

Л. А. Андрющенко, к.т.н., н.с. (ORCID 0000-0001-7866-9896)

В. Г. Борисенко, к.ф.-м.н., доц. каф. (ORCID 0000-0003-1115-8666)

О. М. Кудін, д.т.н., с.н.с., проф. каф. (ORCID 0000-0003-4788-6665)

М. М. Горонескуль, викл. каф. (ORCID 0000-0002-3550-7640)

Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

ІНТУМЕСЦЕНТНІ ВОГНЕЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ У СУЧАСНОМУ БУДІВНИЦТВІ (ОГЛЯД)

Проведено аналіз сучасного стану розробок вогнезахисних інтумесцентних покриттів для будівельних споруд і конструкцій. Розглянуто вплив домішок оксидів і гідроксидів металів, а також наноглин і наноксидів металів на вогнезахисну ефективність інтумесцентних композицій. Показано, що найбільш ефективними є суміші, які містять в своєму складі наночастинки оксиду титану і органічної глини. Наведено рецептури композицій, що дозволяють отримувати покриття з підвищеними вогнезахисними, експлуатаційними та екологічними властивостями. Проаналізовано розвиток уявлень про механізм перетворення інтумесцентних систем в умовах високих температур. Показано, що на перебіг процесів утворення сталого коксового шару позитивно впливають домішки наноксидів TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , а також наночастинки мінералу (глини) монтморилоніту. У якості перспективних домішок для інтумесцентних систем визначено монтморилоніт, модифікований катіонами четвертинних амонієвих солей. Подвійний характер впливу цих сполук (як ефективних згущувачів та антипіренів) дозволяє регулювати в'язкість композиції, а також покращує вогнезахисну ефективність покриттів. Зазначено, що перспективним напрямком створення екологічних покриттів є застосування органомодифікованих наноглин. Показано, що заміна хлорпарафіну на наноглину в інтумесцентному складі поліфосфат амонію / пентаеритрит / меламін / полімер майже в 2 рази зменшує сумарний індекс небезпеки. За літературними даними оптимальною нанодомішкою для інтумесцентних органорозчинних систем визначено монтморилоніт, модифікований катіонами четвертинних амонієвих солей. Відзначено, що вітчизняні органічні глини не відрізняються за своїм складом і будовою від комерційних зразків зарубіжного виробництва та можуть бути використані у якості модифікаторів та антипіренів.

Ключові слова: вогнезахисна ефективність, інтумесцентні покриття, наноглина, наноксиди металів, індекс небезпеки

1. Вступ

Вогнезахист будівель і споруд полягає в підвищенні несучої здатності будівельних конструкцій шляхом застосування спеціальних вогнезахисних покриттів, які уповільнюють досягнення критичних станів конструкцій в умовах пожежі. Вогнезахисній обробці піддаються всі види конструкцій незалежно від матеріалу з якого вони виготовлені (сталеві, залізобетонні, пластикові, дерев'яні, скляні та ін.), форми, умов та термінів [1, 2].

Серед великого різноманіття вогнезахисних покриттів одними з найбільш поширених, які використовуються в світовій практиці вогнезахисту більше трьох десятиліть є інтумесцентні (такі, що спучуються) покриття. Інтумесцентні вогнезахисні покриття (ІВП) – це клас матеріалів, які під дією високих температур утворюють пористий пінококс, об'єм якого в багато разів (20-80) перевершує початковий об'єм покриття і має низьку теплопровідність, захищає поверхню від впливу як високих температур (теплого випромінювання), так і безпосередньо від відкритого полум'я. Основні фізико-хімічні процеси, що відбуваються при дії високих температур на ІВП, протікають з великим ендотермічним ефектом, а гази, що утворюються, такі як аміак, вуглекислий газ та пара води, проходячи через нагріті шари, охолоджують пінококс, відводячи значну частину теплової енергії. Це дозволяє збільшити час можливої евакуації людей та час, який може бути витрачено на гасіння пожежі, а отже, для порятунку будівельних конструкцій від руйнування [3, 4].

Донедавна найбільш поширено використовувались інтумесцентні покриття до складу яких входить поліфосфат амонію (ПФА), пентаеритрит (ПЕ), меламін (МА) та полімер. Основними недоліками ІВП традиційного складу ПФА/ПЕ/МА/полімер є висока токсичність продуктів горіння за рахунок присутності галогеновмісних компонентів (зокрема хлорпарафінів) та низькі експлуатаційні властивості. ІВП є багатокомпонентними системами, тому під час експлуатації неминучими є хімічні перетворення, вимивання, вивітрювання і, як наслідок, зменшення вогнезахисту [4].

Введення обмежень на використання галогеновмісних матеріалів [5], та прийняття в Україні ряду законів, спрямованих на охорону навколишнього середовища, призвели до необхідності удосконалення існуючих та розробки і дослідження нових інтумесцентних систем, які б забезпечили екологічну безпеку при виробництві і експлуатації захисних покриттів з мінімізацією токсичного впливу на людину продуктів горіння. Тому, останнім часом в Україні підвищилась зацікавленість до результатів наукових розробок в області створення ІВП, які забезпечують вогнезахисну ефективність і мінімізують екологічні ризики для людини та навколишнього середовища.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Рецептури ефективних вогнезахисних складів, що базуються на фундаментальних дослідженнях реакційної здатності та механізмів хімічних перетворень складових, наведено в [6–8]. Проте удосконалення існуючих на сьогоднішній день традиційних рецептур потребує більш глибокого вивчення впливу хімічної природи компонентів інтумесцентних систем на їх вогнезахисну ефективність. У [9–16] розглянуто вплив домішок оксидів і гідроксидів металів, наноглин і наноксидів металів на вогнезахисну ефективність інтумесцентних композицій. Продемонстрована можливість зниження рівня утворення токсичних продуктів термолізу шляхом застосування наноструктурних антипіренів на основі оксидів, гідрооксидів перехідних металів та наноглин. Серед зазначених речовин є синергісти сповільнювачів горіння, каталізатори процесів коксування та речовини, що змінюють фізичні закономірності процесів горіння полімерних матеріалів [7]. Проте, інформація щодо застосування виявленого синергізму для розробки вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу є обмеженою, а іноді, і суперечливою. З одного боку, органоглини приймають участь у процесах карбонізації з утворенням коксового шару підвищеної міцності та термостабільності [15, 17], а з іншого, створюють бар'єрні перешкоди для міграції вихідних газів та негативно впливають на коефіцієнт спучення [4]. Автори досліджень [18, 19] вважають ефективними в інтумесцентних системах домішки монтморилоніту (ММТ), модифікованого четвертинними амонієвими солями. В роботах [18, 19] відзначено, що ММТ, вилучений з бентонітової глини Дашуківського родовища (Україна), може бути сировиною для наноглин. Ця обставина зумовлює потребу в порівнянні характеристик синтезованих глин в Україні із комерційними зразками зарубіжного виробництва. Слід також відзначити, що дослідження їх реологічних якостей є обмеженими. В зв'язку з цим виникає необхідність визначення впливу структури органомодифікованих наноглин на динамічну в'язкість та статичну межу текучості інтумесцентних композицій і коефіцієнт спучення ІВП.

Отже, проблема пошуку і розробки рецептур ІВП, з додаванням наносполук (оксидів, гідрооксидів перехідних металів та наноглин), які мінімізують екологічні ризики для людини та навколишнього середовища зі збереженням їх вогнезахисної

ефективності є необхідною і своєчасною. Тому, аналітичний огляд патентної та науково-технічної літератури є актуальним для вирішення зазначених проблем.

3. Мета та завдання дослідження

Метою роботи є узагальнення результатів досліджень, спрямованих на розробку нових ІВП для будівництва з удосконаленими параметрами, що відповідають вимогам екологічної безпеки та стандартам ЄС. Для досягнення мети необхідно проаналізувати можливість підвищення вогнезахисних, експлуатаційних та екологічних характеристик ІВП шляхом варіювання складом інтумесцентних систем, а також пошуком нових компонентів. Тому в аналітичному огляді необхідно розкрити наступні питання:

вплив хімічного складу композицій на вогнезахисну ефективність ІВП;
сучасні підходи до розробки ІВП шляхом модифікації інтумесцентних систем наноматеріалами;

залежність екологічних (токсичність, ступень димоутворення, індекс небезпеки) та експлуатаційних (міцність, термін експлуатації) характеристики ІВП від їх складу.

4. Вплив хімічного складу композиції на вогнезахисну ефективність

Відомо, що механізм вогнезахисної дії інтумесцентного покриття залежить, перш за все, від компонентного складу і фізико-хімічної взаємодії між компонентами до і після дії високих температур і полум'я [2]. Аналіз патентної літератури стосовно рецептур вогнезахисних інтумесцентних покриттів, а також рецептур комерційних матеріалів, які виробляються серійно, дозволяє зробити висновок, що найбільш використовуваною є потрійна інтумесцентна система ПФА/ПЕ/МА [20–22]. Основні складові вогнезахисної інтумесцентної системи: кислотний компонент (необхідний для кислотного каталітичного впливу), поліоли (карбонізуючі сполуки) і спінюючий агент газоутворювач (ГУ), які при взаємодії між собою утворюють теплоізолюючий пінококсовий шар [4]. Результати досліджень впливу складових структури інтумесцентної системи на вогнезахисну ефективність наведені в [23]. В якості базової при дослідженні впливу хімічної природи газоутворювача на вогнезахисну ефективність вивчена система ПФА/ПЕ/амінний ГУ при співвідношенні компонентів 3,8: 1,0: 1,0 в інтервалі температур 100...600°C. В якості ГУ вивчені карбамід, меламін, диціандіамід, гуанідин, тіокарбамід, формілітіо-семікарбазід, тіосемікарбазід та фенілетилкарбамід. Встановлені залежності об'ємного коефіцієнту спучування K (см³/г) інтумесцентних систем ПФА/ПЕ/ГУ від температури. Вивчені суміші умовно розділені на дві групи: системи, які характеризуються тривалою стабілізаційною ділянкою при відносній сталості коефіцієнта K в інтервалі температур 300...600°C і системи з екстремальною залежністю K від температури. На погляд авторів, основною причиною відмінності у вогнезахисній ефективності інтумесцентних систем є та обставина, що лінійні діаміни не утворюють з фосфатами стабільних просторово розгалужених фосфамідних сполук, як основи термостійкого теплоізоляційного каркасу (системи I групи: карбамід, тіосемікарбазід, фенілетилкарбамід). В області температур 200...400°C відбувається швидке утворення теплоізолюючого шару з інтенсивним газовиділенням (високі значення K) і таке ж швидке його руйнування. Інша ситуація спостерігається для системи II групи (меламін, диціандіамід, гуанідин, тіокарбамід, формілітіосемікарбазід), процеси спучування яких у складі інтумесцентних систем характеризуються постійністю K протягом досить широкого інтервалу температур. Максимальні значення K отримані при використанні в якості газоут-

ворювача формілітїосемікарбазїду, який є бїфункціональною сполукою і мїстить у своєму складї аміно- і альдегідні групи. Ця речовина може, з одного боку, брати участь в утвореннї фосфамїдного каркасу, а з іншого, бути джерелом для утворення аміноформальдегідних смол [24], які є ефективними компонентами інтумесцентних систем. Порівняння значень об'ємного коефіцієнту K для систем ПФА/ПЕ/ГУ демонструє зменшення значення K в ряду: формілітїосемікарбазїд > диціандїамїд \geq меламін > карбамїд \geq тіокарбамїд. При цьому втрати маси зразків є мїнімальними (у випадку використання в системї ПФА/ПЕ/ГУ мелаїну) і максимальними (у разї карбамїду внаслідок термічного розпаду карбамїду ранїше реагування інших реагентів, які забезпечують процес спучення).

Дослідження вогнезахисної ефективностї сумїші поліол /донор фосфорної кислоти проводились у температурному інтервалї 100...400°C. Авторами [23] встановлено, що серед використаних поліолів найбільш термічно стабільним є пентаеритрит (температура деструкції становить 250°C). Саме ця властивість у сукупностї зі значним вмістом гідроксильних груп визначає високий показник K з усіма донорами фосфорної кислоти за винятком карбамїдфосфату, що обумовлено термолїзом кислотного компоненту при більш низькій температурї. На основї порівняльного аналізу впливу складу інтумесцентної сумїші (поліол/фосфат/газоутворювач) на вогнезахисну ефективність, проведеного авторами, виявлено, що властивостї створеного пінококсу залежать від хїмічної природи інгредїєнтів. Встановлено, що компонентами, які сприяють утворенню просторово зшитих структур спїненого шару, є поліфосфат амонїю, пентаеритрит і поліфункціональні газоутворювачі.

В якостї плївкоутворювачів для нових технологїчних рїшень використовуються практично всі відомї полімерні та неорганїчні зв'язуючі: поліметилсилоксановї і поліметилфенїлсилоксановї смоли, рїдкі силоксановї каучуки, поліуретановї смоли на основї простих полієфірів та дифенїлметандїзо-ціанатів або толуїлендїзоціаната; акрилові співполїмери (наприлад, співполїмери бутїлметакрилату або метїлметакрилату з метакриловою кислотою і дивїнілом); акрилові дисперсії (наприклад, на основї стиролакрилового співполїмеру); рїзні епоксидні смоли, зокрема, модифїкованї та водні [25–27].

У порівнянні з іншими полімерами, композиції на основї силїконових каучуків, завдяки унікальному комплексу властивостей [28–30], показують деякі відмінностї в умовах пожежї, наприклад, низьку швидкість горіння без утворення палаючих крапель та низький рївень токсичних викидів [31]. Аналіз літературних джерел стосовно рецептур ІВП, що розробляються в Українї, приводить до висновку, що водорозчинні фарби на основї співполїмеру етиленвінілацетату (ЕВА) та співполїмеру стиролакрилату (СА) використовуються частїше інших.

Складаючи рецептури композицій необхідно ретельно добирати також інші інгредїєнти, зокрема, пїгменти та наповнювачі. Наповнювачами у більшостї випадків є мікроластонїт, каолін, мікрослюди, баритовї наповнювачі, керамічні та скляні мікросфери діаметром 20-150 мкм, оксиди металів. При цьому на вогнезахисні і експлуатаційні властивостї істотно впливає хїмічна природа наповнювача, розмір і форма частинок. Останніми роками застосовуються рїзні дрібнодисперсні домїшки [32]: наноглини, наносилїкати, нанорутил, полієдральні олігомерні силсесквіоксани, вуглецевї каркасні структури (ВКС). Наповнювачі у вогнезахисних композиціях можуть виконувати три рїзні функції: зародків утворення парогазової дисперсної фазї (пїни), газоутворюючого агенту та елементу жорсткого каркасу.

Вплив рїзних силїкатних наповнювачів (азбесту, вермикулїту і воласто-ніту) на вогнезахисні властивостї ІВП на основї кремнійорганїчного лаку розглянутї в [26].

Інтумесцентна система складалась з трьох традиційних компонентів: кислотного каталізатора (ПФА), поліола (ПЕ), піноутворювача (МА) у співвідношенні 3: 1: 1. Для визначення вогнезахисної ефективності, покриття піддавалось дії одновимірного теплового потоку відповідно до стандартної кривої пожежі. Узагальнюючи результати випробувань, автори дійшли до висновку, що кращим складом є композиція на основі кремній-органічного лаку з воластонітом. Під впливом високих температур в процесі усадки спученого шару покриття, голчасті волокна воластоніту, сплавляються з упорядкованою структурою коксу та створюють термостійкий бар'єр, що підвищує вогнестійкість композиції.

Серед оксидів металів найбільш ефективним є діоксид титану. Роль TiO_2 в термічному синтезі пінококсу розглянута в [33] за допомогою комплексного термічного аналізу. Автори дійшли висновку, що діоксид титану функціонує в інтумесцентній системі як каталітично активний агент, який надає розвинену поверхню для зниження енергії активації морфологічної перебудови пентаеритриту з наступним перетворенням в альдегіди, які в свою чергу реагують з меламіном, утворюючи каркасну полімерно-олігомерну смолу, яка спінюється і твердіє в результаті розкладу ПФА.

Результати дослідження впливу оксидів і гідроксидів металів на вогнезахисну ефективність інтумесцентних композицій розглянуто в [9, 23]. В роботах представлено залежності коефіцієнту K композицій ПФА/ПЕ/МА з домішками оксидів і гідроксидів металів від температури. Встановлено, що основні процеси, які є відповідальними за вогнезахисні властивості покриття, починаються при досягненні температури $300^\circ C$ і перебігають здебільшого в інтервалі $350...550^\circ C$ незалежно від природи додаткової антипіренової домішки. При цьому інтенсивність спучування для систем з домішками оксидів знижується в ряду: $TiO_2 > Fe_2O_3 > ZnO > CuO > Al_2O_3 > MgO > CaO$, а з домішками гідроксидів в ряду: $Mg(OH)_2 > Al(OH)_3 > Ca(OH)_2$. Гідроксиди металів ($Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$) знижують спучення меншою мірою [9], ніж оксидні аналоги (Al_2O_3 , MgO , CaO).

Зазначимо, що введення оксидів і гідроксидів металів в інтумесцентну композицію може призводити як до позитивного, так і до негативного впливу на вогнезахисну ефективність системи [7]. Сполуки металів можуть блокувати "активні" центри, які відповідають за перебіг деструктивного процесу і це блокування може здійснюватись за рахунок заміни реакційно здатних груп, що легко утворюються при тепловій дії, на термостабільні фрагменти з високими значеннями енергії зв'язку. У деяких випадках оксиди металів можуть бути інгібіторами реакцій, які призводять до утворення коксового шару. На погляд авторів [7], найбільший внесок у зростання термічної стійкості системи в температурному діапазоні $500...600^\circ C$ можуть приносити реакції, пов'язані з входженням атомів металів у структуру коксового залишку. Позитивна дія домішок досліджуваних антипіренів [7] в композиції ПАФ/ПЕ/МА/ЕВА проявляється і в збільшенні маси коксового залишку у всьому інтервалі досліджуваних температур. Під дією високих температур втрата маси зразків в присутності високодисперсних форм оксидів металів зменшується на 5-15% порівняно з відповідними величинами для базового складу, що є свідченням підвищення міцності ізолюючого шару, а отже, і зниження горючості розглянутої композиції.

Таким чином, дані цього параграфу свідчать, що найбільш ефективними є суміші типу ПФА/ПЕ/МА, які містять в своєму складі оксид титану.

5. Модифікація інтумесцентних систем наноматеріалами

Основна особливість наноматеріалів полягає у вирішальній ролі поверхні, а не об'єму. Зменшення розміру частинок призводить до зростання поверхневої і

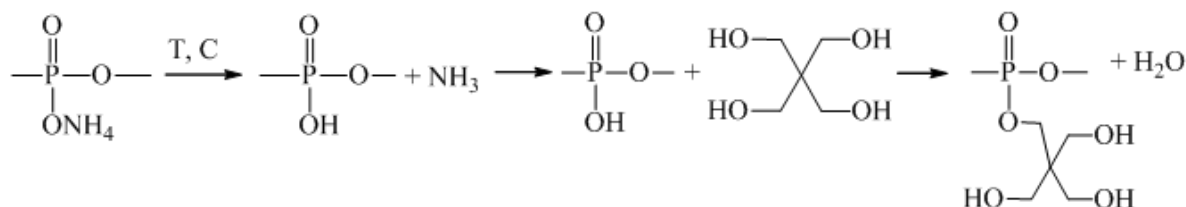
хімічної активності, теплоємності і теплопровідності. Головною особливістю властивостей наночастинок є висока реакційна здатність, яка обумовлена підвищеною схильністю до іонного і атомарного обміну, адсорбції, що призводить до утворення поверхневих зв'язків.

Переваги у властивостях нанокомпозитних матеріалів, в порівнянні з наповненим полімером, вперше були вивчені в дослідницькому центрі промислового концерну Toyota (Toyota Research Centre) в Японії [34]. Авторами відзначено, що одним з головних параметрів пожежної небезпеки і горючості матеріалу є швидкість виділення теплоти. Експериментальні дані, отримані методом Конкалориметрії, показали, що швидкість тепловиділення у разі нанокомпозитів є повільнішою, що, в свою чергу, знижує термічну деструкцію полімеру. Встановлено, що під час горіння на поверхні нанокомпозиту спочатку починає формуватися карбонізований шар, який впливає на процеси тепло- і масопереносу по поверхні, перешкоджаючи поширенню фронту горіння

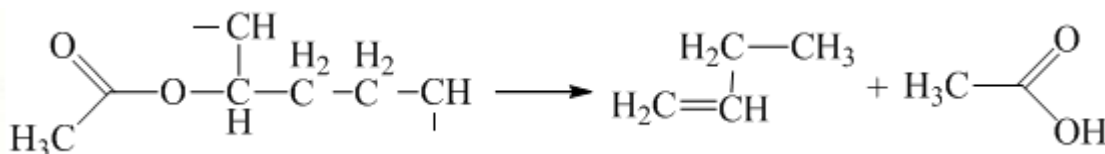
Однією з сучасних технологій підвищення вогнестійкості полімерних інтумесцентних покриттів зі зниженим утворенням токсичних продуктів термолізу, є застосування наноструктурних антипіренів, наприклад, наноксидів [13–16, 20] або наноглин [18–20, 34, 35]. Вплив нанорозмірних оксидів TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , а також наноглини монтморилоніту та ММТ, модифікованого цетилтриметиламоній-катионом (ЦТА-ММТ) на вогнезахисну ефективність інтумесцентних композицій розглянуто в [23]. Показано, що введення домішок наноглин і наноксидів в інтумесцентну систему ПФА/ПЕ/МА впливає на коефіцієнт K і втрату маси зразків, а характер впливу є однаковим. Системи з домішками наносполук характеризуються тривалішою стабілізаційною ділянкою при відносній сталості коефіцієнта K в інтервалі температур $300...600^\circ C$, порівняно з немодифікованою композицією. Найбільш ефективними у збереженні маси інтумесцентного складу при дії високих температур є нанорозмірний оксид титану та ЦТА-ММТ. З цього випливає, що основна функція наносполук у складі композиції ПФА/ПЕ/МА, полягає в утворенні термостійкого коксового шару, що є термічно стабільним вище $500^\circ C$. Додавання наносполук в інтумесцентні композиції позитивно впливає на характер спучування і величину K , а також значно уповільнює швидкість втрати маси. Слід зазначити, що незважаючи на позитивний вплив наноксидів на вогнезахисні властивості покриття, застосування є економічно недоцільним через високу ціну.

Застосування органомодифікованих наноглин дозволяє вирішувати цілий комплекс проблем: зменшення вражаючих факторів на людину та довкілля при окислювальній термодеструкції покриття в умовах пожежі за рахунок відсутності галогеновмісних антипіренів та зниження димоутворення в присутності наноглин; підвищення міцності покриття та терміну експлуатації завдяки наноструктурній організації шаруватих силікатів, що обумовлюють бар'єрні та захисні властивості; надійне забезпечення нормованої межі вогнестійкості несучих та огорожувальних конструкцій згідно національних стандартів [4, 14].

За підсумками робіт [19, 35–38] в якості оптимальних нанодомішок для інтумесцентних органорозчинних композицій було визначено монтморилоніт, модифікований катіонами четвертинних амонієвих солей. Механізм дії вогнезахисної інтумесцентної системи традиційного складу ПФА/ПЕ/МА/ЕВА при температурах 250 і $400^\circ C$ з урахуванням впливу наноглин було розглянуто в [35]. Встановлено, що основними напрямками позитивної дії ЦТА-ММТ є: каталіз процесів деструкції ПФА і, як наслідок, більш рання конденсація ПФА і ПЕ із збереженням полімерної структури ПФА і утворенням коксового шару підвищеної термостійкості



інгібування термічної деструкції співполімеру ЕВА, що зменшує присутність в інтумесцентному шарі горючих продуктів розкладу ЕВА (насичені і ненасичені вуглеводні, радикальні частинки)



Методики отримання органомодифікованих монтморилонітів (органоглин) з бентонітової глини (ПБА-18) Дашуківського родовища (Україна) розроблені і наведені у [37]. Проведена порівняльна характеристика синтезованих органоглин ЦТА-ММТ з комерційним аналогом – Organoclay-801D виробництва китайської фірми «Zhejiang». З даних скануючої електронної мікроскопії випливає, що завдяки процедурі органомодифікації ММТ відбувається зменшення розміру частинок природного наносилікату в 3-4 рази. Отримані з глини Дашуківського родовища органомодифіковані продукти ЦТА-ММТ, а також таловий біс-гідроксіетилметиламоній-монтморилоніт (ТГЕМ-ММТ) з більшою вірогідністю, ніж комерційний продукт Organoclay-801D, можуть бути віднесені до наносполук. Визначений елементний склад наноглин свідчить про незначну відмінність вмісту основних елементів, що, вірогідно, пов'язано з різницею складу вихідних природних силікатів, які були застосовані для одержання органоглин. В результаті проведених досліджень продемонстрована можливість інтеркаляції четвертинних амонієвих катіонів у ММТ вітчизняного походження. Встановлено, що монтморилоніти, які мають у своїй структурі четвертинні амонієві катіони, значно підвищують динамічну в'язкість та статичну межу текучості інтумесцентних фарб, запобігають седиментації компонентів. Утворюється стала структурована система, що має технологічні переваги при нанесенні та експлуатації вогнезахисного покриття. Характеристики динамічної в'язкості і статичної межі текучості інтумесцентних фарб з додаванням модифікованих ММТ та значення їх коефіцієнтів спучування, наведені в табл. 1.

Табл. 1. Значення динамічної в'язкості (η), статичної межі текучості (σ) та коефіцієнту спучування інтумесцентних вогнезахисних фарб [37]

№	Органоглина	Кількість органоглини мас. %	η , Па·с	σ , г/100 см ²	K, см ³ /г	Залишок коксового шару при 340°C, мас. %
1	ПБА-18	1	8	7,0	54	71
		5	13	12,0	11	74
2	ММТ	1	10	9,2	52	72
		5	18	15,9	14	78
3	ЦТА-ММТ	1	15	12,3	50	75
		3	25	20,9	12	79
4	ТГЕМ-ММТ	1	22	17,6	59	74
		3	32	25,6	20	79
5	Organoclay 801D	18	18	15,3	52	75
		3	30	23,8	16	78
6	–	–	7	6,9	64	54

З даних табл. 1 видно, що домішки наноглин у кількості 1% майже не впливають на динамічну в'язкість фарби, помітні зміни в'язкості спостерігаються при вмісті органоглини більше 3%. Інша ситуація виникає при домішках органомодифікованих наноглин (ЦТА-ММТ, ТГЕМ-ММТ, Organoclay-801D), в цьому випадку збільшення в'язкості досягає 3-4 разів. Органомодифіковані глини є більш продуктивними загущувачами, ніж бентонітова глина та ММТ, а ТГЕМ-ММТ збільшує в'язкість фарби в більшій мірі ніж ЦТА-ММТ. При цьому загальною закономірністю є зниження коефіцієнту спучування інтумесцентного покриття, яке набуває критичних значень (майже у 4-5 разів) при збільшенні вмісту наноглини до 5 %. Збільшення маси коксового шару систем з органоглинами можна пояснити, на погляд авторів, тим, що при ексfolіації шаруватого силікату утворюється велика кількість анізотропних наночастинок, які є підсилюючими елементами в матриці полімеру.

У [37, 38] наведено результати досліджень впливу синтезованих органоглин – ЦТА-ММТ та ТГЕМ-ММТ на в'язкість вогнезахисної фарби інтумесцентного типу, а також фізико-хімічні закономірності формування коксового шару в умовах високих температур. Для проведення досліджень була використана глина ПБА-18 Дашуківської ділянки Черкаського родовища, з якої було вилучено ММТ. Для отримання ММТ, модифікованого катіонами цетилтриметиламонія і талового біс-гідроксіетилметиламону, застосовувався Na-ММТ шляхом заміщення катіонів Na^+ на катіони амонієвих сполук. В результаті проведених досліджень продемонстрована можливість інтеркаляції четвертинних амонієвих катіонів у монтморилоніт вітчизняного походження. Формування структурованого вогнезахисного покриття з максимально рівномірним розподіленням учасників цільових хімічних процесів, що відбуваються в умовах пожежі та є відповідальними за побудову продуктивного теплоізолюючого каркасу, залежить перш за все від динамічної в'язкості та статичної межі текучості вихідної фарби.

Таким чином, з проведених досліджень слід зазначити такі основні висновки: 1) додавання наноглин в інтумесцентну систему збільшує динамічну в'язкість фарби; 2) коефіцієнт спучення у присутності наноглин залежить від показника динамічної в'язкості фарби і має тенденцію до зменшення для композицій з більшою в'язкістю: спучення системи зменшується на 30-50% в порівнянні з системою без наноглини; 3) залишок коксового шару систем з наноглинами збільшується у середньому на 20-30%; 4) на початкових стадіях термолізу наноглини інгібують процеси розкладу компонентів системи, уповільнюють газоутворення, а також формують більш міцний коксовий шар.

Отже, розглянуті результати свідчать про створення сталої структурованої інтумесцентної системи з синтезованими наноглинами, яка характеризується покращеними реологічними властивостями фарби та перешкоджає седиментації компонентів у процесі формування покриття при висиханні на конструкції.

6. Екологічні та експлуатаційні властивості ІВП

Загалом, ІВП характеризуються невисокою водостійкістю. Більшою мірою це відноситься до покриттів на основі водних дисперсій полімерів. Наприклад, за даними [39], ІВП на основі вогнезахисних композицій Ендотерм 400202 і 170205, що мають в своєму складі ПФА, але відрізняються за природою плівкоутворювача (органорозчинний полімер в першому випадку і водна дисперсія полімера в другому), мають водопоглинання 6,0 та 43,8 % відповідно. Під дією опадів і високої вологості повітря відбувається поступове вимивання і розпад окремих елементів покриття з виділенням аміаку, що призводить до втрати вогнезахисних влас-

тивостей матеріалів. Окрім того, потрапляння вологи з поверхні в місце контакту з підкладкою, може призвести до розвитку корозії матеріалів, що захищаються.

Вдалим вирішенням проблеми горючості полімерних матеріалів є оптимізація інтумесцентної системи домішками наночастинок оксидів перехідних металів і наноглин [23], які підвищують антикорозійні властивості полімерних покриттів, покращують механічні характеристики, а також зменшують ступінь димоутворення.

В роботі [40] розглянуто вплив домішок ЦТА-ММТ та наночасток TiO_2 на довговічність інтумесцентного покриття для металевих будівельних конструкцій. Для визначення термінів експлуатації вогнезахисних покриттів було використано європейський стандарт ETAG 018-2 [41]. Виготовлені інтумесцентні фарби типової рецептури. За базову було взято водну композицію ІС-0 (ПФА/ПЕ/МА/ЕВА) із співвідношенням компонентів 2,0:1,0:1,0:1,5. Кожен цикл штучного старіння реалізовувався послідовно: 4 години за температури $23\pm 3^\circ C$ і відносній вологості $80\pm 5\%$; 16 годин за температури $40\pm 3^\circ C$ і відносній вологості $50\pm 5\%$; 4 години за температури $5\pm 3^\circ C$ і відносній вологості $50\pm 5\%$. Цикл повторювався відповідну кількість разів без переривів. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Табл. 2. Вогнестійкість пластин з інтумесцентними покриттями після штучного старіння [40]

№	Зразок	Склад зразка, мас. %			Термін експлуатації	Межа вогнестійкості R, хв.			
		ІС	TiO_2	Домішка		0	11 циклів	21 цикл	32, цикли
1	ІС-0	100	-	-	-	36	29	23	17
2	ІС-1	92	8	-	12 років	44	45	40	38
3	ІС-2	92	6	ЦТА-ММТ, 2%	15 років	50	48	47	46
4	ІС-3	92	6	TiO_2 , 2%	15 років	54	54	52	50

Примітка. ІС – інтумесцентна система фарби; термін експлуатації визначався шляхом прискореного старіння за методикою [40]

Як видно з даних табл. 2, термін експлуатації інтумесцентних покриттів з домішками наноксиду титану та ЦТА-ММТ становить 15 років. Це на 3 роки перевищує термін експлуатації покриттів без домішок наноречовин. При цьому більш ефективним для вогнезахисту є покриття, що містить ЦТА-ММТ.

Проблема покращення екологічної ситуації при виробництві та експлуатації вогнезахисних покриттів має дві складові:

екологічна безпека при виготовленні, нанесенні та утилізації;

ліквідація негативних екологічних наслідків, пов'язаних з накопиченням і поширенням шкідливих речовин, що утворюються при пожежі.

В роботі [42] розглянуто екологічний аспект використання інтумесцентних покриттів і наведено розрахунок ендо- і екзотоксичності компонентів та продуктів термолізу, проаналізовано вплив добавок наноглини на ці показники. Для розрахунку токсичності інтумесцентних покриттів та продуктів їх термолізу в присутності або відсутності наноглин було використано доступні бази фізико-хімічних даних PubChem [43]. Обчислювався індекс токсичності (K_i) кожного хімічного інгредієнта, що входить до складу суміші за формулою

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})_i}{(S + 0.1F + C_B)_i}, \quad (1)$$

де $\lg(LD_{50})_i$ – логарифм середньої смертельної дози хімічного інгредієнта при попаданні в шлунок; S – коефіцієнт, що відображає розчинність хімічного інгредієнта

нта у воді; F – коефіцієнт леткості хімічного інгредієнта з бази даних PubChem; C_b – кількість інгредієнта в загальній масі зразка. Детально методика розрахунку викладена в [42].

Сумарний індекс небезпеки визначався за рівнянням

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad n \leq 3, \quad (2)$$

де n – кількість обраних інгредієнтів (2 або 3), K_{Σ} розраховувався за допомогою двох або трьох обраних індексів токсичності. Виходячи з сумарного індексу небезпеки визначався клас небезпеки суміші за допомогою табл. 3.

Табл. 3. Класифікація небезпеки сумішей [44]

Клас небезпеки суміші	Ступінь небезпеки суміші для навколишнього середовища K_{Σ}
I	Менше 1,3
II	Від 1,3 до 3,3
III	Від 3,4 до 10
IV	Від 10 і більше

Результати дослідження фізико-хімічних та токсикологічних характеристик інгредієнтів інтумесцентної фарби на основі води наведені в табл. 4, а на основі органічного розчинника – в табл. 5.

Табл. 4. Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів інтумесцентної фарби на основі водного розчинника [42, 45]

Інгредієнт	Маса, г/г	Тиск насиченого пару, мм рт. ст.	Розчинність у воді, г/100 г	LD50, мг/кг Rat Oral	Клас небезпеки	K_i
Вода	0,180					
Поліфосфатт амонію	0,260	0	0,24		III	
Меламін	0,080	$3,59 \cdot 10^{-10}$	0,323	1424,00	IV	37,9
Пентаеритрит	0,080	$2,53 \cdot 10^{-8}$	0,00723	11780,0	III	50,8
Кополімер ЕВА	0,255	0	0,052	114,1	III	8,1
Діоксид титану	0,115				IV	
Інші домішки	0,030					

Табл. 5. Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів інтумесцентної фарби на основі органічного розчинника [42, 45]

Інгредієнт	Маса, г/г	Тиск насиченого пару, мм рт. ст.	Розчинність у воді, г/100 г	LD50, мг/кг Rat Oral (<i>in silico</i>)	Клас небезпеки	K_i
Толуол	0,283	28,4	0,0526	2531,00	III	11,8
Поліфосфатт амонію	0,255	0	0,24	-	III	-
Меламін	0,110	$3,59 \cdot 10^{-10}$	0,323	1424,00	IV	27,9
Пентаеритрит	0,110	$2,53 \cdot 10^{-8}$	0,00723	11780,0	III	37,0
Співполімер СА	0,105	0	0,13	-	IV	-
Діоксид титану	0,095	-	-	-	IV	-
Органоглина TEM-ММТ	0,010	0	$14,26 \cdot 10^{-5}$	1169,00	IV	306,8

Авторами визначено сумарний індекс небезпеки водної та органорозчинної інтумесцентних фарб та доведено, що фарби обох типів відносяться до IV класу небезпеки. Встановлено, що заміна хлорпарафіну на наноглину в інтумесцентному складі ПФА/ПЕ/МА/полімер майже в 2 рази зменшує сумарний індекс небезпеки [46].

В роботах [46-48] для покращення експлуатаційних характеристик інтумесцентних покриттів запропоновано в якості нанорозмірних добавок використовувати різновиди вуглецевих каркасних структур (ВКС) – вуглецеві нанотрубки, фулерени, залізовмісні ендофулерени та ін., які підвищують стійкість матеріалів до механічного і фізичного впливу. Оскільки виробництво вуглецевих структур є дорогим, автори [48] пропонують замінити їх на більш дешеві нанодобавки: сажу, графени, інтеркальований і терморозширений графіт.

Для обробки вогнестійких конструкцій промислових і будівельних об'єктів, зокрема на АЕС і ТЕС, перспективним напрямком підвищення довговічності ІВП є використання кремнійорганічних матеріалів [49]. Силоксани мають термічну стабільність та невеликий поверхневий натяг, тому в результаті обробки поверхні полісилоксановим розчином покращуються волого- та брудовідштовхувальні властивості [50]. В якості полімерної основи в [49] використовують силоксановий каучук типу 6712 Silop E12, кремнійорганічні каучуки типу СКТН марок А і Г та їх суміші в різних співвідношеннях. Замість пентаеритриту технічного використовується мікронізований з розміром частинок близько 100 мкм і апретований розчином γ -амінопропілтриметоксисилану в етиловому спирті пентаеритрит. Замість ПФА (амонійної солі поліфосфорної кислоти) використовують, наприклад, поліфосфат амонію типу Exflam APP221. Термін служби таких покриттів складає більш ніж 40 років.

7. Висновки

Проаналізовано розвиток уявлень про механізм перетворення інтумесцентних систем в умовах високих температур. Показано, що на перебіг процесів утворення сталого коксового шару позитивний вплив оказують домішки наноксидів TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , а також наноглини модифікованого монтморилоніту. У якості перспективних домішок для інтумесцентних систем визначено монтморилоніт, модифікований катіонами четвертинних амонієвих солей, що містять алкільні ланцюги жирного ряду. Подвійний характер цих сполук (як ефективних загущувачів та антипіренів) покращує вогнезахисну ефективність покриттів. Акцентовано увагу на тому факті, що коефіцієнт случення покриття з додаванням органоглин залежить від показника динамічної в'язкості фарби та має тенденцію до зменшення для композицій з більшою в'язкістю. Показано, що динамічну в'язкість та статичну межу текучості вогнезахисних фарб значно підвищують добавки монтморилонітів, модифікованих четвертинними амонієвими катіонами, що також перешкоджає седиментації компонентів у процесі формування покриття. Термоліз таких композицій приводить до побудови ізолюючого каркасу, що супроводжується ростом температури початку деструкції вогнезахисної композиції, збільшенням міцності утвореного коксового шару.

Визначено, що термін експлуатації інтумесцентних покриттів з домішками наноксиду титану та ЦТА-ММТ становить 15 років, що на 3 роки перевищує термін експлуатації покриттів без домішок наноречовин. При цьому більш ефективним для вогнезахисту є покриття, що містять нанодомішки монтморилоніту, модифікованого цетилтриметиламоній-катіоном. Показано, що вітчизняні органоглини не відрізняються за своїм складом і будовою від комерційних зразків зарубіжного виробництва та можуть бути використаними у якості модифікаторів та антипіренів.

Відзначено, що заради покращення міцності покриттів найбільш перспективними наповнювачами захисних композицій є вуглецеві каркасні структури. Окремі різновиди таких структур (тубулени, фулерени) характеризуються високою мірою анізотропії і міцністю, що перевершує показники інших видів дисперсних і волокнистих наповнювачів.

З екологічної точки зору модифікація інтумесцентної системи домішками наноксидів перехідних металів і наноглин вважається вдалим вирішенням проблеми не тільки завдяки зменшенню горючості, підвищенню антикорозійних і механічних характеристик покриттів, а також завдяки зменшенню ступеня димотворення і токсичності продуктів деструкції. Показано, що заміна хлорпарафіну на наноглину в композиції ПФА/ПЕ/МА/полімер майже в 2 рази зменшує сумарний індекс небезпеки.

Література

1. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review // *Journal of Fire Sciences*. 2016. Vol. 34. 2. P. 120–163. doi: 10.1177/0734904115626720

2. Андронов В. А., Данченко Ю. М., Бухман О. М. Подходы к определению сроков службы огнезащитных полимерных покрытий // *Проблемы пожарной безопасности*. Х.: НУГЗУ. 2012. № 31. С. 10–18.

3. Ravindra G. P., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress // *J. Coat Technol Res*. 2016. № 8. P. 1–20. doi: 10.1007/s11998-016-9815-3

4. Ненахов С. А., Пименова В. П. Физикохимия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. Т. 19. № 8. С. 11–58.

5. Регламент (ЄС) № 305/2011 Європейського парламенту і ради від 9 березня 2011 року, що встановлює гармонізовані умови для розміщення на ринку будівельних виробів та скасовує Директиву Ради 9/106/ ЄС. Електронний ресурс, Official Journal of the European Union. URL: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:088:0005:0043:EN:PDF>

6. Hull T. R., Baljinder K. K. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms // *Retardancy of Polymers: New Strategies and study of ellipse packing in the high-dimensionality problems*. Cambridge: Thomas Graham House. 2009. 454 p.

7. Le Bras M., Wilkie Ch. A., Bourbigot S., Duquesne S., Jama Ch. Fire Retardancy of Polymers // *New Applications of Mineral Filler*. Cambridge: Thomas Graham House. 2005. 664 p.

8. Вахитова Л. Н., Таран Н. А., Лапушкин М. П., Дрижд В. Л., Лахтаренко Н. В., Попов А.Ф. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония–пентаэритрит-амин // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2012. Т. 48. № 3. С. 163–167.

9. Таран Н. А. Влияние оксидов и гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность интумесцентной полимерной композиции // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія Хімія і технологія*. 2013. № 2(21). С. 102–108.

10. Laachachi A., Ferriol M., Cochez M., Ruch D, Lopez-Cuesta J.-M. The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)–TiO₂ nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93. P. 1131–1137.

11. Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez-Cuesta J.-M. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate) // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 89. P. 344–352.

12. Richard T., Kandola K. A. Retardancy of Polymers: New Strategies and study of ellipse packing in the high-dimensionality problems. Cambridge: Thomas Graham House. 2009. 454 p.

13. Aziz H., Ahmad F., Ziaul-Mustafa M. Effect of Titanium Oxide on Fire Retardant // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 935. P. 224–228.

14. Kiliaris P., Papaspyrides C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35. Issue 7. P. 902–958.

15. Duquesne S., Bachelet P., Bellayer S., Bourbigot S., Mertens W. Influence of inorganic fillers on the fire protection of intumescent coatings // *Journal of Fire Sciences*. 2013. Vol. 31. Issue 3. P. 258–275.

16. Hammad A., Faiz A. Effects from nano-titanium oxide on the thermal resistance of an intumescent fire retardant coating for structural applications // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 101. P. 431–439.

17. Rath S., Dahiya B. Polyamide 66/nanoclay composites: Synthesis, thermal and flammability properties // *Advanced Materials Letters*. 2012. Vol. 3. Issue 5. P. 381–387.

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

19. 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.

20. Теплоізоляційна, антикорозійна та вогнезахисна фарба: пат. 46475 UA МПК C09 D 5/00 Україна. № 200906489; заявл. 22.06.2009; опубл. 25.12.2009, Бюл. № 24. 3 с.

21. Flame retardant retroreflective film structure: пат. 1994432 EP, МПК G 02 B 5/122 US: № 20070752814; заявл. 03.09.2007; опубл. 26.11.2008.

22. Flame retardant thermoplastic polyester resin composition: пат. US 7851532B2, МПК C08K 5/357 KR. № 12/476273; заявл. 02.06.2009; опубл. 14.12.2010.

23. Таран Н. А., Вахітова Л. М., Приходько 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.

24. Toldy A., Toth N., Anna P., Marosi G. Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems and their use in an epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91. № 3. P. 585–592.

25. Крашенинникова М. В. Тенденции и перспективы разработки композиций вспучивающихся огнезащитных покрытий для повышения пределов огнестойкости строительных конструкций // *Пожаровзрывобезопасность*. 2008. № 2, 36–39.

26. Калмагабетова А. Ш., Аяпбергенова Б. Е., Дивак Л. А., Тамабаева А. А. Исследование огнезащитных свойств полимерных вспучивающихся покрытий // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 3–4. С. 14–21.

27. Головина Е. В., Беззапонная О. В., Мансуров Т. Х. Влияние агрессивной среды на термостойкость и горючесть интумесцентного состава на основе силиконового связующего // *Техносферная безопасность*. 2017. № 4 (17). С. 44–50.

28. Тарахно Е. В., Андриющенко Л. А., Кудин А. М., Трефилова Л. Н. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования // *Проблемы пожарной безопасности*. Х.: НУГЗУ. 2014. № 36. С. 243–265.

29. Andryushchenko L. A., Grinyov B. V. Organosilicon materials for scintillation detectors of ionizing radiations (review) // *Instruments and Experimental Techniques*. 1998. Vol. 41. № 4. P. 447–463.

30. Тимофеева С. В., Малясова А. С., Хелевина О. Г. Защитные материалы пониженной пожарной опасности. Модифицирование силоксановых покрытий соединениями алюминия // Пожарная безопасность. 2010. Т. 19. № 10. С. 25–29.

31. Andryuschchenko L. A., Kudin A. M., Trefilova L. N. Functional possibilities of organosilicon coatings on the surface of CsI-based // Nuclear Instruments Methods. 2002. Vol. 486. Issues 1–2. P. 40–47.

32. Андриященко Л. А., Кудин А. М., Мунтян В. К., Трефилова Л. Н. Огнезащитные керамообразующие композиции на основе силиконовых каучуков // Проблемы пожарной безопасности. Х.: НУГЗУ. 2016. №. 40. С. 12–21.

33. Устинов А. А., Зыбина О. А., Бабкин О. Э. Исследование влияния диоксида титана различных марок на характер термоллиза интумесцентных огнезащитных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 5. С. 32–35.

34. Акира Уэда, Мухамедгалиев Б. А., Халилова П. Ю. Огнезащитные полимерные нанокомпозиты // Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: синтез, свойства и применение: сб. материалов междунаучно-практич. конф., 5–6 ноября, Ташкент. 2014. С. 69.

35. Таран Н. А., Вахітова Л. М., Дріжд В. Л., Придятько С. П., Білоусова І. О. Вплив наноглини на механізм дії вогнезахисної інтумесцентної системи // Геотехнології і охорона праці у гірничій промисловості: Збірник матеріалів VII регіональної науково-практичної конференції (10 грудня 2015 року) Красноармійськ, Красноармійський індустріальний інститут ДВНЗ «ДонНТУ», 2015. С. 130–131.

36. Hu Y., Wang X., Regulating Li. J. Effect of Exfoliated Clay on Intumescent Char Structure and Flame Retardancy of Polypropylene Composites // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. № 55(20). P. 5892–5901. doi: 10.1021/acs.iecr.6b00480

37. Таран Н. А., Дріжд В. Л., Вахітова Л. М., Придятько С. П., Махноз А. Я. Використання органоглин в технології інтумесцентних вогнезахисних покриттів // Вісті Донецького гірничого інституту. 2016. № 2. С. 145–149.

38. 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.

39. Вахитова Л. Н., Фещенко П. А., Лапушкин М. Л. и др. Комплексное решение проблемы защиты металлоконструкций от воздействия коррозии и огня // Промышленная окраска. 2006. № 6. С. 7–12.

40. Дріжд В. Л., Вахітова Л. М., Таран Н. А. Вплив нанодисперсних речовин на довговічність інтумесцентного покриття // Вісник Національного тех. університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2015. № 1. С. 68–73. doi: doi.org/10.20535/2306-1626.1.2015.52324

41. ETAG 18-2 Fire protective products. Part 2: Reactive coatings for fire protection of steel elements. ed. June 2006. Brussels: EOTA. 2006. 35 p.

42. Бессарабов В. І., Вахітова Л. М. Визначення екологічних характеристик вогнезахисних інтумесцентних покриттів при додаванні наноглин // Вісті Донецького гірничого інституту. 2017. № 1 (40). С. 90–100.

43. Pub Chem. Electronic resource. URL: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

44. Державні санітарні правила та норми ДСанПіН 2.2.7. 029-99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. К.:МОЗ України. 1999. 40 с.

45. ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». Электронный ресурс. URL: <http://ohranatruda.ru/otbiblio/normativ>

46. Завьялов Д. Е., Нечаев К. В., Зыбина О. А., Бабкин О. Э., Мнацаканов С. С. Реакции в огнезащитных вспучивающихся красках в присутствии углеродных нанотел // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 10. С. 34–35.

47. Zybina O., Gravit M., Stein Y. Influence of carbon additives on operational properties of the intumescent coatings for the fire protection of building constructions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2017. Vol. 90(1). P. 012227. doi: 10.1088/1755-1315/90/1/ 012227

48. Ustinov A., Zybina O., Tanklevsky L., Lebedev V., Andreev A. Intumescent coatings with improved properties for high-rise construction // E3S Web of Conferences. 2018. № 33. P. 02039.

49. Огнезащитная композиция холодного отверждения: пат. 2492201 RU. МПК C09D 5/18 (2006.01) C09K 21/00 (2006.01) C09K 21/14 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01) C08K 5/49. № 2012116216/05; заявл.23.04.2012; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 25. 9 с.

50. Соломянский А. Е., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Синькевич Ю. В. // Супергидрофобные покрытия на основе наночастиц диоксида кремния // Доклады Национальной академии науки Беларуси. 2015. Т. 57. № 1. С. 63–67.

L. Andryushchenko, PhD, Researcher

V. Borysenko, PhD, Associate Professor of the Department

O. Kudin, DSc, Senior Researcher, Professor of the Department

M. Goroneskul, Lecturer of the Department

National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

INTUMESCENT FIRE PROTECTIVE COATINGS IN MODERN BUILDING (REVIEW)

An analysis of the current state in development of the fire resistant intumescent coatings for building constructions and structures has been done. The effect of the metal oxides, hydroxides, nanoclays, and metal nanoxides admixtures on the flame-retardant effectiveness of intumescent compositions was considered. It was shown that the most effective were mixtures containing nanoparticles of titanium oxide and organic clays in its composition. The formulas of compositions that allow receiving the coatings with increased fire protection, operational and environmental properties, are presented. The development of ideas about the mechanism of intumescent systems transformation at high temperature was analyzed. It has been shown that the process of formation of a stable coke layer is positively influenced by the admixtures of TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, as well as, mineral (the clay) nanoparticles of montmorillonite. Montmorillonite that is modified with quaternary ammonium cations was identified as a promising admixture for intumescent systems. The double nature of the influence (as an effective thickener and flame retardant) of these compounds allows us to control the composition viscosity and improve the fire protection of coatings. It has been noted that a promising way to create the environmental coatings is the use of organic modified nanoclays. It has been shown that the replacement of chloroparaffin on nanoclay in the intumescent composition of ammonium polyphosphate / pentaerythritol / melamine / polymer almost reduces the total hazard index by a factor of 2. According to the results of a literature review, montmorillonite modified by quaternary ammonium cations was determined as optimal nano-additives for intumescent organic systems. The organic clays mined in Ukraine isn't different by its composition and structure from the commercial samples of foreign production and can be used as the modifiers and flame retardants.

Keywords: flame retardant efficiency, intumescent coatings, nanoclay, nanooxides of metals, safety index

References

1. Mariappan, T. (2016). Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences*, 34, 2, 120–163. doi: 10.1177/0734904115626720

2. Andronov, V. A., Danchenko, I. M., Bukhman, O. M (2012). Approaches to determining the service life of flame retardant coatings. *Problems of fire safety*. Kharkiv: NUGZU, 31, 10–18.

3. Ravindra, G. P., Khanna, A. S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coating Technology Research*, 8, 1-20. doi: 10.1007/s11998-016-9815-3

4. Nenahov, S. A. Pimenova, V. P. (2010). Fiziko-himija vspenivajushhihsja ogne zashhitnyh pokrytij na osnove polifosfata ammonija. Pozharovzryvobezopasnost, 19(8), 11–58.

5. Regalement (EU) № 305/2011 European Parliament and Coincide March 9, 2011, which established harmonics requirements for placing on the market of construction products and repeals the Council Directive 9/106/ EUC. [E- resource]: Official J. European Union <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/do/uri-OJ:L:2011:088:0005:0043:EN:PDF>

6. Hull, T. Richard; Kandola, Baljinder K. (2009). Fire Retardancy of Polymers – New Strategies and Mechanisms. Retardancy of Polymers: New Strategies and tudy of ellipse packing in the high-dimensionality problems Society of Chemistry. Cambridge: Thomas Graham House, 454.

7. Le Bras, M., Wilkie, Ch., Bourbigot, S., Duquesne, S., Jama, Ch. (2005). Fire Retardancy of Polymers. New Applications of Mineral Filler. The Royal Society of Chemistry. Cambridge: Thomas Graham House, 664.

8. Vahitova, L. N., Taran, N. A., Lapushkin, M. P. (2012). Tverdofaznyj aminoliz v sisteme polifosfat ammonija-pen tajeritrit-amin. Teoret. i jeksperim. Himija, 48 (3), 163–167.

9. Taran, N. A. (2013). Vlijanie oksidov i gidroksidov metallov i ih nanorazmernih analogov na ognezashhitnuju jeffek tivnost' intumescentnoj polimernoj kompozicii. Naukovi praci Doneckogo nacional'nogo tehničnogo universitetu. Serija Himija i tehnologija, 2 (21), 102–108.

10. Laachachi, A., Ferriol, M., Cochez, M., Ruch, D., Lopez-Cuesta, J.-M. (2008). The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)–TiO₂ nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 93, 1131–1137.

11. Laachachi, A., Leroy, E., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J.-M. (2005). Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate). Polymer Degradation and Stability, 89, 344–352.

12. Richard, T., Kandola, K. A. (2009). Retardancy of Polymers: New Strategies and study of ellipse packing in the high-dimensionality problems Society of Chemistry. Cambridge: Thomas Graham House, 454.

13. Aziz, H., Ahmad, F., Ziaul-Mustafa M. (2014). Effect of Titanium Oxide on Fire Retardant. Advanced Materials Research, 935, 224–228.

14. Kiliaris, P., Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. Progress in Polymer Science, 35, 7, 902–958.

15. Duquesne, S., Bachelet, P., Bellayer, S., Bourbigot, S., Mertens W. (2013). Influence of inorganic fillers on the fire protection of intumescent coatings. Journal of Fire Sciences, 31, 3, 258–275.

16. Hammad, A. Faiz, A. (2016). Effects from nano-titanium oxide on the thermal resistance of an intumescent fire retardant coating for structural applications. Progress in Organic Coatings, 101, 431–439.

17. Rath, S., Dahiya, B. (2012). Polyamide 66/nanoclay composites: Synthesis, thermal and flammability properties. Advanced Materials Letters, 3, 5, 381–387.

18. Vahitova, L. M., Taran, N. A., Drizhd, V. L. i dr. (2013). Intumescentni kompozycii. Vplyv nanospoluk na strukturu koksovogo sharu. Himichna promyslovisť Ukrainy, 5, 9–15.

19. Vahitova, L. N., Lapushkin, M. P., Rybak, V. V. i dr. (2014). Organomodificirovannyj montmorillonit. Komponent ognezash hitnyh intumescentnyh sistem. Himichna promyslovisť Ukraïni, 1, 57–62.

20. Pat. 46475 UA MPK SO9 D 5/00. Teploizolyatsiyna, antykoroziyna ta

vohnezakhysna farba / L.P. Drizhd, L.N. Vakhitova, K.V. Kalafat, M.P. Lapushkin, A.A. Zav'ortanyy (UA) : zayavnyk Drizhd Leonid Petrovych (UA). – № 200906489; zayavl. 22.06.2009; opubl. 25.12.2009.

21. Pat. 1994432EP, MPK G 02 B 5/122. Flame retardant retroreflective film structure [Electronic resource] / Moreau Leo (US); Assignee Reflexite Corp. (US). № 20070752814; filed. 03.09.2007; published. 26.11.2008.

22. Pat. US7851532B2 SSHA, MPK C08K 5/357. Flame retardant thermoplastic polyester resin composition [Electronic resource] / Lim Jong Cheol (KR); Assignee Cheil Industries (KR). № 12/476273; filed 02.06.2009; published 14.12.2010.

23. Taran, N. A. Vakhitova, L. M., Prydatko, S. P., Bessarabov, V. I., Prudchenko, A. P., Popov, A. F. (2017). Regulation of chemical structure of components in flame retardant compositions. *Visti Donetskoho hirnychoho instytutu*, 1, 234–242.

24. Toldy, A., Toth N., Anna, P., Marosi G. (2006). Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems and their use in an epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 3, 585–592.

25. Krasheninnikova, M. V. (2008). Tendencii i perspektivy razrabotki kompozitsiy vspuchivayushchihsya ognezashchitnykh pokrytij dlya povysheniya predelov ognestojkosti stroitelnykh konstrukci. *Pozharovzryvobezopasnost*, 2, 36–39.

26. Kalmagabetova, A., Ayapbergenova, B. E., Divak L. A. Tamabaeva, A. A. (2012). For the process's mechanism in the research of fire-proof compositional materials. *Modern problems of science and education*, 3–4, 14–21.

27. Golovina, E. V., Bezzaponnaya, O. V., Mansurov, T. H. (2017). Vliyanie agressivnoy sredy na termostoykost i goryuchest' intumescentsnogo sostava na osnove silikonovogo svyazuyushchego. *Tekhnosfernaya bezopasnost*, 4 (17), 44–50.

28. Tarakhno, O. V., Andrushchenko, L.A., Kudin, A.M., Trefilova L. N. (2014). Application of organosilicon polymers for flameproof of clothing. *Problems of fire safety*, 40, 12–21.

29. Andryushchenko, L. A.; Grinyov, B. V. (1998). Organosilicon materials for scintillation detectors of ionizing radiations (review). *Instruments and Experimental Technique*, 41(4), 447–463.

30. Timofeeva S. V., Malyasova A. S. Khelevina O. G. (2010). Fireproof protective materials. Modification siloxan protective materials by compounds of aluminium. *Pozharovzryvobezopasnost*, 19(10), 25–29.

31. Andryushchenko, L. A., Kudin, A. M.; Trefilova, L. N. (2002). Functional possibilities of organosilicon coatings on the surface of CsI-based scintillator. *Nuclear Instruments & Methods*, A486 (1–2), 40–47.

32. Andryushchenko, L. A., Kudin, A. M., Muntian, V. K., Trefilova, L. N. (2016). Ognezashchitnyye keramoobrazuyushchiye kompozitsii na osnove silikonovykh kauchukov. *Problemy pozharnoy bezopasnosti*, 40, 12–21.

33. Ustinov, A. A., Zybina, O. A., Babkin O. E. (2018). Issledovaniye vliyaniya dioksida titana razlichnykh marok na kharakter termoliza intumescentsnykh ognezashchitnykh pokrytij. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 5, 40–44.

34. Ueda, A., Mukhamedgaliev, B.A., Khalilov, P.Yu. (2014). Ognezashchitnyye polimernyye nanokompozity. Proc. report Int. scientific and practical conf. Nanopolimernyye sistemy na osnove prirodnykh i sinteticheskikh polimerov: sintez, svoystva i primeneniye. Proc. mes. Report 2014, November 5–6, Tashkent, 69.

35. Taran, N. A., Vakhitova, L. M., Drizh, V. L., Pridatko, S. P., Bilusova, I.O. (2015). Vplyv nanohlyny na mekhanizm diyi vohnezakhysnoyi intumescentsnoyi systemy. Heotekhnolohiyi i okhorona pratsi u hirnychiy promyslovosti: Zbirnik materials of the regional scientific and practical conference, Krasnoarmiysk (December 5), 130.

36. Hu, Y. Wang X., Li J. (2016). Regulating Effect of Exfoliated Clay on Intumescent Char Structure and Flame. Retardancy of Polypropylene Composites. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 55 (20), 5892-5901. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00480

37. Taran, N. A., Drizhd, V. L., Vahytova L. N., Prydatko, S. P., Makhno, A. Y. (2016). Vykorystannya orhanohlyn v tekhnolohiyi intumestsentnykh vohnezakhysnykh pokryttiv. *Visti Donetskoho hirnychoho instytutu*, 2 (39), 145–149.

38. Vakhitova, L. M., Taran, N. A., Bessarabov, V. I., Drizhd, V. L., Pridatko, S. P., Prudchenko, A. P. (2018). Rozroblennya vohnezakhysnokho pokryttya dlya umov vuhlevodnevo pozhezhi z pokrashchenymy reolohichnymy kharakterystykamy. *Visti Donetskoho hirnychoho instytutu*, 1 (42), 103–115.

39. Vakhitova, L. M., Feshhenko, P. O., Lapushkin, M. P., i dr. (2006). Kompleksnoe reshenie problemy zashhity metal lokonstrukcij ot vozdejstvija korrozii i ognja. *Promyshlennaja okraska*, 6, 7–12.

40. Drizhd, V. L., Vakhitova, L. M., Taran, N. A. (2015). Vplyv nanodispersnykh rehovyn na dovhovichnist' intumestsentnoho pokryttya. *Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu Ukrayiny «Kyyivskyy politekhnichnyy instytut»*. *Khimichna inzheneriya, ekolohiya ta resursozberezhennya*, 1, 68–73.

41. ETAG 18-2. Fire protective products. Part 2: Reactive coatings for fire protection of steel elements(ed. June 2006), Brussels: EOTA, 35.

42. Bessarabov, V. I., Vakhitova, L. M. (2017). Vyznachennya ekolohichnykh kharakterystyk vohnezakhysnykh intumestsentnykh pokryttiv pry dodovanni nanohlyn. *Visti Donetskoho hirnychoho instytutu*, 1 (40), 90–100.

43. Pub Chem [Electronic resource]. Available at: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> 1.

44. DerzhavnI sanItarnI pravila ta normi DSanPIN 2.2.7. 029-99. GIgIEnIchnI vimogi schodo povodzhennya z promislovimi vIdhodami ta viznachennya Yih klasu nebezpeki dlya zdorov'ya naselennya. K.:MOZ UkraYini, 1999, 40.

45. GOST 12.1.007-76 «SSBT. Vrednyie veschestva. Klassifikatsiya i obschie trebovaniya bezopasnosti» [Elektronnyiy resurs]. Rezhim dostupa <http://ohranatruda.ru/otbiblio/normativ>

46. Zavyalov, D., Nechaev, K., Zybina, O., Babkin, O., Mnacakanov, S. (2012). Reaktsii v ognezashchitnykh vspuchivayushchikhsya kraskakh v prisutstvii uglerodnykh nanotel. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2012, 10, 38–39.

47. Zybina, O., Gravit, M., Stein, Y. (2017). Influence of carboadditives on operational properties of the intumescent coatings for the fire protection of building constructions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 90 (1), 012227. doi: 10.1088/1755-1315/90/1/012227

48. Ustinov, A., Zybina, O., Tanklevsky, L., Lebedev, V., Andreev, A. (2018). Intumescent coatings with improved properties for high-rise construction. *E3S Web of Conferences*, 33, 02039.

49. Pat. 2492 201 RU, МПК C09D 5/18 (2006.01) C09K 21/00 (2006.01) C09K 21/14 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01) C08K 5/49. Fire-Retardant Cold-Setting Coating Composition and Method For Production Thereof / Peterson K.A.(RU), Aref'ev AA (RU) (73) Proprietor(s): Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "TsentrSintez (RU). № 2012116216/05; zayav. 23.04.2012 ; opubl. 10.09.2013; Бюл. Bull. №25.

50. Salamianski, A. E. Zhavnerko, G. K., Ayabekov, V. E., Zinkevich, Y. V. Superhydrophobic coatings from nanoparticles of silicon dioxide. *Doklady of the National Academy of sciences of Belarus*, 57, 1, 63–67.

Надійшла до редколегії: 21.01.2019

Прийнята до друку: 11.02.2019