

УДК 661.174,678;667.6

К.В. Калафат^a, *Н.А. Таран*^b, *В.П. Плаван*^a, *А.М. Редько*^b, *І.В. Єфімова*^b,
Л.М. Вахітова^b

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ ПОЛІФОСФАТ АМОНІЮ:МЕЛАМІН:ПЕНТАЕРИТРИТ НА ВОГНЕЗАХИСНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОКРИТТІВ РЕАКТИВНОГО ТИПУ

^a Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ, Україна

^b Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна

З метою оптимізації рецептури вогнезахисного покриття для сталевих конструкцій досліджено вплив співвідношення основних компонентів інтумесцентної системи поліфосфат амонію–меламін–пентаеритрит на термодеструкцію покриття в умовах пожежі (200–800°C). Термічні перетворення покриттів вивчали методом термогравиметрії з поетапним визначенням коефіцієнту спучення за варіювання температури та методом ІЧ-спектроскопії. Вперше встановлено, що співвідношення поліфосфату амонію, меламін та пентаеритриту, а також їх вміст в інтумесцентній системі є регулятором межі вогнестійкості сталевій конструкції, яку здатне забезпечити вогнезахисне покриття. Доведено, що інтумесцентні покриття зі співвідношенням поліфосфат амонію:меламін:пентаеритрит в межах 2:1:1 (у складі покриття) є більш ефективними для забезпечення вогнестійкості сталевій конструкції на рівні 30 хвилин (R30). В свою чергу, використання співвідношень 3,5:1:1,5 (у складі покриття) забезпечує межу вогнестійкості сталевій конструкції 60 хвилин (R60). Показано, що суміш меламіну та диціандіаміду в інтумесцентній системі викликає синергічний ефект і приводить до неадитивного збільшення вогнезахисної ефективності покриття. Результати дослідження були підтверджені натурними вогневидами випробуваннями та рекомендовані до використання при розробці ефективних засобів вогнезахисту для сталевих конструкцій.

Ключові слова: вогнезахист, інтумесцентне покриття, поліфосфат амонію, меламін, пентаеритрит, оксид титану, полімер етилену з вінілацетатом, коефіцієнт спучення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-59-68

Вступ

Вогнезахист сталевих будівельних конструкцій полягає в підвищенні їх несучої здатності шляхом застосування спеціальних вогнезахисних покриттів, які уповільнюють досягнення критичних станів конструкцій в умовах пожежі. Найбільш поширеними засобами вогнезахисту є інтумесцентні (такі, що спучуються, реактивні) полімерні покриття складу фосфат–поліол–амін–співполімер [1,2]. Критерієм вогнезахисної ефективності покриття для сталевих конструкцій є межа вогнестійкості, що означає проміжок часу від початку вогневого впливу до настання втрати несучої здатності в умовах, що регламентуються стандартами.

Сучасні дослідження з питань оптимізації інтумесцентного вогнезахисту здебільшого присвячені пошуку нових антипіренів [3], нанододатків [4,5], армувальних матеріалів [5] та інших модифікаторів [6], здатних підвищити вогнестійкість та термін служби покриття. При цьому слід зазначити, що у багатьох випадках такі дослідження мають виключно науковий інтерес. Висока вартість таких ефективних домішок, як нанотрубки, графени, наноксиди, продукти складного синтезу, тощо [7] значно підвищує собівартість вогнезахисного матеріалу та обмежує його конкурентоспроможність.

Асортимент компонентів інтумесцентного вогнезахисту є обмеженим і майже усталеним, а

їх призначення в інтумесцентних композиціях (ІС) регламентоване за очікуваною функцією у побудові захисного коксового шару [4,6]: донор кислоти–фосфати, поліфосфати амонію (APP); карбонізуючий агент–пентаеритрит (PE) або його аналоги); газотворювач–похідні меламіну (МА), дициандіаміду, сечовини.

На наш погляд, одним з напрямків оптимізації вогнезахисних інтумесцентних композицій складу APP–МА–PE–оксид титану (TiO_2)–полімер є пошук оптимального співвідношення основних сировинних матеріалів (APP, МА та PE) покриття, як інструменту управління вогнезахисними властивостями та економічними параметрами вогнезахисту. Розробка ефективних рецептур та доцільних технологій вогнезахисних покриттів з заданою межею вогнестійкості (для оптимізації залежності «товщина покриття – межа вогнестійкості») дозволить значно скоротити витрати на вогнезахисну обробку сталевих конструкцій.

Слід зазначити, що в літературі зустрічаються дослідження впливу співвідношення APP:МА:PE на вогнестійкість ІС. Однак, як правило, висновки щодо вогнезахисної ефективності покриттів було зроблено на основі проміжних непрямих методів випробування на вогнестійкість: метода конусної калориметрії [8] та тестів в умовах пальника Бунзена [9]. Такі дослідження, як правило, носять суто науковий інтерес та не дають чіткого розуміння співвідношення APP:МА:PE в інтумесцентних покриттях різних типів: для забезпечення низьких (R30–R45) чи високих (>R60) класів вогнестійкості. Виправити таку ситуацію можливо лише здійсненням системних випробувань вогнезахисного покриття в уніфікованих температурних умовах, наближених до умов стандартної пожежі [10,11].

Метою цієї роботи є визначення оптимального співвідношення APP, МА та PE для створення рецептур реактивного покриття з диференційованою межею вогнестійкості. Поставлена мета передбачає вирішення двох блоків пов'язаних між собою задач:

– дослідити вплив співвідношення основних компонентів ІС на закономірності побудови захисного коксового шару та його теплоізоляційні властивості;

– визначити оптимальні кількості APP, МА та PE, що забезпечують граничні значення класів вогнестійкості R30 та R60, відповідно.

Як об'єкт дослідження була обрана вогнезахисна водно-дисперсійна фарба та покриття на її основі інтумесцентної системи

APP–МА–PE– TiO_2 –співполімер етилену з вінілацетатом (EVA). Вибір EVA, як полімерного зв'язуючого покриття, що досліджується, обумовлений тим, що саме співполімери цього класу найчастіше використовуються у світових і вітчизняних брендах [12]. Аналогічно і TiO_2 , який виконує функції пігменту, наповнювача та антипірену, є неодмінною складовою інтумесцентних вогнезахисних покриттів. Крім того, за даними досліджень щодо оцінювання екологічної безпеки компонентів ІС та токсичності продуктів термолізу [13], вогнезахисна фарба складу APP–МА–PE– TiO_2 –EVA, а також відповідне інтумесцентне покриття за сумарним індексом безпеки K_z відноситься до групи малонебезпечних речовин.

Експериментальна частина

Матеріали та реактиви

Використовували полімерну дисперсію EVA – Mowilith LDM 1780 (Celanese Corporation, США), поліфосфат амонію Exolit AP 422 ($T_{\text{розкл}} > 275^\circ\text{C}$; Clariant, Німеччина), пентаеритрит мікронізований марки Charmor PM40 ($T_{\text{пл}} = 260,5^\circ\text{C}$; Perstorp Holding AB, Швеція), меламін ($T_{\text{пл}} = 345^\circ\text{C}$; Borealis Agrolinz Melamine GmbH, Австрія), діоксид титану марки Ti-Pure R-902 (DuPont, США), реологічні домішки фірми BYK Additives & Instruments (Німеччина).

Методи досліджень

Для ідентифікації покриттів та продуктів їх термолізу використано методи ІЧ-спектроскопії із застосуванням приладів Bruker Tensor 37 FT-IR та скануючої електронної мікроскопії з використанням мікроскопа SEM JSM-7100F. Термогравіметричні дослідження здійснювали на приладі «Thermoscan-2» при швидкості нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері повітря та інтервалі температур 25– 700°C . Визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій K ($\text{см}^3/\text{г}$) та маси коксового залишку m (%) докладно описані у роботі [4].

Приготування інтумесцентних композицій

Компоненти інтумесцентної системи в необхідних співвідношеннях перемішували в лабораторному дисольвері з об'ємом робочої чаші 1 дм^3 протягом 60 хв за швидкості фрези 900–1000 об./хв. До отриманої пасти додавали дисперсію полімеру Mowilith LDM 1780 та перемішували за швидкості фрези 500–600 об./хв протягом 30 хв. Готову ІС зберігали у герметичній ємності. Рецептури ІС, що досліджуються, наведені у табл. 1. Інтумесцентну фарбу для вогневих випробувань готували аналогічним чином із застосуванням додатково до ІС інерт-

Таблиця 1

Склади та межі вогнестійкості інтумесцентних композицій

Інтумесцентна композиція	Склад, мас.%					Межа вогнестійкості, хв
	APP	MA	PE	TiO ₂	EVA	
IC2-1	12	19	19	12	38	21
IC2-2	19	16	16	10	39	31
IC2-3	33	11	14	8	33	37
IC2-4	42	12	12	7	28	34
IC2-5	49	10	10	7	24	25
IC3-1	38	9	6	9	38	37
IC3-2	35	9	12	9	35	41
IC3-3	33	8	17	9	33	36
IC3-4	32	8	21	8	32	31
IC3-5	30	8	25	8	30	26
IC4-1	38	6	9	9	38	35
IC4-2	36	10	12	9	36	38
IC4-3	35	12	9	9	35	31
IC4-4	32	21	8	8	32	26
IC4-5	30	25	8	8	30	22

ного наповнювача, диспергатора, піногасника та загущувача.

Вогневі випробування у міні-печі

Для проведення вогневих випробувань у міні-печі сталеві пластини розміром 300×300×5 мм закладаються у верхній отвір печі. Контроль за умовами «стандартної пожежі» та реєстрація температури на зворотньому боці пластини виконують з використанням термодатчиків К-типу та автоматичного вимірювально-реєструючого комплексу (АВРК) «TEST-1». Перед здійсненням вогневих випробувань в міні-печі на сталеві пластини наносили грунт ГФ-021 середньою товщиною 100±10 мкм та інтумесцентні фарби необхідною товщиною. В умовах міні-печі визначали межі вогнестійкості сталевих пластин (час досягнення температури 500°C) в режимі стандартної пожежі. Значення межі вогнестійкості для кожної ІС наведені у табл. 1.

Межу вогнестійкості сталевих колоні з і зведеною товщиною металу $\delta=5,4$ мм (коефіцієнту перерізу $A_m/V=200$ м⁻¹), що були захищені інтумесцентними покриттями, визначали за EN 13381-8.

Результати та їх обговорення

В дослідженні застосовано поетапне вивчення характеристик коксового шару інтумесцентної композиції APP-MA-PE-TiO₂-EVA, яке полягає в аналізі параметрів утвореного коксу після витримки зразків ІС при певній температурі від 100 до 700°C. Як основні оціночні параметри вогнезахисного ефекту використано об'ємний коефіцієнт спучення (K, см³/г), масу

коксів залишку (m, %), структуру утвореного коксового шару.

Механізм реактивного вогнезахисту в умовах пожежі [4,14] базується на комплексі хімічних перетворень між компонентами інтумесцентного покриття, які приводять до формування обвугленого шару. Процес побудови та руйнування захисного коксового шару умовно поділяється на три фази: інертна, перехідна та стаціонарна. В свою чергу, в перехідній фазі відбуваються основні процеси, відповідальні за інтумесцентний вогнезахист [11,13]:

– активація ІС (200–300°C) – початок теплової деградації ІС, пов'язаний з термодеструкцією індивідуальних компонентів ІС та вивільненням летких компонентів чи продуктів реакцій;

– основні хімічні процеси (350–500°C) – активна фаза хімічних перетворень, що є необхідною для формування теплоізоляційного вогнезахисного шару: алкохоліз фрагментів APP гідроксильними групами PE, утворення термічно нестійких ефірів, їх перегрупування в первинні фосфор-вуглецеві каркаси, термодеструкція MA, аміноліз ненасичених атомів C та P, які присутні у системі, тощо;

– формування термостабільності вуглецевого каркасу (450–550°C) – окислення ненасичених зв'язків, перегрупування утворених у попередній фазі високомолекулярних сполук у термостійкі циклічні утворення;

– окислення фосфор-вуглецевого каркаса (500–650°C) – термічний розпад коксового кар-

касу, ствердіння та утворення тугоплавких керамоподібних структур;

– вигорання та руйнування коксового шару (650°C та вище).

На рис. 1 надана візуалізація етапів спучення ІС згідно з механізмом, запропонованим вище. Для проведення експерименту готували ІС-1 складу APP:МА:РЕ:TiO₂:EVA при співвідношенні компонентів 3:1:1:1:1,5, відповідно. Отриману композицію наносили на сталеву пластину 100×100×3 мм з товщиною сухого шару 2 мм. Зразки витримували у муфельній шафі за температури 200–900°C (при кожній температурі по 10 хв). Загалом поведінка дослідженої ІС збігається із послідовністю стадій перетворення

ІС в перехідній фазі (рис. 1).

Для дослідження властивостей коксового шару композиції APP–МА–РЕ–TiO₂–EVA готували зразки у співвідношеннях, наведених у табл. 1. Підготовлені зразки витримували у муфельній шафі при заданій температурі протягом 10 хв, визначали коефіцієнт спучення (K , см³/г) та масу коксового залишку (m , %). На рис. 2 наведені залежності об'ємного коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій APP–МА–РЕ–TiO₂–EVA від температури при варіюванні вмісту компонентів: APP (рис. 2,a), РЕ (рис. 2,b), МА (рис. 2,c).

Характер цих залежностей демонструє, що основні хімічні процеси, відповідальні за побу-

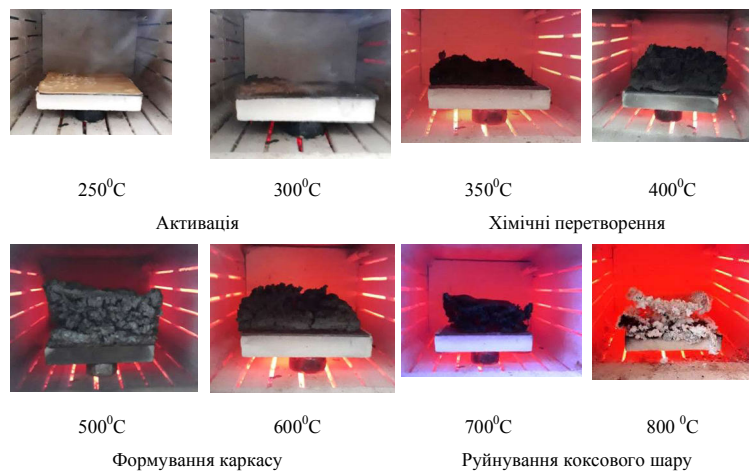


Рис. 1. Зовнішній вигляд зразка інтумесцентної композиції ІС-1 у муфельній шафі при заданій температурі

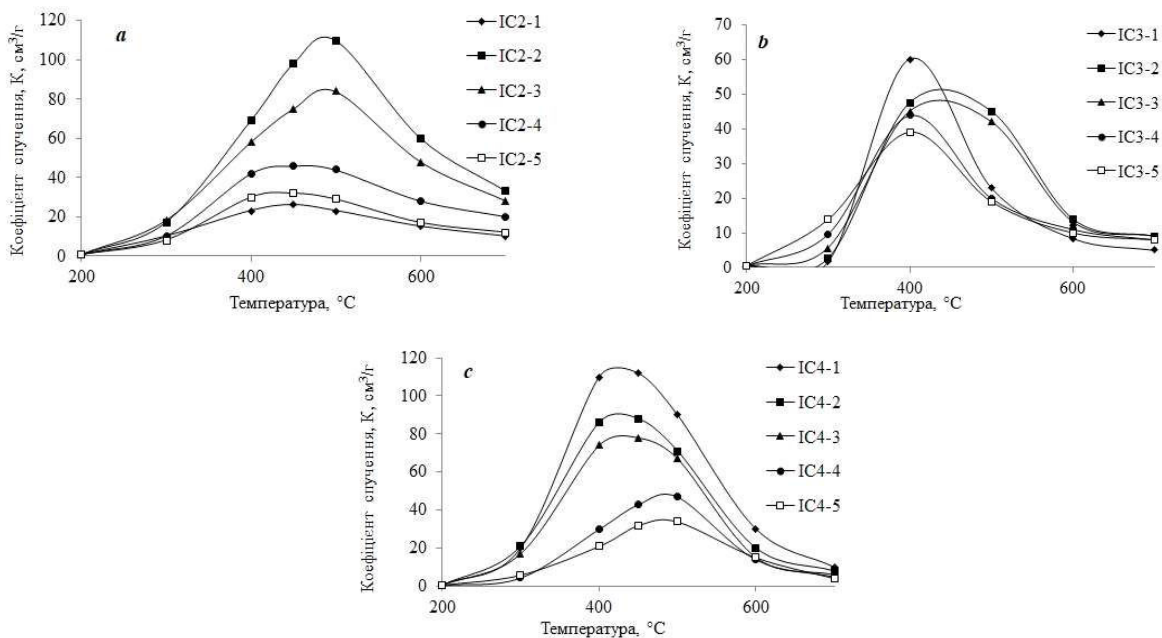


Рис. 2. Залежність коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій від температури

Таблиця 2

Результати термодеструкції інтумесцентних композицій за температури 200–700°C

Інтумесцентна композиція	Вміст (мас.%)						T _{max} , °C	K _{max} , см ³ /г	m, %, 700°C	L, °C
	APP	MA	DDA	PE	TiO ₂	EVA				
IC2-3	33	11	–	14	8	33	500	108	35	380–600
IC5	33	–	11	14	8	33	450	90	22	350–630
IC6	33	5,5	5,5	14	8	33	605	105	44	350–660

дову коксового шару, а, відповідно, й за вогнезахисні властивості ІС, починаються після 300°C та перебігають в інтервалі температур 350–550°C. При цьому співвідношення компонентів у системі обумовлює зсуви температурних інтервалів здійснення стадій перехідної фази. Крім того, як свідчать дані рис. 2, величина K_{max} (максимальне значення коефіцієнта спучення) залежить від вмісту компонента в системі.

В загальному випадку ефективність вогнезахисту зростає пропорційно значенню коефіцієнта спучення [4,14]. Але це справедливо за умови, що утворений кокс є міцним та щільним, а довжина ділянки відносної сталості коефіцієнта спучення (L, °C), що відповідає більш-менш стабільному стану коксового шару у фазі максимального розвитку, є тривалою. Крім того, вогнезахисна ефективність значно збільшується при зсуві температури початку розкладання коксового шару (T_{max}, °C) за більш високих температур.

За цими ознаками, а також за характером зміни коефіцієнта спучення (рис. 2), як оптимальні, визначені такі рецептури: IC2-2, IC2-3, IC3-2, IC3-3, IC4-1, IC4-2, що містять у своєму складі 19–33% APP, 12–17% PE та 6–10% MA.

У відповідності до поставлених у цьому дослідженні задач були вивчені закономірності коксоутворення при варіюванні природи аміну. Для визначення коефіцієнту спучення та втрати маси зразків були підготовлені ІС, склад яких надано в табл. 2.

Результати, наведені в табл. 2, свідчать про позитивні зміни теплових характеристик процесу спучення при застосуванні суміші меламинадициандіамід (DDA): спостерігається зсув температури максимальних значень коефіцієнта спучення на 105–155°C в порівнянні з T_{max} для MA та DDA відповідно; розширюється температурний інтервал перехідної фази хімічних та формування термостабільного вуглецевого каркаса (L, °C); суттєво зростає маса коксового залишку при 700 °C. Позитивний результат від сумісної дії MA та DDA слід розглядати як синергійний ефект – вплив суміші амінів на дос-

ліджені параметри є вище за адитивно очікуваної: в 1,5 рази за масою коксового залишку при 700°C та в 1,2 рази за довжиною стабілізаційної ділянки.

Термогравіметричні дослідження інтумесцентних систем IC2–IC4 з різними співвідношеннями APP, MA та PE наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Термогравіметричний аналіз інтумесцентних композицій

Інтумесцентна композиція	T _d , °C	T _{20%} , °C	T _{50%} , °C	T _{60%} , °C	m, %, 700°C
IC2-2	204	304	400	458	24
IC2-3	210	331	475	538	35
IC3-2	224	345	503	523	31
IC3-3	210	329	497	563	24
IC4-1	201	327	505	505	25
IC4-2	208	325	537	593	37

Окислювальну термічну деградацію нанокомпозитів досліджували з використанням TG-аналізатора «Thermoscan-2» в атмосферних умовах. T_d – це температура початку термічної деструкції полімеру, а T_{20%}, T_{50%}, T_{60%} відповідають втраті маси зразку – 20, 50 та 60%, відповідно. Ці дані практично співпадають зі значеннями маси коксового залишку (m, %), що були отримані методом поетапного вивчення характеристик коксового шару ІС (рис. 3) при варіюванні компонентів: APP (рис. 3,а), PE (рис. 3,б), MA (рис. 3,с).

Як свідчать дані табл. 3, композиції IC2–IC4 демонструють різні початкові температури розкладу (201–224°C), термічну стабільність утворених вуглецевих каркасів протягом підвищення температури (T_{50%}, T_{60%}). Суттєво залежать від співвідношення APP, MA та PE маси коксових залишків при 700°C. Звертає на себе увагу різниця температур, за яких відбувається втрата 60% маси коксового залишку. Наприклад, для IC2-1 (APP 19%, MA 16%, PE 16%) та IC4-2 (APP 36%, MA 8%, PE 12%) ця різниця складає 135°C на користь останньої.

На рис. 4 наведені ІЧ-спектри інтумесцен-

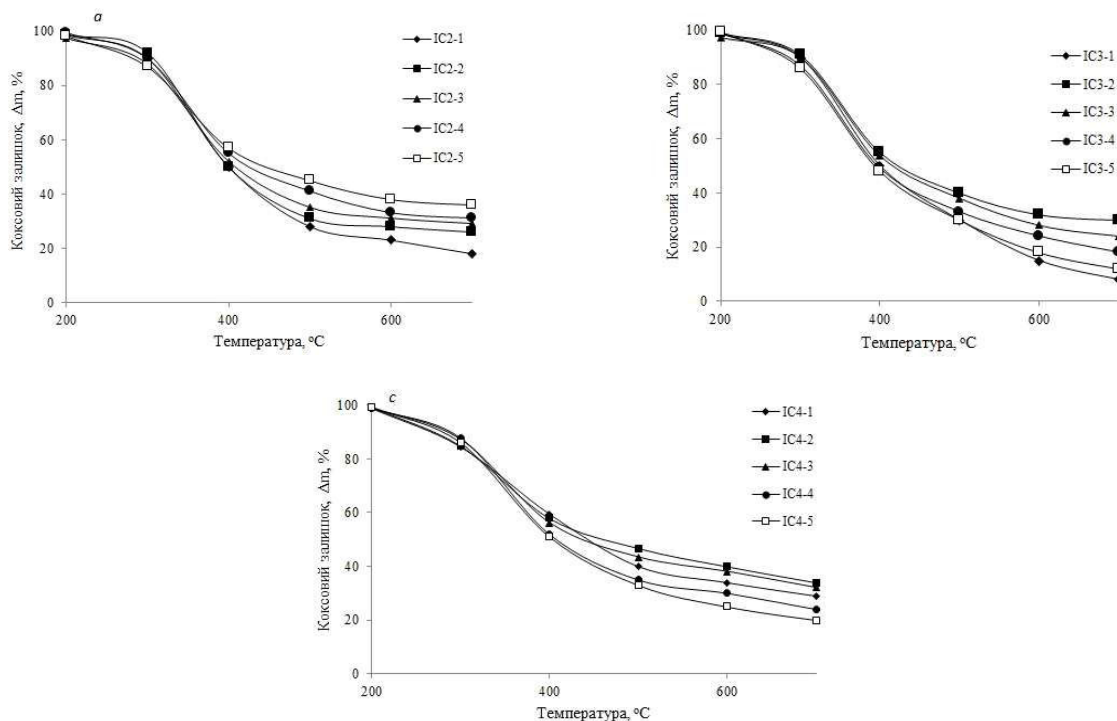


Рис. 3. Залежність маси коксового залишку інтумесцентних композицій при варіюванні компонентів від температури

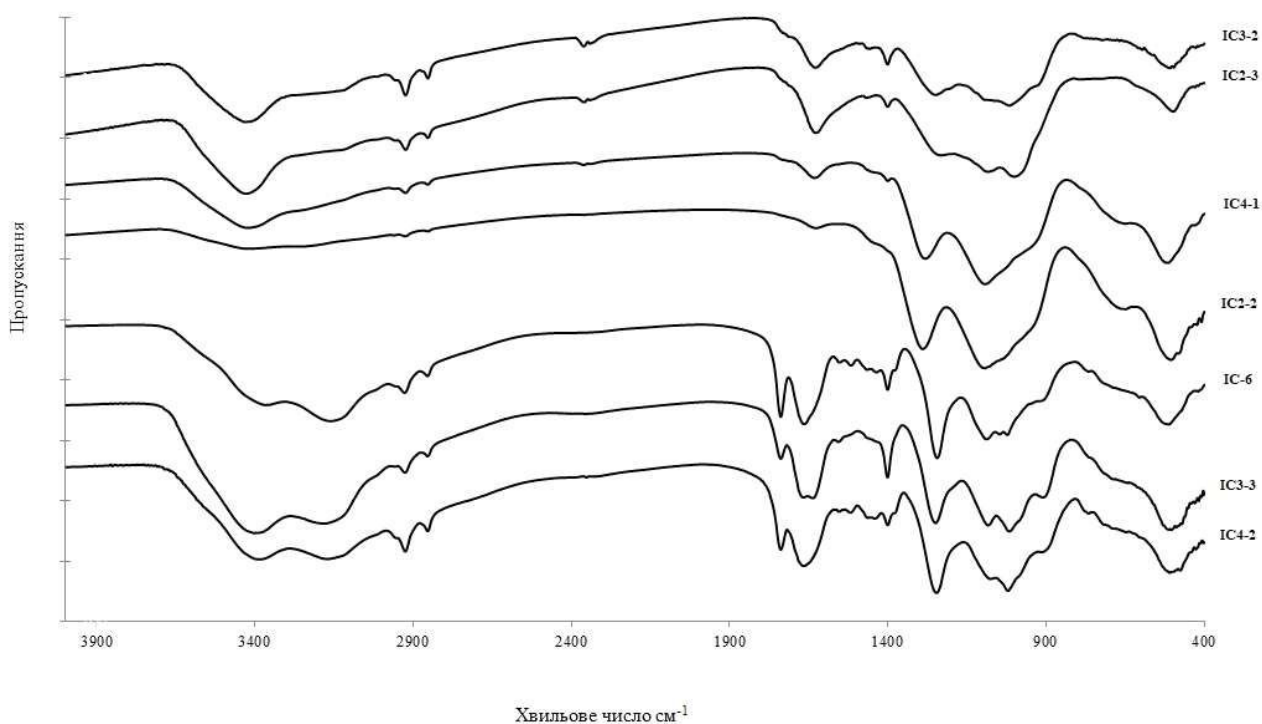


Рис. 4. ІЧ-спектри інтумесцентних композицій після витримки при 500°C

тних композицій після витримування при температурі 500°C протягом 10 хв. Умовно сполуки, спектри яких представлені на рис. 4, можна розділити на дві групи.

До першої групи віднесено коксові залишки з невичерпаним полімером: IC3-3, IC4-2, IC6. На спектрах цих сполук присутня помітна смуга карбонільної групи -C=O (1777 cm^{-1}), що

відповідає полімеру EVA. Спостерігаються також смуги поглинання на ділянці 3380–3100 cm^{-1} , що належать ОН-групам РЕ та NH_2 -групам МА, а також смуга 1250 cm^{-1} , що відповідає коливанням Р=О поліфосфату амонію. ІЧ-спектроскопічні дослідження з великою достовірністю вказують на те, що коксові залишки ІС3-3, ІС4-2, ІС6, завдяки збереженню функціональних груп вихідних компонентів, мають значний ресурс для продовження формування коксу.

ІС другої групи коксових залишків, до яких належать ІС2-2, ІС2-3, ІС3-2 та ІС4-1, характеризуються значним ступенем хімічних перетворень. Спектри цих сполук майже ідентичні: наявні широкі смуги в інтервалі 1257–1020 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням групи Р=О (О=Р–О–С, О=Р–N–С). Ці смуги свідчать про етерифікацію РЕ поліфосфорною кислотою, а також про аміноліз МА чи його похідними фрагментів фосфорної кислоти. Провести більш чітку ідентифікацію продуктів перетворення полімеру за ІЧ-спектрами не видається можливим, оскільки в досліджуваній системі присутні вихідні аміно- та гідроксилонмісні компоненти, а в результаті впливу тепла виділяється аміак, вода, оксиди вуглецю.

В цілому структура вуглецевого каркаса, яку описують ІЧ-спектри (рис. 4), корелює з температурою початку розкладання коксового шару досліджених композицій. Наприклад, інтумесцентні системи з найвищими значеннями T_{max} (табл. 2) – ІС6 (605°C), ІС4-2 (592°C) – характеризуються найбільш збереженими структурами (рис. 4).

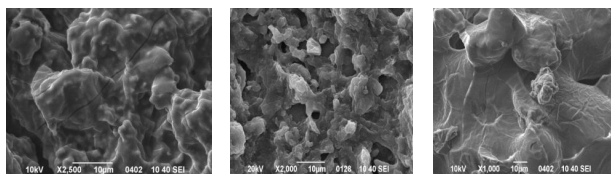


Рис. 5. СЕМ-фото коксових шарів інтумесцентних композицій після витримки при 700°C

СЕМ-зображення коксового шару композицій серії ІС3 після витримки при 750°C наведені на рис. 5. Ці зображення демонструють, що тенденції побудови коксового шару, закладені на стадії перебігу основних хімічних процесів (до 500°C), є визначальними для структури каркаса в стаціонарній фазі (після 650°C). Для оптимальних значень вмісту РЕ в ІС3-2 спостерігається рівномірна та щільна піна, з регулярним розміщенням бульбашок невеликого розміру. ІС3-5 з надмірним вмістом РЕ (25%) характери-

зується великим розміром порожнин, а ІС3-1 (РЕ 6%) демонструє відносно щільну та компактну структуру, але з наявними тріщинами.

Вогневі випробування були здійснені у міні-печі згідно з методикою, що викладена вище (табл. 1). За результатами цих випробувань найбільш ефективними композиціями слід визначити: ІС2-3 (R=37 хв), ІС3-1 (R=37 хв), ІС3-2 (R=41 хв), ІС3-3 (R=36 хв), ІС4-1 (R=35 хв), ІС3-2 (R=38 хв). Аналіз складів цих систем дозволяє прогнозувати, як оптимальні для забезпечення високих значень межі вогнестійкості сталевих конструкцій (>60 хв), інтумесцентні системи, які містять АРР 30–32%, МА 8–10%, РЕ 12–14%. В свою чергу, для вогнезахисту у межах 30 хв доцільно застосовувати співвідношення АРР:МА:РЕ близькі до значень 2:1:1.

Для перевірки результатів, отриманих у дослідженні, було проведено визначення межі вогнестійкості сталевих колони за EN 13381-8. Випробувано колони зі зведеною товщиною металу $\delta=5,4$ мм (коефіцієнту перерізу $A_m/V=200$ m^{-1}), що були захищені інтумесцентними покриттями з дотриманням співвідношень АРР:МА:РЕ, що дорівнювали 3,4:1:1,4 (ІС7) та 2,3:1:1,2 (ІС8).

Додатково інтумесцентні фарби містять регулятори реології, загущувачі та інертний наповнювач в рівних кількостях на кожен інтумесцентну фарбу, що досліджується. Дані вогневих випробувань на вогнестійкість сталевих колон наведені на рис. 6 та в табл. 4.

Таблиця 4

Межа вогнестійкості сталеві колони зі зведеною товщиною 5,4 мм, захищеної інтумесцентними композиціями

Інтумесцентна композиція	Товщина покриття, мм	Межа вогнестійкості, хв
ІС6	1,74	64
ІС7	0,44	22
ІС7	1,69	55
ІС8	0,47	29
ІС8	1,72	42

Аналіз даних табл. 4 та рис. 6 дає можливість зробити висновки, важливі для подальшої розробки ефективних вогнезахисних покриттів за умов стандартної пожежі:

– співвідношення основних компонентів ІС (АРР, МА та РЕ), а також їх вміст в ІС є регулятором межі вогнестійкості сталеві конструкції, що здатне забезпечити покриття на основі цієї ІС;

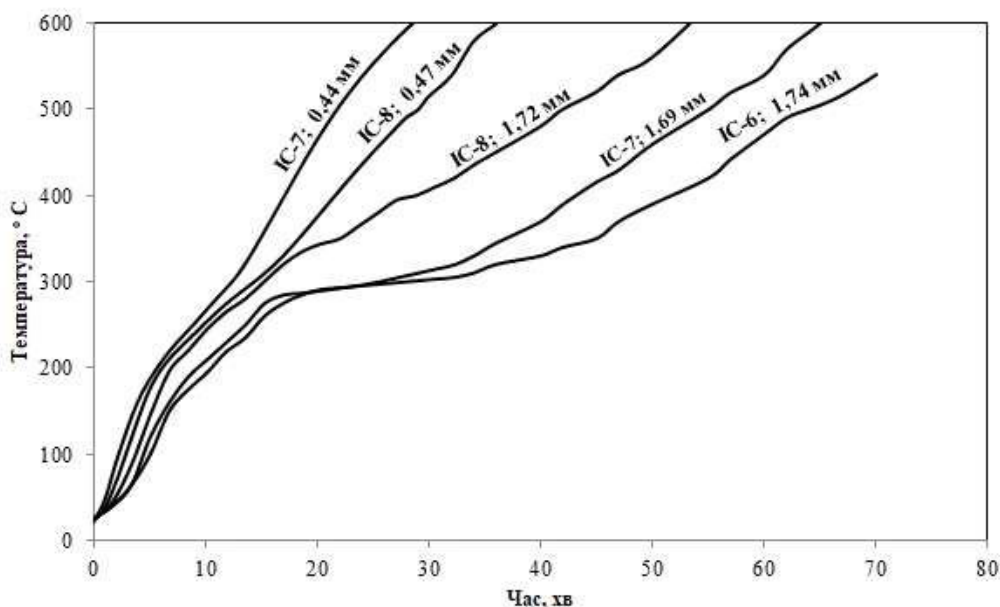


Рис. 6. Дані вогневих випробувань на вогнестійкість сталевих колон, захищених інтумесцентними композиціями, згідно з EN 13381-8

– інтумесцентні системи складу APP:МА:РЕ в межах співвідношень 2:1:1, відповідно, є більш ефективними для забезпечення значення R30 сталевій конструкції зі зведеною товщиною $\delta \geq 5,4$ мм за товщини вогнезахисного покриття в межах 0,4–0,5 мм;

– використання інтумесцентних систем складу APP:МА:РЕ при приблизних співвідношеннях 3,5:1:1,5, відповідно, та товщині вогнезахисного покриття 1,6–1,7 мм з великим ступенем ймовірності забезпечить межу вогнестійкості 60 хв сталевій конструкції зі зведеною товщиною $\delta \geq 5,4$ мм;

– заміна МА в інтумесцентній композиції на суміш МА+DDA збільшує межу вогнестійкості сталевій пластини майже на 15%, а сумісну дію МА та DDA слід розглядати як синергічну.

Результати з визначення межі вогнестійкості сталевих колон за EN 13381-8 (табл. 4) свідчать також про перспективність рецептур IC6 та IC8. Очевидно, склад компонентів у цих рецептурах не є кінцевим і потребує удосконалення, наприклад, шляхом введення добавок антипіренів, наносполук, армувальних речовин. Однак, порівняння показників межі вогнестійкості, наведених у табл. 4, з відповідними показниками вогнезахисної ефективності аналогічних засобів вогнезахисту (Amotherm Steel WB, Hensotherm 421 KS, Nullifire – SC801, Фенікс СТВ), що присутні на ринку України [12], вка-

зує як на конкурентоспроможність IC, що розробляються, так і на правильність наукових підходів до складання рецептур, що були застосовані у цьому дослідженні.

Висновки

Отримані результати визначають зв'язок між співвідношенням основних компонентів APP, МА, РЕ інтумесцентного покриття та межею вогнестійкості сталевій конструкції, яку воно здатне забезпечити. Показано, що температурний режим стадій інтумесцентного вогнезахисту (активація системи, фаза основних хімічних процесів побудови вуглець-фосфорного каркаса, стабілізація каркаса, вичерпання захисного шару) може регулюватися кількістю та співвідношенням APP, МА, та РЕ в інтумесцентній композиції. Інтумесцентні покриття зі співвідношенням APP:МА:РЕ в межах 2:1:1 (у складі покриття) є більш ефективними для забезпечення класу вогнестійкості сталевій конструкції на рівні R30. Використання інтумесцентних систем складу APP:МА:РЕ при приблизних співвідношеннях 3,5:1:1,5 (у складі покриття) та товщині вогнезахисного покриття 1,6–1,7 мм забезпечує клас вогнестійкості сталевій конструкції R60. Результати роботи є практичними рекомендаціями для створення нових конкурентоспроможних покриттів з підвищеними вогнезахисними властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review* / Yasir M., Ahmad F., Yusoff P.S.M.M., Ullah S., Jimenez M. // *Surf. Eng.* – 2019. – Vol.36. – P.334-363.
2. *Puri R.G., Khanna A.S. Intumescent coatings: a review on recent progress* / *J. Coat. Technol. Res.* – 2017. – Vol.14. – P.1-20.
3. *Optimization of flame-retardant additives on fire protection performance and thermal properties of water-based intumescent coating* / Chian Y.M., Kun Y.M., Huat S.L., Han B.J., Durairaj R., Ching N.T., Yuen T.J. // *J. Adv. Res. Appl. Mech.* – 2018. – Vol.49. – P.12-23.
4. *The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings* / Vakhitova L., Drizhd V., Taran N., Kalafat K., Bessarabov V. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2016. – Vol.6 – P.10-16.
5. *The role of bentonite clay on improvement in char adhesion of intumescent fire-retardant coating with steel substrate* / Kaur J., Ahmad F., Ullah S., Yusoff M.M., Ahmad R. // *Arab. J. Sci. Eng.* – 2017. – Vol.42. – P.2043-2053.
6. *Intumescent ethylene-vinylacetate copolymer: reaction to fire and mechanistic aspects* / Bourbigot S., Sarazin J., Samyn F., Jimenez M. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2019. – Vol.161. – P.235-244.
7. *Polydopamine-graphene oxide flame retardant nanocoatings applied via an aqueous liquid crystalline scaffold* / Kim H., Kim D.W., Vasagar V., Ha H., Nazarenko S., Ellison C.J. // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol.28. – Article No. 1803172.
8. *Effects of ammonium polyphosphate to pentaerythritol ratio on composition and properties of carbonaceous foam deriving from intumescent flame-retardant polypropylene* / Xia Y., Jin F., Mao Z., Guan Y., Zheng A. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2014. – Vol.107. – P.64-73.
9. *Fire protection performance and thermal behavior of thin film intumescent coating* / J Beh J.H., Yew M.C., Yew M.K., Saw L.H. // *Coatings.* – 2019. – Vol.9 – Article No. 483.
10. *Effect of basalt fibers dispersion on steel fire protection performance of epoxy-based intumescent coatings* / Yasir M., Amir N., Ahmad F., Ullah S., Jimenez M. // *Prog. Org. Coat.* – 2018. – Vol.122. – P.229-238.
11. *Experimental study on the onset of swelling for thin intumescent coatings* / Lucherini A., Abusamha N., Segall-Brown J., Maluk C. // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2018. – Vol.1107. – Article No. 032017.
12. *Калафат К.В., Вахитова Л.Н. Аналитический обзор средств огнезащиты стальных конструкций 2019–2020.* – К.: «УЦСС», 2019. – 200 с.
13. *Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Multiscale experimental approach for developing high-performance intumescent coatings* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol.45. – P.4500-4508.
14. *Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония–пентаэритрит–амин* / Вахитова Л.Н., Таран Н.А., Лапушкин М.П., Дрижд В.Л., Лахтаренко Н.В., Попов А.Ф. // *Теор. Эксп. Хим.* – 2012. – Т.48 – С.163-167.

Надійшла до редакції 23.06.2020

THE EFFECT OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE:MELAMINE:PENTAERYTHRITOL RATIO ON THE EFFICIENCY OF FIRE PROTECTION OF REACTIVE COATINGS*K.V. Kalafat^{a,*}, N.A. Taran^b, V.P. Plavan^a, A.M. Redko^b, I.V. Efimova^b, L.M. Vakhitova^b*^a **Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Ukraine**^b **L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*** e-mail: konstantinkalafat@gmail.com

In order to optimize the formulation of fire protective coatings for metal constructions, the effect of the ratio of main components in an intumescent system «ammonium polyphosphate–melamine–pentaerythritol» on the thermal destruction of the coating under conditions of fire (200–800°C) has been investigated. Thermal transformations of coatings were studied both by thermogravimetry with stepwise determination of the expansion coefficient by temperature variation and by IR spectroscopy. It was established for the first time that the ratio of ammonium polyphosphate, melamine and pentaerythritol as well as their content in the intumescent system is a factor determining the limit of the fire resistance of steel constructions, which a fire protective coating can ensure. Intumescent coatings with an ammonium polyphosphate:melamine:pentaerythritol ratio of 2:1:1 were shown to be more effective ones to provide the fire resistance of a steel construction during 30 minutes (R30). In turn, the use of the above ratio of 3.5:1:1.5 can provide the limit of the fire resistance of steel construction during 60 minutes (R60). The mixture of melamine and dicyandiamide in the intumescent system causes a synergistic effect, which leads to a non-additive increase in the fire protective efficiency of the coating. The results of this study have been confirmed by full-scale fire tests; they may be used to develop effective means of fire protection of steel constructions.

Keywords: fire protection; intumescent coating; ammonium polyphosphate; melamine; pentaerythritol; titanium oxide; ethylene vinyl acetate polymer; expansion coefficient.

REFERENCES

1. Yasir M., Ahmad F., Yusoff P.S.M.M., Ullah S., Jimenez M. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*, 2019, vol. 36, pp. 334-363.
2. Puri R.G., Khanna A.S. Intumescent coatings: a review on recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, vol. 14, pp. 1-20.
3. Chian Y.M., Kun Y.M., Huat S.L., Han B.J., Durairaj R., Ching N.T., Yuen T.J. Optimization of flame-retardant additives on fire protection performance and thermal properties of water-based intumescent coating. *Journal of Advanced Research in Applied Mechanics*, 2018, vol. 49, pp. 12-23.
4. Vakhitova L., Drizhd V., Taran N., Kalafat K., Bessarabov V. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, vol. 6, no. 10, pp. 19-24.
5. Kaur J., Ahmad F., Ullah S., Yusoff P.S.M.M., Ahmad R. The role of bentonite clay on improvement in char adhesion of intumescent fire-retardant coating with steel substrate. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, vol. 42, pp. 2043-2053.
6. Bourbigot S., Sarazin J., Samyn F., Jimenez M. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: reaction to fire and mechanistic aspects. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, vol. 161, pp. 235-244.
7. Kim H., Kim D.W., Vasagar V., Ha H., Nazarenko S., Ellison C.J. Polydopamine-graphene oxide flame retardant nanocoatings applied via an aqueous liquid crystalline scaffold. *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, article no. 1803172.
8. Xia Y., Jin F., Mao Z., Guan Y., Zheng A. Effects of ammonium polyphosphate to pentaerythritol ratio on composition and properties of carbonaceous foam deriving from intumescent flame-retardant polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 107, pp. 64-73.
9. Beh J.H., Yew M.C., Yew M.K., Saw L.H. Fire protection performance and thermal behavior of thin film intumescent coating. *Coatings*, 2019, vol. 9, article no. 483.
10. Yasir M., Amir N., Ahmad F., Ullah S., Jimenez M. Effect of basalt fibers dispersion on steel fire protection performance of epoxy-based intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol. 122, pp. 229-238.
11. Lucherini A., Abusamha N., Segall-Brown J., Maluk C. Experimental study on the onset of swelling for thin intumescent coatings. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1107, article no. 032017.
12. Kalafat K.V., Vakhitova L.N., *Analiticheskiy obzor sredstv ognezashchity stal'nykh konstruksiy 2019–2020* [Analytical review of fire protection means of steel structures 2019–2020]. USCC Publishers, Kyiv, 2019. 200 p. (in Russian).
13. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Multiscale experimental approach for developing high-performance intumescent coatings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006 vol. 45, pp. 4500-4508.
14. Vakhitova L.N., Taran N.A., Lapushkin M.P., Dryzhd V.L., Lakhtarenko N.V., Popov A.F. Solid-phase aminolysis in the ammonium polyphosphate–pentaerythritol–amine system. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2012, vol. 48, pp. 176-181.