

## **ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СИСТЕМ РЕАКТИВНОГО ВОГНЕЗАХИСТУ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)**

**Вахітова Л.М.<sup>1</sup>, Таран Н.А.<sup>1</sup>, Калафат К.В.<sup>1</sup>, Бессарабов В.І.<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup>Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра промислової фармації, м Київ, Україна, e-mail: v.bessarabov@kyivpharma.eu

---

**В огляді розглянуто вплив полімерної складової вогнезахисних систем реактивного типу на ефективність покриттів. Встановлено вплив термічної деградації полімеру на механізм перетворень в інтумесцентній системі та утворення теплоізоляційного коксового шару. Особлива увага приділена інформації про методи модифікації полімерів та інтумесцентних систем шляхом застосування нанотехнологій. На прикладах впливу шаруватих алюмосилікатів на вогнезахисну ефективність покриттів продемонстрована перспективність та багатофункціональність нанопокриттів для реактивного вогнезахисту.**

---

**Ключові слова:** вогнезахист, інтумесцентне покриття, стиролакрилат, етиленвінілацетат, епоксидна смола, межа вогнестійкості

## **POLYMERIC MATERIALS FOR REACTIVE FIRE PROTECTION SYSTEMS (LITERATURE REVIEW)**

**Vakhitova L.M.<sup>1</sup>, Taran N.A.<sup>1</sup>, Kalafat K.V.<sup>1</sup>, Bessarabov V.I.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Nucleophilic Reactions Research, Kyiv, Ukraine, e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

<sup>2</sup>Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Industrial Pharmacy, Kyiv, Ukraine, e-mail: v.bessarabov@kyivpharma.eu

---

**The review considers the influence of polymer component of reactive fire protection systems on the effectiveness of coatings. The influence of thermal degradation of polymer on the mechanism of transformations in the intumescent system and formation of heat-**

insulating char layer has been found. Particular attention is paid to information on methods of modification of polymers and intumescent systems through the use of nanotechnologies. Examples of the influence of layered aluminosilicates on the fire retardant efficiency of coatings demonstrate the prospects and versatility of nanocoatings for reactive fire protection.

---

**Key words:** fire protection, intumescent coating, styrene acrylate, ethylene vinyl acetate, epoxy resin, fire resistance limit

**Вступ.** Технологія інтумесцентних покриттів для сталевих конструкцій практично не змінюється протягом останніх 40 років. Основними реактивними компонентами традиційної ІС виступають [1, 2]: донор кислоти – фосфати, поліфосфати амонію (APP); карбонізуючий агент – пентаеритрит (PE) або його аналоги; газоутворювач – похідні меламіну (MA), диціандіаміду, сечовини. У вигляді вогнезахисної фарби ІС додатково містить полімерне зв'язуюче, пігмент, наповнювачі та реологічні домішки.

За природою полімерної складової інтумесцентні композиції для сталевих конструкцій слід розділити на дві групи [3]:

- фарби, що містять водні дисперсії полімерів (найчастіше співполімери вінілацетату (VA): етилену з вінілацетатом (EVA), вінілацетата з вінілверсататом (VAVV), вінілацетату з акрилатом (VAA) [4, 5]);
- фарби на основі органорозчинних полімерів (співполімери стиролу з акрилатами (SA), вінілтолуолу з акрилатами (VTAC) [6]).

Окрім вказаних вище полімерних матеріалів у практиці вогнезахисту застосовуються епоксидні смоли, поліуретанові та силіконові полімери. Але вогнезахисні покриття на їх основі належать до більш високого цінового сегменту й застосовуються, як правило, для вогнезахисту конструкцій в умовах вуглеводневої пожежі [4].

Патентні дослідження та інформація з відкритих джерел дозволяють запропонувати усталені інтумесцентні основи вогнезахисних засобів, які в наш час виготовляються світовою промисловістю (табл. 1).

**Таблиця 1. Склад (%) типових рецептур сучасних вогнезахисних покриттів [7]**

Компонент	APP	MA	PE	Полімер	TiO <sub>2</sub>
Органорозчинні ІС	25–27	8–10	8–10	9–11	7–10
Водно-дисперсійні ІС	23–25	8–10	8–10	12–14*	9–11

*Примітка: \* у перерахунку на нелеткі речовини*

Дані табл. 1 свідчать, що типові вогнезахисні композиції мають приблизно ідентичний склад як за переліком компонентів, так і за їх співвідношенням. Тому дослідники, як правило, не звертають особливої уваги на вплив полімерної складової (наприклад, EVA чи SA) на механізми хімічної взаємодії, особливості побудови теплоізоляційного коксового шару та термодеструкції ІС в умовах пожежного впливу [8]. Зазвичай вибір між водно-дисперсійними чи органорозчинними інтумесцентними фарбами та покриттями полягає у порівнянні їх експлуатаційних характеристик. Існує загальноприйнята думка, що водно-дисперсійні ІС є більш екологічними, в той час, як органорозчинні ІС є більш стійкими до дії вологи та інших атмосферних і хімічних факторів [9].

Слід підкреслити, що інформація науково-технічних джерел щодо впливу природи полімерів на вогнезахисну ефективність інтумесцентних покриттів є обмеженою та не систематизованою [2, 4]. Виходячи з припущення, що при 200 °С полімери, як правило, повністю зазнають деструкції, за головну функцію полімерного зв'язуючого приймається забезпечення формування плівки покриття та її адгезії до різних субстратів.

Тому дослідження впливу полімерів різної хімічної природи на вогнезахисну ефективність інтумесцентних водних та органорозчинних композицій має не тільки науковий а й практичний інтерес, пов'язаний з мінімізацією витрат на вогнезахист конструкцій із металу та на сталеве будівництво у цілому.

**Механізм реактивного вогнезахисту.** В умовах пожежі між компонентами інтумесцентного покриття відбувається комплекс хімічних

перетворень, що приводять до формування обвугленого шару [2, 10, 11]. 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 [12]:

- активація ІС (200-300 °С) – початок теплової деградації ІС, пов'язаний з термодеструкцією індивідуальних компонентів ІС та вивільненням летких компонентів чи продуктів реакцій;
- основні хімічні процеси (350-500 °С) – активна фаза хімічних перетворень, що є необхідною для формування теплоізоляційного вогнезахисного шару: алкоголіз фрагментів АРР гідроксильними групами РЕ, утворення термічно нестійких ефірів, їх перегрупування в первинні фосфор-вуглецеві каркаси, термодеструкція МА, аміноліз ненасичених атомів С та Р, які присутні у системі тощо;
- формування термостабільності вуглецевого каркасу (450-550 °С) – окислення ненасичених зв'язків, перегрупування утворених у попередній фазі високомолекулярних сполук у термостійкі циклічні утворення;
- окислення фосфор-вуглецевого каркасу (500-650 °С) – термічний розпад коксового каркасу, ствердіння та утворення тугоплавких керамоподібних структур;
- 650 °С та вище – вигорання та руйнування коксового шару.

Слід розуміти, що температурні інтервали у запропонованому вище механізмі перехідної фази є приблизними та можуть зсуватись в залежності від хімічної природи та співвідношення компонентів ІС.

Представлений вище механізм хімічних перетворень в ІС багато років практично не змінюється й приймається практично апіорі. Крім того, у загальній послідовності хімічних реакцій не приймаються до уваги реакції за участю обов'язкового компонента ІС – полімеру. Як правило в науковій літературі обговорюються лише такі функції полімерного сполучного, як

плівкоутворення, регулювання реології, вплив на експлуатаційні властивості тощо.

Лише в деяких дослідженнях розглядаються фактори впливу полімеру на реологію розплавленого коксового шару [13, 14], на ефективність процесу розширення піни [15] та хімічні процеси утворення термостійких структур [13]. Найбільш вивченими є механізми термічної деструкції в інтумесцентних системах вінілових, вінілацетатних, акрилових та стиролакрилових співполімерів, як самих розповсюджених у засобах інтумесцентного вогнезахисту, що промислово виробляються [16].

**Вплив полімерної складової на ефективність інтумесцентного вогнезахисту.** Pimenta зі співавт. [8] вивчали вплив ІС складу APP (20-25 %)/PE (5-10 %)/MA (5-20 %) на термостабільність різних полімерних сполучних (20-30 % в ІС) та досліджували внесок полімерів у формування вугільних коксових каркасів. Як полімери були досліджені: два співполімери вінілацетату з вініловим ефіром версатикової кислоти (VAVV1 та VAVV2 – аналогічні водно-дисперсійні полімери з різним ступенем полімеризації), полівінілацетат (pVA), співполімер акрилової та метакрилової кислот (АМА), стиролу з бутилакриловою кислотою (SbA) та стиролу з акриловою кислотою (SA).

На рис. 1 представлені результати ТГА-аналізу досліджуваних полімерів. Для вінілових смол (рис. 1, а) основний ендотермічний пік деградації розташований близько 315 °С. Максимум термічного розкладання акрилових та стирол-акрилових полімерів (рис. 1, б) знаходиться в діапазоні 380-400 °С, що свідчить про більш високу термостійкість акрилових сполучних у зрівняні з вініловими.

Отримані результати узгоджується з дослідженнями термічної деградації pVA [17], де визначено дві основні стадії деградації. Перша та інтенсивна відбувається в інтервалі 300-400 °С і полягає в деацетилюванні в поєднанні з ланцюговими реакціями розщеплення на кінці полімерного

ланцюга. Між 400 і 500 °С спостерігається друга стадію деградації, яка складалася з деструкції полієнових ланцюгів.

Саме напрямком деструкції полімеру – розщеплення на леткі мономери чи деструкція з можливістю подальшого зшивання є відповідальними за утворення коксового шару ІС. На рис. 2 представлені вигляди спучених інтумесцентних покриттів APP/PE/MA/полімер [8]. Покриття, що містять у своєму складі співполімери вінілацетату з вініловим ефіром версатикової кислоти VAVV1 та VAVV2 демонструють найвищі коефіцієнти спучення та утворюють рівномірну регулярну піну.

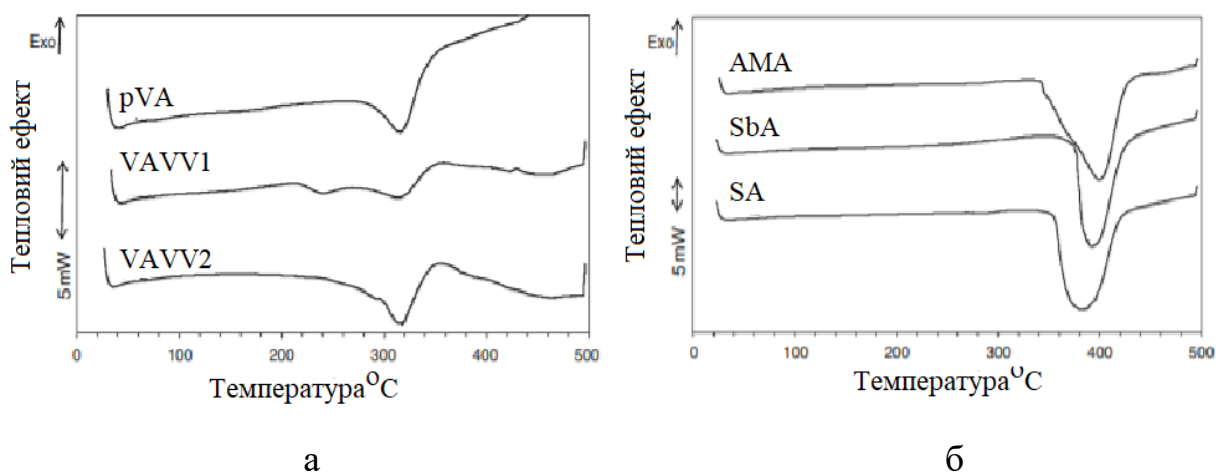


Рисунок 1. Результати ТГА-аналізу вінілових (а) та акрилових (б) полімерів [8].

Покриття на основі акрилових полімерів розвивають незначне й компактне спучення, яке лише умовно може забезпечити вогнезахисну ефективність у разі пожежі.

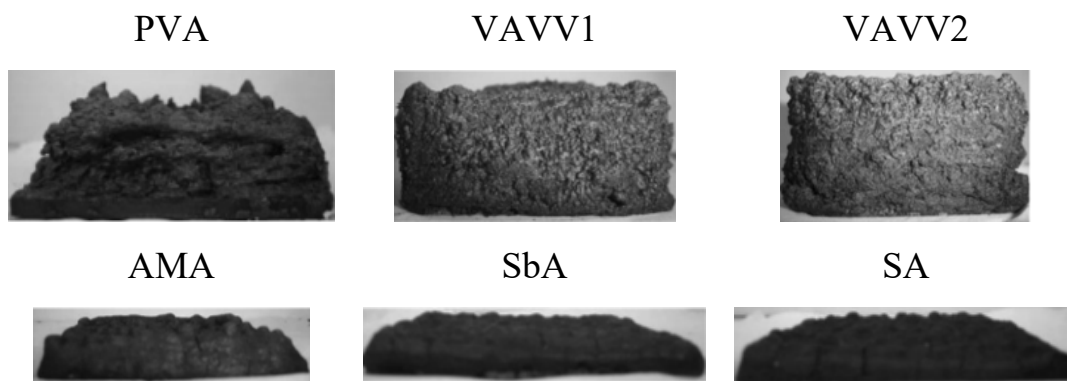


Рисунок 2. Зовнішній вигляд спучених покриттів [8].

На думку авторів [14, 18, 19] полімерна складова покриття сприяє обвугленню та утворенню міцного коксового шару у разі утворення між полімером та APP стабільного продукту .

Результати взаємодії EVA з APP представлені в роботі Bourbigot [20], де розглянуто два типи інтумесценції з EVA: на основі розширюваного графіту (EG, фізичне розширення) та модифікованого поліфосфату амонію (AP760, хімічне розширення). Під час експериментів з конускалориметрії на тильній стороні зразків матеріалів розміщували термопари, щоб вимірювати температуру як функцію від часу та кількісно оцінити ефективність утвореного коксового шару. На рис. 3 представлені залежності температури вихідного полімеру EVA та його сумішей з EG та AP760 (10 мас.%), комбінації AP760/EG (по 5 мас.%) та тригідрату алюмінію ATH (65 мас.%) від часу нагрівання.

Отримані результати демонструють, що суміші EVA з AP760 та EG утворюють захисний бар'єр, який обмежує передачу тепла за рахунок утворення вугільних термостійких структур. ЯМР дослідження суміші EVA/AP760 у процесі нагрівання дозволяють визначити послідовність стадій деструкції полімеру: деацетилювання EVA, утворення поліетиленових ланцюгів, що містять ненасичені вуглеці, утворення ароматичних та поліароматичних структур.

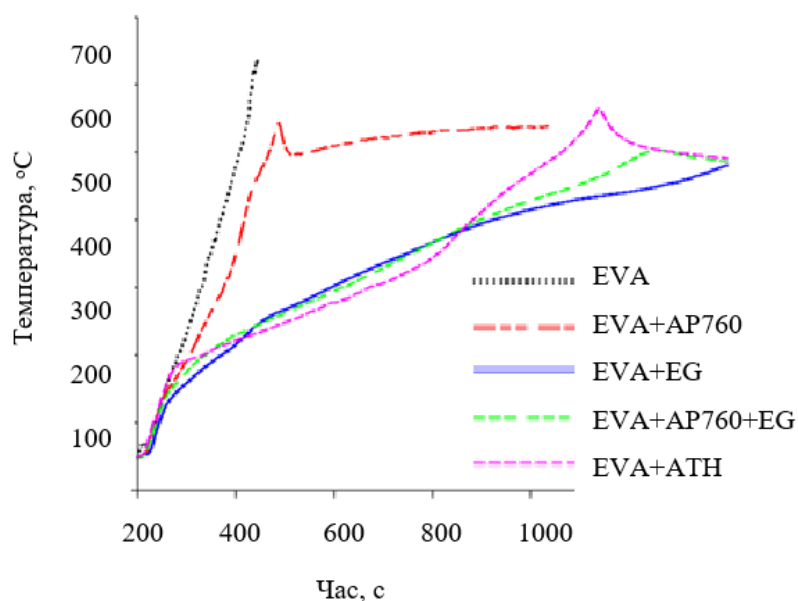


Рисунок 3. Залежність температури задньої панелі зразка від часу нагрівання під час експерименту з конусокалориметрії [20].

В дослідженні [18] визначено вплив полімерів різної природи – етиленвінілацетату (IC1), вінілацетатверсатату (IC2), стиролакрилатів (водна композиція IC3, органорозчина IC4), та вінілтолуолакрилату (IC5) на процеси формування коксового шару інтумесцентних композицій та вогнезахисну ефективність відповідних покриттів. Встановлено, що процеси термодеструкції вінілацетатного полімеру більш гармонізовані з хімічними реакціями компонентів інтумесцентної системи, ніж аналогічні процеси для акрилатних ароматичних полімерів. Показано, що основні хімічні процеси з полімерами EVA та VAVV починаються після 300 °C та перебігають в інтервалі температур 350–600 °C. Для інших полімерів видимі хімічні перетворення починаються за температури 280 °C й тривають приблизно до 500 °C. Встановлено, що помітна деградація вуглець-фосфорного каркасу інтумесцентних композицій зі стиролакрилатними полімерами починається при 450 °C, що майже на 150 °C нижче температури деструкції композицій, що містять вінілацетатні зв'язуючі.



Залежності температури захищеної вогнезахисним покриттям металевої пластини від часу (рис. 4) підтверджують, що ефективність ІС з вінілацетатними співполімерами перевищує ефективність ІС з акрилатними співполімерами стирола та вінілтолуола. Визначені величини межі вогнестійкості наведено у табл. 2. Тут же представлені й значення лінійного коефіцієнта спучення покриттів  $K_1$ , який визначається як відношення середньої товщини коксового шару після випробувань до початкової товщини інтумесцентного покриття перед випробуваннями.

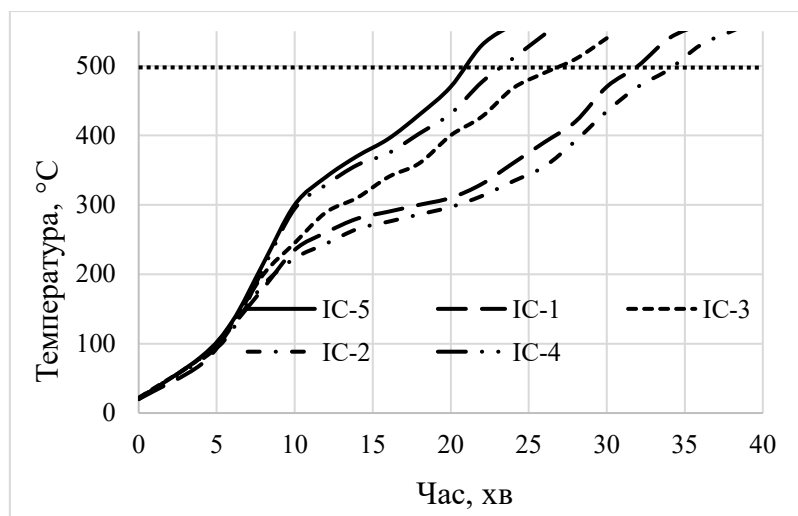


Рисунок 4. Залежність температури металевих пластин ( $T$ , °C), захищених інтумесцентними покриттями ІС1–ІС5 від часу дії полум'я (випробування у міні печі) [18]

**Таблиця 2. Межа вогнестійкості (час досягнення температури 500 °C) сталевих пластин, захищених інтумесцентними покриттями ІС1–ІС5 та значення їх лінійного коефіцієнту спучення**

Товщина покриття, мм	ІС1	ІС2	ІС3	ІС4	ІС5
	$1,61 \pm 0,04$	$1,58 \pm 0,09$	$1,63 \pm 0,07$	$1,64 \pm 0,10$	$1,59 \pm 0,08$
Межа вогнестійкості, хв	32	35	27	23	21
$K_1$	25	28	18	15	17

На рис. 5 представлений зовнішній вигляд зрізів коксових залишків ІС після 15 хв випробувань «пальником Бунзена». Цей експеримент підтверджує ключову роль полімеру у процесі формування теплоізоляційного шару ІС.

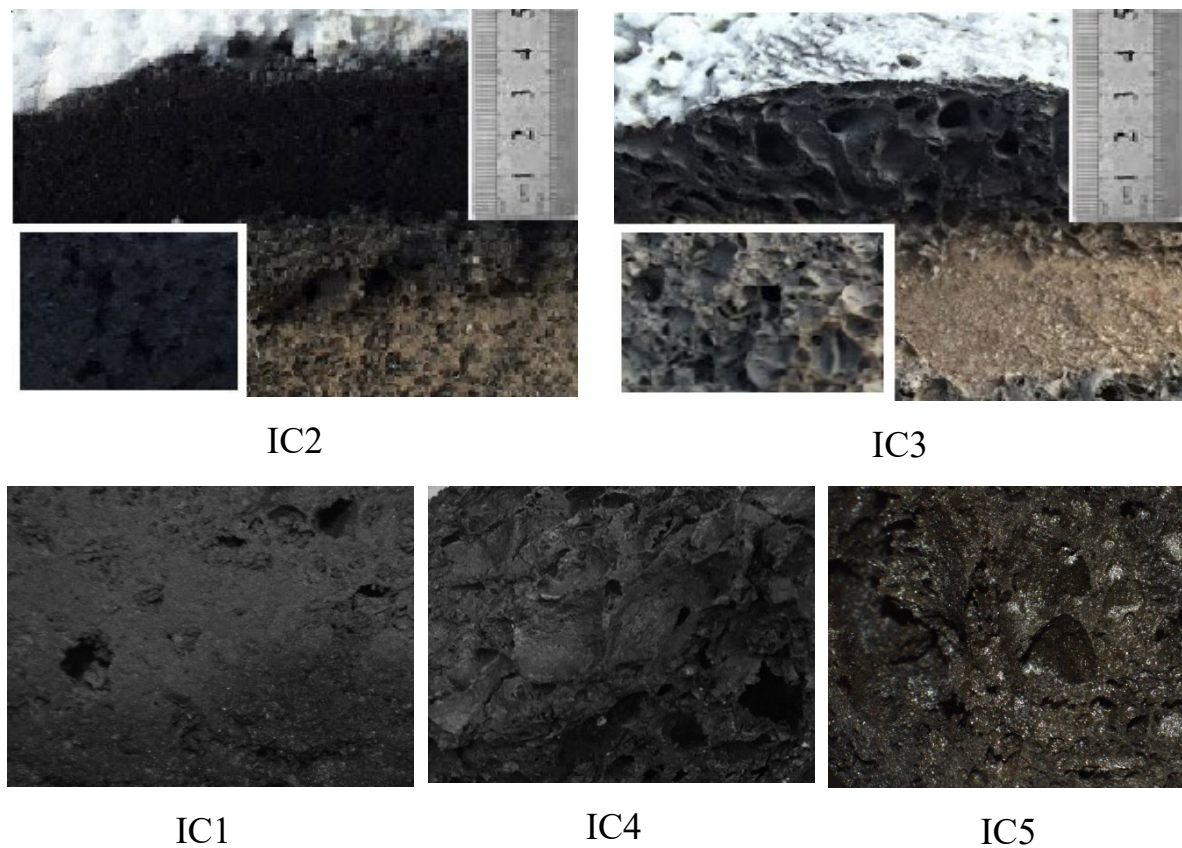


Рисунок 5. Зрізи коксових шарів інтумесцентних композицій після впливу «пальника Бунзена» протягом 15 хв [18]

Проведені дослідження демонструють [18], що інтумесцентні композиції із застосуванням акрилатних ароматичних полімерів є більш ефективними при малій товщині покриття в забезпеченні межі вогнестійкості 30 хв. А для забезпечення більш високих значень вогнестійкості слід використовувати інтумесцентні покриття, що містять як полімерну складову співполімери вінілацетату.

**Модифікація полімерів для підвищення вогнезахисної ефективності.** Використання наноречовин [19-25] для покращення

термічних та вогнезахисних властивостей полімерної матриці є сучасним підходом при конструюванні нових засобів реактивного вогнезахисту. Проте, зважаючи на специфічні умови здійснення реакцій в ІС (підвищені температури, горіння) коректне вивчення механізмів каталізу наночастками і його аналогами ускладнено. Як правило, версії про каталітичну дію будуються на аналогіях і на загальноприйнятій теорії каталізу за участю оксидів, чи шаруватих силікатів [26, 27]. Тим не менш, поряд із загальними каталітичними ефектами існують й кілька ексклюзивних механізмів для шаруватих наноматеріалів, опис яких представлений Wang в роботі [28]:

- ендотермічне розкладання LDH, пов'язане з виділенням води та  $\text{CO}_2$ , які розріджують займісті гази;
- каталіз іонами металів нанодомішки процесів обвуглювання різних видів, полімерів;
- каталітичний ефект в утворенні суцільного та компактного шару вугілля, подібного до графену з проміжних продуктів деструкції полімерів - поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

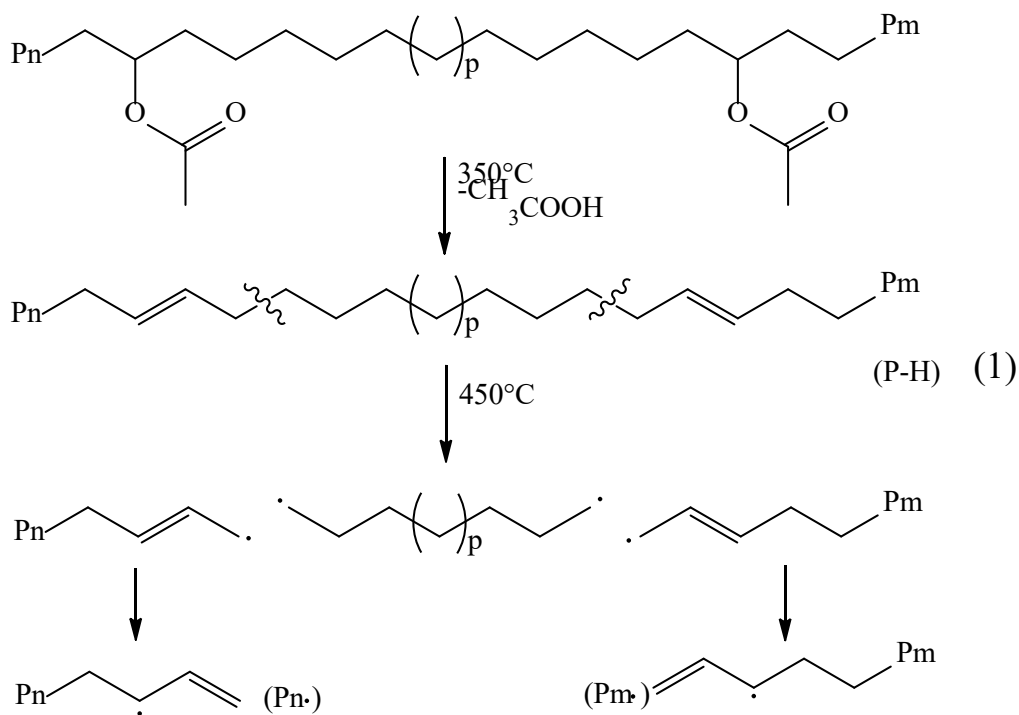
Відомо також, що наноглини в кислотній формі каталізують процеси вуглеводневої ароматизації [29], виконують роль пастки радикалів, прискорюють зшивання полімерних ланцюгів [30], приводячи до утворення сітчастих структур.

Дія глини на механізми термічних перетворень полімерів була вивчена та висвітлена в літературі на прикладі пінополістиролу [31], поліпропілену [32], співполімеру етилену з вінілацетатом [33], співполімеру бутадієн-акрилонітрилу зі стиролом [34]. В якості основного вогнезахисного ефекту, який створюють силікати, було запропоновано бар'єрні механізми: завдяки своїй шаруватій структурі та значній площі поверхні, вони розподіляються в масі полімеру та створюють перешкоди для переносу маси з полімеру в зону горіння, і переносу тепла до маси полімеру [35, 36]. Проте також показано, що додатково до фізичних бар'єрних ефектів силікати мають і

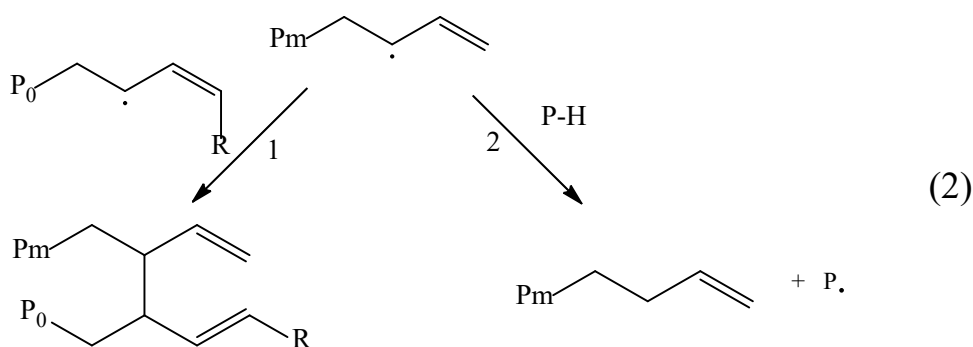
хімічний вплив на перетворення полімерів [37]. В табл. 3 наведені приклади варіантів зміни механізмів термічного розпаду полімерів в присутності органомодифікованого силікату.

Як свідчать дані табл. 3, найбільші зміни спостерігаються для співполімеру етилену з вінілацетатом, а також полімерів, що містять стирольні мономери. Для них же при дослідженнях теплофізичних властивостей спостерігається значне зниження пікової швидкості тепловиділення, що свідчить про зростання вогнезахисних властивостей системи.

Costache зі співавт. [38] вивчали характер впливу монтморилоніту, модифікованого довголанцюговими алкіламінами на високотемпературні перетворення EVA. Як було показано раніше, термічний розпад EVA відбувається у два етапи: відділення оцтової кислоти, за яким слідує розпад ненасиченого поліетиленового полімеру згідно з рівн. 1.



Отримані в ході реакції дірадикали можуть зазнавати на кожному кінці або видалення водню реакціями радикального переносу з початковим полімером, або втрату водню реакціями диспропорціонування. Відмінності деградації нанокompозиту та чистого співполімеру можуть виникати внаслідок вторинних реакцій, які можуть зазнавати вторинні алільні радикали. У присутності ММТ (1, рівн. 2) шари глини можуть обмежувати ці радикали, так що реакції рекомбінації стають набагато більш імовірними, ніж для чистого полімеру (2, рівн. 2).



**Таблиця 3. Модифікація шляхів розпаду полімерів в присутності наноглин**

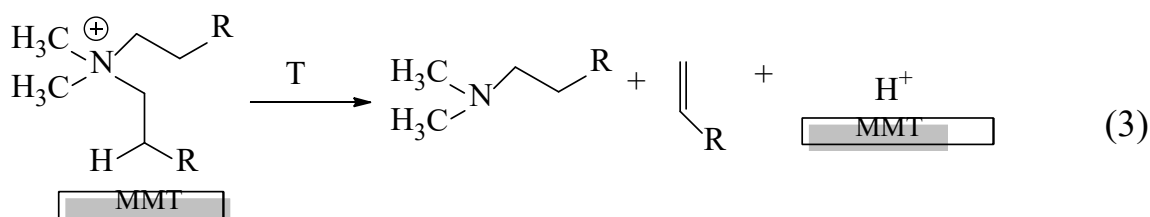
Полімер	Механізм розпаду полімеру	Механізм розпаду в присутності наноглини	Джерело
Полістирол	$\beta$ -розрив ланцюга (наприкінці та в середині)	Рекомбінація та випадковий розрив ланцюга	[38-41]
Співполімер етилену з вінілацетатом	Відділення бокових груп, диспропорціонування	Відділення водню, випадкові розриви ланцюга	[42, 43]
Співполімер стиролу з акрилонітрилом та акрилонітрилу з бутадієнстиролом	$\beta$ -розрив ланцюга (наприкінці та в середині)	Випадкові розриви ланцюга, рекомбінація	[41, 44]
Поліметилметакрилат	$\beta$ -розрив ланцюга	Без значних змін	[45]

Полієни, отримані в результаті наведених вище реакцій, вступають в ряд хімічних реакцій, що призводять до формування зшитих структур, які створюють обвуглений поверхневий шар [38]. Таким чином, поєднання коксової структури, утвореної компонентами інтумесцентної композиції в поєднанні з силікатним шаром надає поверхні теплоізолювального шару властивості кераміки.

Окрім того, у випадку полімерів і співполімерів полівінілхлориду, домішки органоглин можуть вплинути не тільки на вогнестійкість системи, а й на екологічні властивості, що може пояснюватися двома механізмами: створенням бар'єрних перешкод або завдяки властивості зв'язувати HCl [45, 46]. Це може відбуватися за наступними напрямками:

- шляхом взаємодії з лабільними атомами хлору в ланцюзі полімеру, таких як аліловий або третинний хлор, запобігаючи подальшому дегідрохлоруванню та перешкоджаючи утворенню подвійних зв'язків в системі. Цей процес повинен бути швидшим, ніж розпад основного ланцюга, і потребує дуже активного нуклеофілу;
- шляхом зв'язування хлористого водню, що утворюється при деградації полімеру, та дозволяє уникнути автокаталітичної деградації й знизити виділення токсичного хлороводню.

Каталітичний ефект органомодифікованих наноглин проявляється, як правило, при температурах вище 200 °С, при виникненні на поверхні силікатів кислотних центрів Бренстеда в результаті реакцій елімінування за Гофманом [47]:



Синергічну дію наноглин з APP для зниження горючості поліметилметакрилату (pMMA) вивчали Vahabi зі співавт. [48] методом конускалориметричних досліджень (табл. 4).

Результати табл. 4 демонструють різницю в термічній деградації та в показниках горючості pMMA, що містить три види неорганічних частинок: ZrO<sub>2</sub> (сферична морфологія), сепіоліт (фібрилярна морфологія) та ММТ (шарувата морфологія) в поєднанні з поліфосфатом амонію. Дослідження показали, що комбінація APP та сепіоліту (pMMA/APP/Сепіоліт, табл. 4) покращує вогневу поведінку pMMA порівняно з іншими домішками. Порівняння тестів конусного калориметра показало, що для суміші pMMA/APP/Сепіоліт присутній значний бар'єрний ефект. Рентгенівська мікротомографія коксових залишків пояснює найкращі результати з вогнезахисної ефективності, отримані для pMMA/APP/Сепіоліт. У цьому зразку відбувається максимальний розподіл частинок сепіоліту порівняно з ММТ.

**Таблиця 4. Результати конускалориметричних досліджень систем з домішками органомодифікованого монтморилоніту та сепіоліту [48]**

Система	Максимум швидкості тепловиділення, кВт/м <sup>2</sup>	Загальне тепловиділення, МДж/м <sup>2</sup>	Коксовий залишок, мас. %
pMMA	600	126	0
pMMA/APP	359	96	22
pMMA/ZrO <sub>2</sub>	370	100	24
pMMA/MMT	310	98	26
pMMA/Сепіоліт	248	92	26
pMMA/APP/ZrO <sub>2</sub>	369	98	24
pMMA/APP/MMT	233	94	20
pMMA/APP/Сепіоліт	209	90	29

Крім того, можливо джерелом цієї різниці є що геометрія наповнювачів, як це було доведено в роботі [49]. Слід також враховувати і каталітичний вплив сепіоліту [50], який може сприяти обвугленню рММА в присутності APP і, відповідно, підвищувати горючість системи.

Загальною тенденцією участі наносполук в термічних перетвореннях ІС є утворення сітчастих і циклічних термостійких структур і конгломератів, в склад яких входять і продукти термічної деградації полімерних сполучних. Ці структури забезпечують стійкість коксового шару як за механічними так за термічними властивостям.

У роботах Zanetti та Camino [51] показано, що полієн, отриманий при деацетилюванні EVA, вступає в ряд хімічних реакцій, що формують зшиті полієни [38], які створюють обвуглений керамічний поверхневий шар. Детальне вивчення хімічної взаємодії APP з тальком в широкому діапазоні температур (до 1000 °С) і співвідношень (від індивідуального APP до суміші з 33 % тальку) виконали Levchik зі співавт. [52]. На основі рентгенографічних досліджень було виділено кілька шляхів можливих хімічних перетворень і, відповідно, кінцевих продуктів взаємодії: до 600 °С –  $Mg_2P_4O_{12}$ ,  $MgP_4O_{11}$ ,  $SiP_2O_7$ , а близько 1000 °С – тільки  $SiP_2O_7$  і склоподібні фосфати магнію і кремнію. Не виключено, що шаруваті силікати продукують в парі з APP високотемпературні утворення аналогічних тугоплавких продуктів - силікоалюмофосфатів [53].

Вплив алюмосилікатів кальцію та натрію (цеоліти 4A, 13X, морденіт і ZSM-5) на термічний розклад і коксування системи APP/PE було вивчено за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та TGA в роботі [54]. Автори вважають, що цеоліти каталізують реакцію етерифікації між APP і PE при температурі нижче 250 °С і підсилюють зшивання та коксування за допомогою  $SiO_2$  і  $Al_2O_3$ , які утворюються при розкладанні цеолітів при температурі вище 250 °С. Зменшення швидкості розпаду коксового шару системи APP/ PE при високих температурах у присутності  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  та ММТ, як правило, пов'язують із взаємодією силікатів з



продуктами термічного розпаду APP, що призводить до утворення тетракоординованих кремнієвих сполук з утворенням ланцюга Si–O–P–O–Al–O–C та поліароматичних вуглеводнів [55].

У літературі відсутня інформація про вплив шаруватих силікатів на термічну стабільність меламіну і на механізм його розпаду в умовах високих температур. Відомо, що солі меламіну – фосфат і цианурат [56] легко інтеркалюються в структури ММТ за катіоно-обмінним механізмом і виявляють синергічний ефект при зниженні горючості поліпропілену PP та PE відповідно. Показано також, що ММТ, модифікований МА, забезпечує підвищену карбонізацію та бар'єрні властивості в порівнянні з поліолефінами, до складу яких входить Na-ММТ.

Незважаючи на складність і багатонаправленість хімічних реакцій між компонентами системи PA-6/APP/ММТ/EVA, як антипірена для поліпропілену (PP), [57] автори пропонують механізм інтумесценції, представлений на рис. 6.

Запропоноване протікання процесу за участю PA-6 (карбонізуючий агент) мало чим відрізняється від загальноприйнятих схем за участю ПЕ. Але на думку авторів [57], утворення полімерних структур між PA-6 і поліфосфорними кислотами (маршрут 6, рис. 1.10) збільшує в'язкість киплячого інтумесцентного шару та створюють бар'єрний ефект. А основні напрямки дії ММТ визначені, як:

- участь у формуванні алюмофосфаткерамічних структур (маршрут 4, рис. 6);
- каталіз процесів елімінування, заміщення, конденсації, обвуглювання у вигляді кислотних каталізаторів, утворених ММТ і оцтовою кислотою продуктом деструкції EVA (маршрут 3, рис. 6);
- утворення силікатних структур за участю ММТ на поверхні горючого матеріалу, які створюють захисний бар'єр.

Традиційна інтумесцентна система APP/PE/МА/полімер під впливом високих температур здатна утворювати досить м'який пінококс, який легко

відділяється від субстратів [58, 59]. Додавання в систему антипіренів, наноматеріалів в деякій мірі зміцнює коксовий шар, але вогнезахисні покриття все ж потребують застосування додаткових армувальних матеріалів для підвищення міцності і адгезії коксового шару [60].

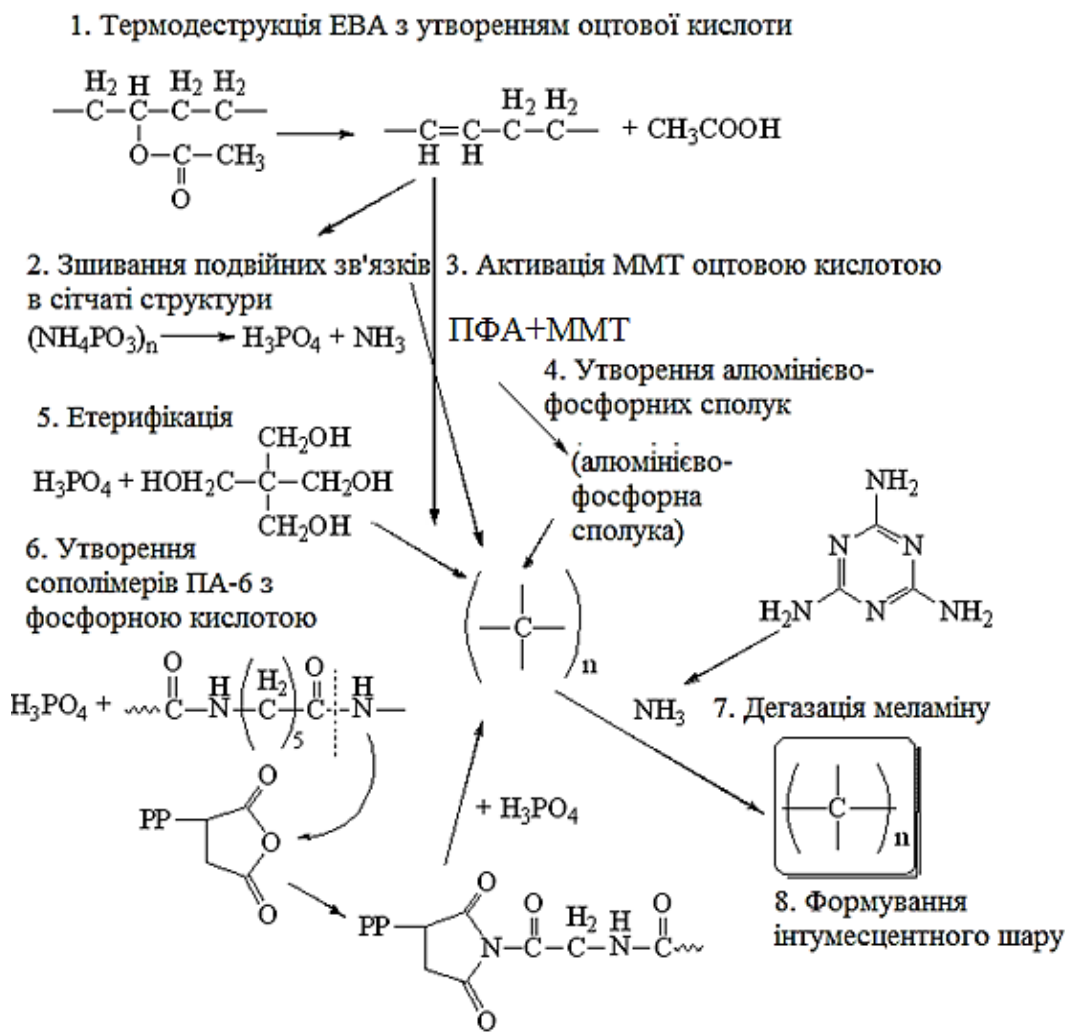


Рисунок 6. Схема механізму інтумесценції в системі PA-6/APP/MMT/EVA [57]

Армувальні добавки можуть мати різноманітну структуру та хімічний склад. Так, автори роботи [59] використовували скловолокно і базальтове волокно для впливу на вогнезахисні та морфологічні характеристики коксу. В роботі [61] досліджували вплив терморозширеного графіту, а в роботах [62, 63] було досліджено низку добавок, таких як скловолокно рублене,

муліто-кремнеземний пил, муліто-кремнеземна вата, воластоніт, базальтове волокно. В табл. 5 наведено основні типи домішок, які використовуються для покращення механічних властивостей інтумесцентного коксу різних вогнезахисних покриттів та описані напрямки їхньої дії в системі.

**Таблиця 5. Армувальні матеріали до інтумесцентних систем [59-63, 66, 67]**

Домішка	Тип покриття	Спостереження
Цеоліти	Класичні на основі APP та PE	Утворення і стабілізація фосфор-вуглецевого каркасу
Монтморилоніт та інші бентонітові глини (нативні та органомодифіковані)	Класичні на основі APP, MA та PE	Підвищення міцності та керамізація коксу, каталіз хімічних перетворень
Діоксид титану	Водні та органічні системи, в яких наявна фосфорна кислота або її джерела	Пігментація, підвищення міцності коксу
Графіт термореактивний	ІС для вуглеводневих пожеж з епоксидними або акриловими смолами	Утворення коксового шару з високими міцностними характеристиками
Водорозчинний силікат натрію, гідроксид алюмінію, каолін, тальк	Покриття на водній основі	Формування склоподібного теплового бар'єру
Вогнестійкі волокна (на основі оксидів алюмінію та кремнію, силікату алюмінію, базальтове, скловолокно), муліто-кремнеземний чи вата	Епоксидні та водо-розчинні ІС	Поліпшення високотемпературних показників та тривалості захисту. Підвищення міцності коксового залишку

Незважаючи на те, що укріплення інтумесцентних покриттів волокнами та іншими армувальними компонентами позитивно впливає на міцність та адгезію до металевих субстратів утвореного коксового шару, широкого розповсюдження цей метод підвищення ефективності інтумесцентного вогнезахисту не знайшов. Виключення складають

епоксидні інтумесцентні суміші для забезпечення протипожежної безпеки будівельних конструкцій в умовах вуглеводневої пожежі [61, 64, 65], для яких характерні значні вогневі та силові навантаження.

Тим не менш використання армувальних матеріалів для традиційних інтумесцентних систем АРР/РЕ/МА/полімер (вініловий, вінілацетатний, стиролакриловий тощо) може бути перспективним шляхом удосконалення вогнезахисної ефективності для досягнення межі вогнестійкості 120 хв та вище.

### **Висновки.**

Інформація про різнонаправленість механізмів термічної термодеструкції як індивідуальних полімерів, так і в складі ІС, дає підстави припустити, що саме варіація полімерної складової ІС дозволить регулювати вогнезахисну ефективність покриття в бік різних класів вогнестійкості R30 чи R120. Такий підхід, що полягає у розробці ІС за варіації полімерною частини, дозволить значно знизити товщину вогнезахисного покриття для необхідного значення межі вогнестійкості, а відповідно й зменшити вартість вогнезахисту.

Розробка ефективних рецептур та доцільних технологій вогнезахисних покриттів з заданим класом вогнестійкості R (для оптимізації залежності «товщина покриття – R») дозволить оптимізувати витрати на вогнезахисне обробляння сталевих конструкцій.

### Список літератури.

1. Yasir, M. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review / M. Yasir, F. Ahmad, P.S.M.M Yusoff, S. Ullah, M. Jimenez // Surface Engineering. 2019. Vol. 36, Issue 4. P. 334–363.

2. Puri, R. G. Intumescent coatings: A review on recent progress / R.G. Puri, A.S. Khanna // J. Coat. Technol. Res. 2016. Vol.14, Issue 1. P. 1–20.
3. Vakhitova, L. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings / L. Vakhitova, V. Drizhd, N. Taran, K. Kalafat, V. Bessarabov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 6, Issue 10. P. 10-16.
4. Weil, E.D. Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review / E.D. Weil // Journal of Fire Sciences. 2011. Vol.29, Issue 3. P.259–296.
5. Riva, A. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions / A. Riva, G. Camino, L. Fomperie, P. Amigouët // Polymer Degradation and Stability. 2003. Vol. 82, Issue 2. P. 341–346.
6. Патент US7288588B2, МПК C08K 5/00, C08K 5/01, C08J 3/22. Polymer binder for intumescent coatings/ Magnet S. (FR), Duquesne S. (FR), Delobel R. (FR), Jama C.(FR). заявник Eliokem S.A.S.Villejust (FR).- № 11/473615; заявл. 23.06.06; опубл. 26.10.06.
7. Ненахов, С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19, № 8. – С.11–58.
8. Pimenta, J.T. Effect of binder on performance of intumescent coatings / J.T. Pimenta, C. Goncalves, L. Hiliou, J.F.J Coelho, F.D. Magalhaes // J. Coat. Technol. Res. 2016. Vol. 13, Issue 2. P. 227-238.
9. Anees, S.M. A review on the environmental durability of intumescent coatings for steels / S.M. Anees, A. Dasari // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53, Issue 3. P.124–145.
10. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review / M. Yasir, F. Ahmad, P.S.M.M Yusoff, S. Ullah, M. Jimenez // Sur. Eng. 2019. Vol. 36. P. 334–363.

11. Effect of binder on performance of intumescent coatings/ J. Pimenta et al. // Journal of Coatings Technology and Research. 2015. Vol. 13. P. 227-238.
12. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Multiscale Experimental Approach for Developing High-Performance Intumescent Coatings // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45, № 13. P. 4500–4508.
13. Investigation of fire-resistance mechanisms of the ternary system (APP/MPP/TiO<sub>2</sub>) in PMMA / B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, R. Sonnier, V. Toniazzo, D. Ruch // Polym. Degrad. Stab. 2012. Vol. 11 (97). P. 2154–2161.
14. Griffin G. The Modeling of Heat Transfer across Intumescent Polymer Coatings // J. Fire Sci. 2010. Vol. 3 (28). P. 249–277.
15. Wang G., Yang J. Influences of Binder on Fire Protection and Anticorrosion Properties of Intumescent Resistive Coating for Steel Structure. Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204. P. 1186–1192.
16. Калафат К.В., Вахитова Л.Н. Аналитический обзор средств огнезащиты стальных конструкций 2019-2020. К.: «УЦСС», 2019. 200 с.
17. Rimez B, Rahier H, Van Assche G, Artoos T, Biesemans, M, Van Mele, B, The Thermal Degradation of Poly(vinyl acetate) and Poly(ethylene-co-vinyl Acetate), Part I: Experimental Study of the Degradation Mechanism/ B. Rimez et al. // Polymer Degradation and Stability. 2008. Vol. 93 P.800-810.
18. Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings for steel structures / K. Kalafat, N. Taran, V. Plavan, .V. Bessarabov, G. Zagoriy, L. Vakhitova / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2020, № 4(10-106). P. 45–54
19. Beyler C., Hirschler M. Thermal Decomposition of Polymers. In: DiNenno P. (ed.) SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd ed. Quincy, 2002. P. 110–131.
20. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects/ S. Bourbigot // Polymer Degradation and Stability. 2019. Vol. 161. P. 235-244.

21. Chrissafis K., Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers // *Thermochimica Acta*. 2011. № 523. P. 1–24.
22. Wang Y., Qiu X., Zheng J. Study the mechanism that carbon nanotubes improve thermal stability of polymer composites: An ingenious design idea with coating silica on CNTs and valuable in engineering applications // *Composites Science and Technology*. 2018. № 167. P. 529–538.
23. Effect of nanosilica on thermal, flammability and morphological properties of WF/RPS-based nanocomposites / M. Kiaei, H. Amiri, A. Samariha, N. Amani // *Cerme*. 2018. № 24 (1). P. 59–66.
24. Md Akil H., Ahmad Bakhtiar N.S.A., Che Ismail N.H. Hybrid Polymer Layered Silicate Nanocomposites // *Nanoclay Reinforced Polymer Composites* / M. Jawaid, A. Qaiss, R. Bouhfid (ed. by). Singapore: Springer, 2016. P. 195–207.
25. Sinha Ray S., Okamoto M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing // *Progress in Polymer Science*. 2003. № 28 (11). P. 1539–1641.
26. Understanding nano effects in catalysis / F. Yang et al. // *National Science Review*. 2015. Vol. 2 (2). P. 183–201.
27. Serp P., Machado B. Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. Royal Society of Chemistry, 2015. 555 p.
28. Wang X., Kalaliand E.N., Wang D-Y. Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers // *Nano Adv*. 2016. № 1. P. 1–16.
29. Catalytic charring–volatilization competition in organoclay nanocomposites / F. Bellucci et al. // *Polym Degrad Stabil*. 2007. Vol. 92 P. 425–436.
30. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene / H. Qin et al. // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 8386–8395.

31. Bourbigot S., Gilman J.W., Wilkie C.A. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite // *Polym. Degrad. Stabil.* 2004. №84. P. 483–492.
32. Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites / M. Zanetti, G. Camino, P. Reichert, R. Mulhaupt // *Macromol Rapid Commun.* 2001. №22. P. 176–180.
33. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate–EVA nanocomposites / M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mulhaupt // *Polymer.* 2001. Vol. 42. P. 4501–4507.
34. Flammability and thermal stability studies of ABS/montmorillonite nanocomposite / S. Wang, Y. Hu, Z. Lin, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen // *Polym. Int.* 2003. № 52. P. 1045–1049.
35. Additional Evidence for the Migration of clay upon heating of clay-polypropylene nanocomposites from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) / J. Hao, M. Lewin, C. Wilkie, J. Wang // *Polym. Deg. Stab.* 2006. № 91. P. 2482–2485.
36. Tang Y., Lewin M. New aspects of migration and flame retardancy in polymer nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability.* 2008. № 93. P. 1986–1995.
37. Zope I.S. Fire Retardancy Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites. Berlin: Springer Theses, 2018. 190 p.
38. Jang B.N., Wilkie C.A. The thermal degradation of polystyrene nanocomposites // *Polymer.* 2005. № 46. P. 2933–2942.
39. Jash P., Wilkie C.A. Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. №88 (3). P. 401–406.
40. Silicon-methoxide-modified clays and their polystyrene nanocomposites / J. Zhu, P. Start, K.A. Mauritz, C.A. Wilkie // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002. № 40. P. 1498–1503.



41. Costache M.C., David D.J., Wilkie C.A. Thermal Degradation of Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer Nanocomposites // *Polymer*. 2005. № 46. P. 6947–6958.
42. Investigation of flame retardancy in EVA / G. Camino, R. Sgobbi, C. Colombier, C. Scelza // *Fire Mater.* 2000. № 24. P. 85–90.
43. Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite / S. Bourbigot, D. L. Vanderhart, J. W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz, D. R. Paul // *Polymer*. 2004. № 45 (22). P. 7627–7638.
44. Su S., Jiang D. D., Wilkie C.A. Poly(methyl methacrylate), polypropylene and polyethylene nanocomposite formation by melt blending using novel polymerically-modified clays // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. № 83. P. 321–331.
45. Varbanov S., Borisov G. New tertiary phosphine oxides and their application as flame retardants for polymers // *Acta Polymerica*. 2008. № 39 (9). P. 507–515.
46. Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. 222 с.
47. Visakh P.M. Flame retardants. Polymer blends, composites and nanocomposites. Berlin: Springer, 2015. 314 p.
48. Investigation of thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate) composites by combination of APP with ZrO<sub>2</sub>, sepiolite or MMT / H. Vahabi, Q. Lin, C. Vagner, M. Cochez, M. Ferriol, P. Laheurt. // *Polym. Deg. Stab.* 2016. 124. P. 60–67.
49. The role of nanoparticle geometry in flame retardancy of polylactide nanocomposites containing aluminium phosphinate/ N.A. Isitman M Dogan, E Bayramli, C Kaynak // *Polymer Degradation and Stability*. 2012. Vol. 97, Issue 8. P.1285-1296.
50. Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites / D. García-López, J.F. Fernández, J.C. Merino, J. Santarén,

- J.M. Pastor // *Composites Science and Technology*. 2010. Vol. 70, Issue 10. P. 1429-1436.
51. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate–EVA nanocomposites / M. Zanetti et al. // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 4501–4507.
52. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate – inorganic compound mixtures. Part I: / G.F. Levchik, A.F. Selevitch, S.V. Levchik, A.I. Lesniskovich // *Thermochimica Acta*. 1994. Vol. 239. P. 41–49.
53. Yi D., Yang R. Ammonium polyphosphate/montmorillonite nanocompounds in polypropylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 118. P. 834–840.
54. Gengembre X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Ammonium Polyphosphate–Polyurethane System used as Fire–Retardant Additive in EVA / S. Duquesne et al. // *Journal of Fire Sciences*. 2003. Vol. 21 (2). P. 89–115.
55. Wang J., Wei P., Hao J. The effect of aluminosilicates on the intumescent ammonium polyphosphate–pentaerythritol flame retardant systems: an x-ray photoelectron spectroscopy study // *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC. 2001. P. 150.
56. Liu Y. Synergistic Effect between Montmorillonite Intercalated by Melamine and Intumescent Flame Retardant (IFR) on Polypropylene // *Advanced Materials Research*. 2011. № 295–297. P. 315–318.
57. PA–6 and EVA alloy/clay nanocomposites as char forming agents in poly(propylene) intumescent formulations / Y. Tang et al. // *Polym. Adv. Technol.* 2005. Vol. 16. P. 338–343.
58. 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.

59. Amir N., Majid A.A.Abd., Ahmad F. Effects of Hybrid Fibre Reinforcement on Fire Resistance Performance and Char Morphology of Intumescent // MATEC Web of Conferences 2016. 38, 03001. P.1-6.
60. Amir N., Ahmad F., Megat-Yusoff P.S.M. Char strength of wool fibre reinforced epoxy-based intumescent coatings (FRIC) // Adv.Mat. Res. 2013. V.626. P. 504–508.
61. 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.
62. Farhana Mohamad W., Ahmad F., Ullah S. Effect of Inorganic Filler on Thermal Performance and Char Morphology of Intumescent Fire Retardant Coating // Asian Journal of Scientific Research. 2013. V. 6(2). P. 263–271.
63. 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.
64. Effects of ammonium polyphosphate to pentaerythritol ratio on composition and properties of carbonaceous foam deriving from intumescent flame-retardant polypropylene/ Y. Xia, F. Jin, Z. Mao, Y. Guan, A. Zheng, // Polym. Degrad. Stab. 2014. 107. P. 64–73.
65. Fire Protection Performance and Thermal Behavior of Thin Film Intumescent Coating / J.H. Beh, M.C. Yew, M.K. Yew, L.H Saw // Coatings. 2019. Vol. 9 P. 483–494
66. Amir N., Ahmad F., Megat-Yusoff P. Mechanisms of Char Strengthening in the Fibre Reinforced Intumescent Coatings // Journal of Applied Sciences. 2012. № 12. P. 2459–2463.
67. Amir N. Ahmad F., Megat-Yusoff P. Study on the Fibre Reinforced Epoxy-based Intumescent Coating Formulations and Their Char Characteristics // Journal of Applied Sciences. 2011. № 11. P. 1678–1687.