

ВПЛИВ АРМУВАЛЬНИХ ДОМІШОК НА ВОГНЕЗАХИСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕПОКСИДНОЇ ІНТУМЕСЦЕНТНОЇ СИСТЕМИ

Калафат К.В.², Таран Н.А.¹, Бессарабов В.І.^{1,2}, Вахітова Л.М.¹

¹Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ досліджень нуклеофільних реакцій, м Київ, Україна, e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

²Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра промислової фармації, кафедра прикладної екології, технології полімерів і хімічних волокон, м Київ, Україна, e-mail: drvib500@gmail.com

Досліджено вогнезахисну ефективність двох типів епоксидних інтумесцентних систем складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит та поліфосфат амонію/меламін/ борна кислота. Показано, що вогнезахисна ефективність системи поліфосфат амонію/меламін/борна кислота перевищує аналогічну величину системи поліфосфат амонію/меламін/ пентаеритрит більше ніж на 20 %. Досліджено вплив мінерального та органічного волокна на термічні та вогнезахисні властивості епоксидних інтумесцентних систем. Встановлено, що волокна органічної природи зменшують, а мінеральні алюмосилікатні волокна збільшують межу вогнестійкості металевих пластин в середньому на 10-15 %. Найбільш ефективною армувальною домішкою з класу алюмосилікатних волокон в інтумесцентні епоксидні покриття, які забезпечують максимальні показники вогне- та водостійкості, є волокна, що розкладаються при температурі вище 1000 °С. Запропоновані підходи щодо застосування мінеральних волокон з метою підвищення вогнезахисної ефективності та експлуатаційних властивостей інтумесцентних покриттів можуть бути використані, як перспективні, при розробці довговічних вогнезахисних покриттів реактивного типу для умов вуглеводневої пожежі.

Ключові слова: вогнезахист, епоксидне інтумесцентне покриття, армувальна домішка.

INFLUENCE OF REINFORCING ADDITIVE ON FIRE RETARDANT CHARACTERISTICS OF EPOXIDE INTUMESCENT SYSTEM

Kalafat K.V.², Taran N.A¹, Bessarabov V.I.^{1,2}, Vakhitova L.M.¹

¹LM Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Nucleophilic Reaction Research, Kyiv, Ukraine, e-mail: e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

²Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Industrial Pharmacy, Department of Applied Ecology, Technology of Polymers and Chemical Fibers, Kyiv, Ukraine, e-mail: drvib500@gmail.com

The fire retardant efficiency of two types of epoxy intumescent systems of ammonium polyphosphate/melamine/pentaerythritol and ammonium polyphosphate/melamine/boric acid has been studied. It has been shown that the second type of system fire retardant efficiency of the ammonium polyphosphate melamine/boric acid system exceeds the similar value of the ammonium polyphosphate/melamine/pentaerythritol system by more than 20%. The influence of mineral and organic fibers on the thermal and fire retardant properties of epoxy intumescent systems has been studied. It has been established that fibers of organic nature reduce, and mineral aluminosilicate fibers increase the limit of fire resistance of metal plates by an average of 10-15%. The most effective reinforcing additive from the class of aluminosilicate fibers in intumescent epoxy coatings, which provide maximum fire and water resistance, are fibers that decompose at temperatures above 1000°C. The proposed approaches to use of mineral fibers to improve the fire-retardant efficiency and performance properties of intumescent coatings can be used as promising in the development of durable fire-retardant coatings of the reactive type for hydrocarbon fire conditions.

Keywords: fire protection, epoxy intumescent coating, reinforcing additive

Традиційна інтумесцентна система, яка складається з донору кислоти, карбонізуючого агенту та газоутворювача, під час пожежі здатна утворювати досить м'який пінококс, який легко відділяється від субстратів [1] і не може ефективно захистити конструкції в умовах вуглеводневої пожежі. Тому вогнезахисні покриття інтумесцентного типу потребують додавання армувальних матеріалів для підвищення міцності і адгезії коксового шару [2].

Армувальні добавки можуть мати різноманітну структуру та хімічний склад. Так, автори роботи [1] використовували скловолокно і базальтоне волокно для впливу на вогнезахисні та морфологічні характеристики коксу. В роботі [3] як армувальні добавки досліджували бентонітові глини, які суттєво впливали на адгезію та термічні властивості коксу. В дослідженнях [4 - 6] описано позитивний вплив терморозширеного графіту, Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, колоїдного діоксиду кремнію, скловолокна, мулітом-кремнеземного пилу, воластоніту на вогнезахисні властивості покриттів інтумесцентного типу.

На даний час не існує універсальних армувальних компонентів та регламентованого вмісту їх у вогнезахисних системах [7]. Для кожної суміші вони індивідуальні і підбір таких компонентів потребує проведення додаткових експериментальних досліджень в кожному окремому випадку [8, 9]. Тому дослідження впливу армувальних добавок – наноглин, волокон на адгезію, міцність, фізико-хімічні характеристики теплоізолюючого коксового шару є актуальним науково-практичним завданням при розробці рецептур та інноваційних технологій вогнезахисного покриття реактивного типу для умов вуглеводневої пожежі.

Мета дослідження: вивчення впливу мінеральних та органічних волокон на вогнезахисну ефективність епоксидних інтумесцентних вогнезахисних покриттів.

Основні типи епоксидних інтумесцентних композицій (ІК), які використовуються в практиці вогнезахисту умовно можна розділити на 3 групи: традиційні поліфосфатні інтумесцентні системи складу поліфосфат амонію (APP)/меламін (MA)/пентаеритрит (PER); системи з борною кислотою (БК); змішані інтумесцентні системи – поліфосфатні з борною кислотою складу APP/MA/БК.

Матеріали і методи дослідження.

В дослідженні використовували епоксидну смолу ЕД-20 (Росхімпром, РФ), 50 %-ну дисперсію співполімеру етиленвінілацетату Mowilith LDM 1780 (Clariant, Німеччина), поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 (Shifang

Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай), пентаеритрит мікронізований марки RN-P40, меламін RN-M40 (Roshal Group, РФ), мінеральні волокна марки Larinus (Нідерланди) – CF-30, CF-50, MS-605, органічне поліпропіленове фіброволокно (ТОВ «Нагода-Трейд», Україна), термореактивний графіт EG-250 (EG) (Beijing Great Wall Co., Ltd., Китай), борну кислоту (ТОВ Єврохім, Україна).

Вогневі випробування за методом «пальника Бунзена» застосовувалися згідно зі стандартом ASTM E-119 для порівняння швидкості зростання температури сталевієї пластини, на яку нанесені різні ІС. Як пальник використовується паяльна лампа з рідким пальним, полум'я якої імітує умови вуглеводневої пожежі. Окремими дослідженнями було встановлено, що температура полум'я пальника досягає показника 950 °С за 4 – 5 хв та протягом експерименту зростає до 1100 °С [10].

Приготування інтумесцентних композицій зі співполімером етилену з вінілацетатом (EVA). В бісерний млин поміщали компоненти інтумесцентної системи: поліфосфат амонію, пентаеритрит, меламін, оксид титану, воду. Суміш перемішували протягом 30 хв, відокремлювали від бісеру. До отриманої пасти додавали розчин нанокompозиту EVA-ММТ.

Приготування інтумесцентної композиції з епоксидною смолою (EP). В лабораторний дисольвер поміщали епоксидну смолу та компоненти інтумесцентної системи у необхідних співвідношеннях. Суміш перемішували протягом 30 хв. До отриманої пасти додавали розчин нанокompозиту (без затверджувача). Для затвердження ІК додавали затверджувач ПЕПА.

Результати дослідження.

За методиками, що описані вище, були виготовлені епоксидні інтумесцентні композиції (ІК-1 – ІК-4) та інтумесцентні фарби на основі цих композицій, а також ІК, що містить EVA (ІК-5). Склад ІК-1 – ІК-5 наведено у таблиці 1. При виготовленні зразків для проведення досліджень зразки

висушували при температурі не вище 60 °С та зберігали в умовах сухого ексикатору.

Таблиця 1. Склад інтумесцентних композицій.

Назва ІК	Компонент, мас. %									
	ЕД-20	EVA	APP	MA	PER	БК	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ММТ	ПЕПА
ІК-1	120		120	40	40			30	12	20
ІК-2	160		80	8	8	40	8	8	16	30
ІК-3	100		140			48	8	16	10	17
ІК-4	120		120	12		32	8	16	12	20
ІК-5		40	60	20	20			10	6	

Для вивчення впливу волокон на вогнезахисну ефективність покриття були приготовані ІК, наведені у таблиці 2. У якості волокна були випробувані мінеральні волокна CF-30, CF-50, MS-605, як органічне волокно досліджували поліпропіленове фіброволокно (ПП). Волокна вмішувалися у готову ІК на низьких швидкостях обертів дисольвера (до 300 об/хв), щоб не подрібнити та не пошкодити структуру волокна.

Таблиця 2. Склад інтумесцентних композицій з волокном.

Назва ІК	Компонент, мас. %							
	ІК-1	ІК-4	ІК-5	ІК-6	CF-30	CF-50	MS-605	ПП
ІК-1-30	100				4			
ІК-1-605	100						4	
ІК-1-ПП	100							4
ІК-4-30		100			4			
ІК-4-605		100					4	
ІК-4-ПП		100						4
ІК-5-30			100		4			
ІК-5-50			100			4		

З композицій ІК-1 – ІК-5 були виготовлені зразки для проведення подальших досліджень. Зразки покриттів, рецептури яких наведені в таблицях 1 і 2, були випробувані на вогнезахисну ефективність за методом «пальника Бунзена» (рис. 1). Оскільки товщина вогнезахисного шару покриттів епоксидного типу була фактично однаковою та складала біля 5 мм сухого шару, то буде коректним порівняння значень межі вогнестійкості (R - часу, за який температура на зворотній частині пластини досягає 500 °С) пластин, оброблених серією ІК-1 – ІК-4.

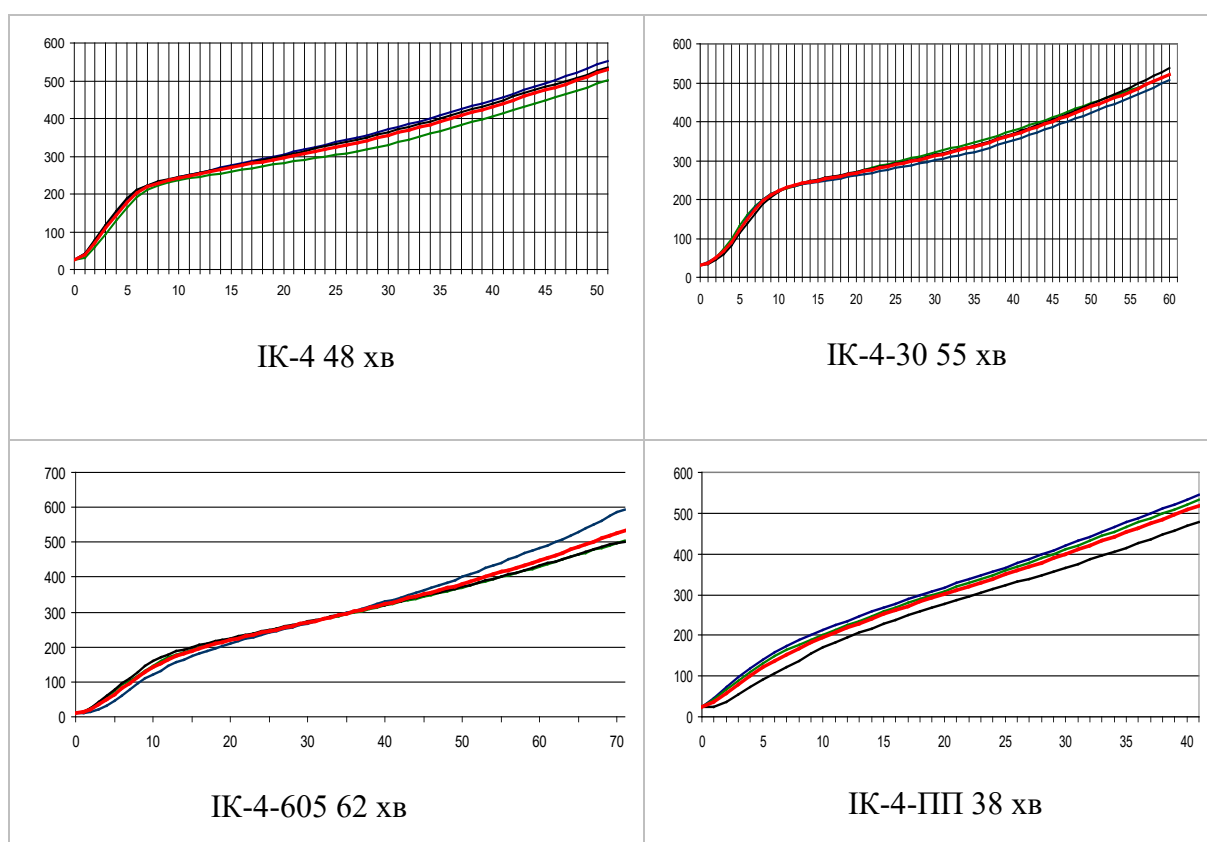


Рисунок 1. Залежність температури пластини з вогнезахисними покриттями ІК-4 (°С, вісь ординат) від часу (хв, вісь абсцис) при проведенні випробувань за методом «пальника Бунзена».

На рисунку 1 наведені приклади залежності температури від часу нагрівання пластини пальником для серії покриттів ІК-4. Підсумковий

результат з випробувань вогнезахисної ефективності покриттів ІК-1 – ІК-5 представлений в таблиці 3.

Таблиця 3. Вогнезахисна ефективність пластин з вогнезахисними покриттями ІК-1 – ІК-5 за методом «пальника Бунзена».

Назва ІК	R, хв	Назва ІК	R, хв
ІК-1	45	ІК-1-ПП	17
ІК-2	32	ІК-4-30	55
ІК-3	46	ІК-4-605	62
ІК-4	49	ІК-4-ПП	38
ІК-5	35	ІК-5-30	41
ІК-1-30	45	ІК-5-50	43
ІК-1-605	48	-	-

На основі отриманих даних можна зробити наступні висновки щодо використання армування волокнами для підвищення вогнезахисної ефективності епоксидних покриттів для умов вуглеводневої пожежі:

- волокна органічної природи, такі як ПП, не можуть бути використані як армувальна домішка в жорстких пожежних умовах горіння вуглеводнів. Для епоксидної системи APP/MA/PER у присутності ПП спостерігається сповзання покриття й різке зменшення вогнезахисної ефективності – 17 хв для ІК-1-ПП проти 45 хв для ІК-1, або 38 хв для ІК-4-ПП проти 49 хв для ІК-4;

- епоксидні інтумесцентні системи APP/MA/PER є більш ефективними, ніж аналогічні системи з EVA(45 хв для ІК-1 та 35 хв для ІК-5);

- вогнезахисна ефективність змішаних ІС (поліфосфатні з борною кислотою, ІК-2 – ІК-4) перевищує вогнезахисну ефективність звичайних ІС (поліфосфатних ІК-1) як у присутності волокна, так і без нього. При цьому

значення межі вогнестійкості залежить від вмісту АРР в ІК, про що свідчить порівняння ІК-2 з ІК-3 та ІК-4.

Висновки.

1. Досліджено вогнезахисну ефективність двох типів епоксидних інтумесцентних систем складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит та поліфосфат амонію/меламін/борна кислота. Показано, що система другого типу є більш перспективною для умов вуглеводневої пожежі: вогнезахисна ефективність системи поліфосфат амонію/меламін/борна кислота перевищує аналогічну величину системи поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит більше ніж на 20 %.
2. Вивчено вплив мінерального та органічного волокна на термічні та вогнезахисні властивості епоксидних інтумесцентних систем. Встановлено, що волокна органічної природи зменшують, а мінеральні алюмосилікатні волокна збільшують межу вогнестійкості металевих пластин в середньому на 10-15 %.

Список літератури.

1. Amir N., Majid Abd. A.A., Ahmad F. Effects of Hybrid Fibre Reinforcement on Fire Resistance Performance and Char Morphology of Intumescent Coating // MATEC Web of Conferences. – 2016. – № 38 – P. 1–6.
2. Amir N., Ahmad F., Megat-Yusoff P.S.M. Charstrength of wool fibre reinforced epoxy-based intumescent coatings (FRIC) // Adv.Mat. Res. – 2013. – V.626. –P. 504–508.
3. The Role of Bentonite Clay on Improvement in Cha Adhesion of Intumescent Fire-Retardant Coatingwith Steel Substrate / J. Kaur, S. Ullah, P.S.M. Megat-Yusoff, R. Ahmad // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2017. – №42(5). – P. 2043–2053.

4. Ullah S., Ahmad F., Megat-Yusoff P.S.M. The Effect on Expansion and Thermal degradation of 63um Expandable Graphite on Intumescent fire retardant coating composition // *Res.J.Chem.EnvIRON.* – 2011. – Vol. 15(2). – P. 944–951.
5. Mohamad F.W., Ahmad F., Ullah S. Effect of Inorganic Fillers on Thermal Performance and Char Morphology of Intumescent Fire Retardant Coating // *Asian Journal of Scientific Research.* – 2013. – V. 6(2). – P. 263–271.
6. Армирование вспученного слоя огнезащитных покрытий / Л.Н. Вахитова, К.В. Калафат, М.П. Лапушкин, П.А. Фещенко // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 2007. – №7-8. – С.81-86.
7. Influence of inorganic fillers on the fire protection of intumescent coatings / S. Duquesne, P. Bachelet, S. Bellayer, S. Bourbigot, W. Mertens // *J. Fire Sci.* — 2013. – V. 3 (31). – P. 258–275.
8. Пути совершенствования огнезащитных терморасширяющихся составов для использования на объектах нефтегазового комплекса / О.В. Беззапонная, Е.В. Головина, А.Ю. Акулов, А.В. Калач, С.В. Шарапов, Е.В. Калач // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2017. – т. 26, № 12. — С. 14–23.
9. The effects of thermophysical properties and environmental conditions on fire performance of intumescent coatings on glassfibre-reinforced epoxy composites / B. Kandola, P. Luangtriratana, S. Duquesne, S. Bourbigot // *Materials.* – 2015. – V. 8.(8) – 5216-5237.
10. Standard Test Methods for Fire Tests of Building Construction and Materials. ASTM E119. American National Standard. 36 p. URL: www.astm.org