

РЕОЛОГІЯ ПОЛІМЕРНИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ СТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

А. Р. ВАХІТОВ¹, К. В. КАЛАФАТ², В. І. ШОЛОГОН², Л. М. ВАХІТОВА²,
Н. А. ТАРАН², В. І. БЕССАРАБОВ^{1,2}

¹*Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, drvib500@gmail.com*

²*Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02000, lubovvakhitova@gmail.com*

Досліджено вплив наноглин на реологічні властивості інтумесцентних органорозчинних систем, що містять співполімери стиролакрилату. Встановлено, що ефективними тиксотропними домішками є виключно органомодифіковані шаруваті алюмосилікати бентонітового ряду (монтморилоніт, сепіоліт, смектит тощо). Присутність у вогнезахисній фарбі гідрофобних наноглин підвищує в 2 рази товщину максимального шару мокрого покриття, яку можливо нанести за один прохід. Домішки синтетичних та гідрофільних бентонітових силікатів практично не впливають на реологію досліджених інтумесцентних композицій.

1 Вступ

Вогнезахисні інтумесцентні композиції для сталевих конструкцій є найбільш розповсюдженими засобами вогнезахисту будівельних конструкцій у світовій практиці пожежної безпеки [1, 2]. Майже всі інтумесцентні фарби, які випускаються промислово, складаються з системи, що спучується: поліфосфат амонію (АРР), меламін (МА), пентаеритрит (РЕ). пігменту (зазвичай діоксид титану TiO_2), додаткових антипіренів та наповнювачів, реологічних домішок тощо [3, 4]. За 50 років практичного застосування інтумесцентного вогнезахисту були досягнуті значні результати щодо підвищення вогнезахисної ефективності полімерних покриттів, розширення сфери їх використання, поліпшення експлуатаційних та екологічних властивостей. Тим не менш, існує низка проблем, яка, незважаючи на універсальність, технологічність у нанесенні, естетичні характеристики [2, 4], обмежує застосування полімерних покриттів інтумесцентного типу. До одного з таких обмежень слід віднести необхідність нанесення декількох (від 2 до 10) шарів для досягнення регламентованої товщини, що значно підвищує вартість вогнезахисної обробки й об'єкту будівництва в цілому.

Особливо ця проблема набуває актуальності у зв'язку із стрімким збільшенням межі вогнестійкості сталевих конструкцій (R, хв), яку може забезпечити інтумесцентне покриття. Так за останні 10 років в результаті наукових розробок та створення інноваційних вогнезахисних інтумесцентних технологій спостерігається зростання показника R вдвічі – з 90 до 180 хв. [5]. Слід зауважити, що для досягнення межі вогнестійкості R180 товщина сухого покриття має становити 8-10 мм, що потребує нанесення 15-20 шарів фарби з обмеженням товщини мокрого шару 0,7-1,0 мм згідно з технічними рекомендаціями виробників [5]. Збільшити товщину покриття для нанесення за один прохід без провисань, підтьоків, відшарувань від поверхні металевої конструкції можливо удосконаленням реологічних властивостей фарби шляхом підбору оптимальних систем загушення.

Метою роботи є вивчення впливу наноглин на реологічний профіль та вогнезахисні властивості полімерної інтумесцентної фарби складу APP/MA/PE/TiO₂/співполімер стиролу з акрилатом (SA) у розчині сольвенту.

Модифікація інтумесцентних систем (IC) наноглинами є доволі вивченим аспектом підвищення вогнезахисної ефективності [6-8], але вплив наноглин на реологію інтумесцентних фарб є питанням не вивченим та відкритим для наукових досліджень.

2 Матеріали та методи дослідження впливу наноглин на реологію інтумесцентних фарб

2.1 Матеріали та обладнання, використані у експерименті

У дослідженні використовували поліфосфат амонію Exolit AP 422 (Clariant, Німеччина), пентаеритрит мікронізований марки Charmor PM40 (Perstorp Holding AB, Швеція), меламін (Borealis Agrolinz Melamine GmbH, Австрія), діоксид титану марки Ti-Pure R-902 (DuPont, США), співполімери стиролу з акрилатом – Pliolite AC80 (SA1) та Pliolite AC4 (SA2) виробництва Omnova Solutions (США).

Наноглини виробництва фірми BYK Additives & Instruments (Німеччина) представлені такими бентонітовими силікатами: Garamite 7305 (модифікована бензалконієм суміш монтморилоніту – $[M \cdot nH_2O](Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ і сепіоліту $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O$); Tixogel MP (бентоніт, модифікований четвертинним бензил(гідрогенізований таловий алкіл)диметил амонієм); Clayton HY (модифікований таловим алконієм монтморилоніт), Laponite EP – модифікований синтетичний силікат магнію, аналог гекторіту з формулою $CaO_3(Cr^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+})_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$; Optigel WA (бентоніт – $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$), Optibent 987 (активований природний смектит). Було досліджено також Organoclay 801D (монтморилоніт, модифікований таловим біс-гідроксіетилметиламонієм хлоридом) виробництва Zhejiang (Китай). Класифікація наноглин проведена за технічними описами фірми-виробника.

Дослідження реологічних властивостей інтумесцентної композиції здійснювали на ротаційному реометрі Brookfield DV-III. Визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій (K , cm^3/g) описані в роботі [10].

2.2 Приготування інтумесцентних композицій

Інтумесцентні композиції готували змішуванням в лабораторному бісерному млині компонентів інтумесцентної системи: поліфосфат амонію (31,4 г), пентаеритрит (36,6 г), меламін (36,6 г), діоксид титану (52,3 г), необхідну кількість відповідної наноглини, 41,9 г полімеру SA1 чи суміші полімерів SA1+SA2 у вигляді 30 % розчину у ксилолі. Склади досліджених інтумесцентних композицій представлені у таблиці 1.

Для визначення коефіцієнта спучення на сталеву пластину наносилася інтумесцентна композиція з середньої товщиною $1,50 \pm 0,10$ мм. Товщину покриттів вимірювали за допомогою магнітного товщиноміру Qnix1500. Пластина витримувалися при кімнатній температурі не менше

20 діб. Значення відповідних коефіцієнтів спучення покриттів IC1-IC9 наведені у таблиці 1.

Визначення густини отриманих інтумесцентних композицій (ρ , г/см³, табл. 2) здійснювали за ДСТУ ISO 2811-1:2019 (ISO 2811-1:2016, IDT).

Таблиця 1 – Склад (мас. ч) інтумесцентних композицій

№ IC	Наноглина*	APP/MA/PE/TiO ₂ мас.ч.	Полімер, мас.ч.		Коефіцієнт спучення, г/см ³
			SA1	SA2	
1	-	1	0,14	-	62
2		1	0,10	0,04	56
3	Garamite 7305	1	0,10	0,04	35
4	Tixogel MP	1	0,10	0,04	32
5	Clayton HY	1	0,10	0,04	34
6	Organoclay 801D	1	0,10	0,04	39
7	Laponite EP	1	0,10	0,04	52
8	Optigel WA	1	0,10	0,04	51
9	Optibent 987	1	0,10	0,04	51

Примітка: *вміст наноглини в інтумесцентній композиції 1% (мас).

3 Результати з дослідження реологічного профілю інтумесцентних систем

Вогнезахисні фарби та покриття мають бути придатними на всіх етапах життєвого циклу – при виробництві для диспергування компонентів та розливу продукту у тару, під час зберігання без наявної седиментації, у процесі нанесення із забезпеченням технологічної роботи обладнання, при формуванні покриття на підкладці без провисань, підтьоків та інших дефектів. Перераховані вимоги як і максимально допустима товщина мокрого покриття за один прохід залежать від реологічної поведінки вихідного лакофарбового продукту. Для неньютонівських матеріалів, якими є більшість фарб, в'язкість є функцією прикладеної напруги зсуву або швидкості зсуву, а основні процеси, (отримання, зберігання, нанесення) описуються за допомогою: швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$, с⁻¹), напруги зсуву (τ , Па), зсувної напруги (напруги, за якої починається пластична деформація: межа текучості (τ_0 , Па), в'язкості системи у стані спокою (η_0 , Па с), в'язкості при певній швидкості зсуву (η , Па с) та при високих швидкостях зсуву (η_∞ , Па с).

Віскозиметри Брукфілда призначені для вивчення реологічної поведінки рідин чи рідких матеріалів при низьких швидкостях зсуву – приблизно від 0,1 до 100 с⁻¹. Прилад Brookfield DV-III, на якому проводилися вимірювання, забезпечує максимальну швидкість обертів шпинделю 250 об/хв, що в перерахунку на швидкість зсуву γ відповідає 52,25 с⁻¹. Мінімальне значення швидкості зсуву γ , яке забезпечує прилад Brookfield DV-III, складає 0,209 с⁻¹.

Для прогнозування в'язкості покриття в умовах високих зсувів було використане рівняння Кассона [9]:

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \tau_0^{1/2}/\gamma^{1/2} \quad (1)$$

Рівняння (1) дає змогу визначити значення напруги τ_0 , яке відповідає швидкості зсуву $\gamma \rightarrow 0$ та визначається на приладі Брукфілду з великою похибкою, а також показник η_{∞} , що відповідає в'язкості, визначеній на приладах ІСІ при високих швидкостях зсуву. Лінеаризація даних з виміряної в'язкості композицій ІС1-ІС9 (табл. 1) в координатах $\eta^{1/2}$ від $\gamma^{-1/2}$, наведена на рисунку 1.

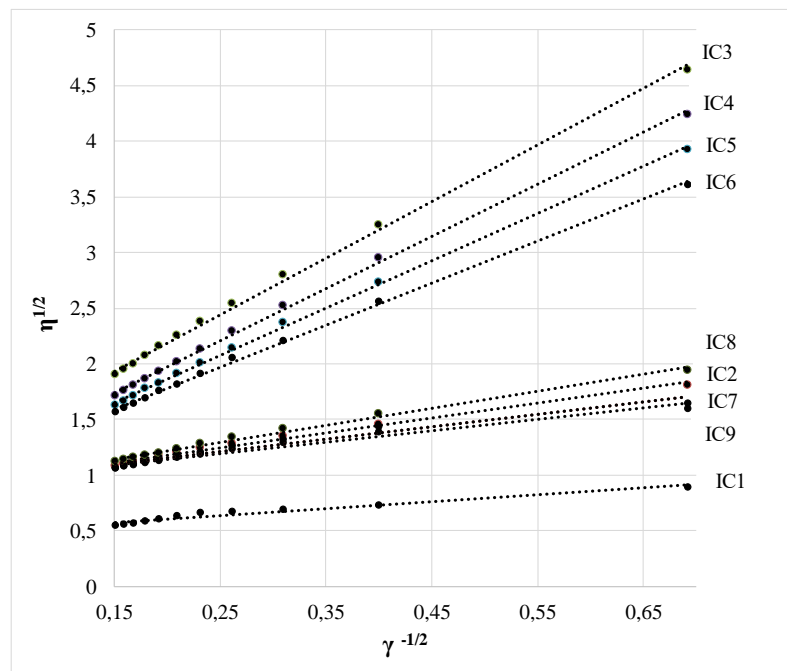


Рисунок 1 – Залежність в координатах $\eta^{1/2}$ від $\gamma^{-1/2}$ для вогнезахисних фарб ІС1-ІС9

Обробка кореляційних залежностей, наведених на рисунку 1, дозволяє визначити η_{∞} зі значення перетину прямої з віссю Y та τ_0 через значення тангенсу кута нахилу прямої до осі X.

В таблиці 2 наведені кількісні показники з реології інтумесцентних композицій IC1-IC8, що були отриманні шляхом розрахунків згідно з моделлю Кассона (1) на базі відповідних реологічних профілів (рис. 2).

Таблиця 2 – Вплив наноглин на реологічні властивості фарб інтумесцентного типу

Композиція	τ_0 , Па	η_{∞} , Па с	R	η_0 , Па с	ρ , г/см ³	d, мм
IC1	1,51	0,128	0,978	0,801	1,26	0,122
IC2	2,21	0,701	0,985	3,02	1,28	0,178
IC3	25,8	1,44	0,990	21,5	1,34	1,894
IC4	22,1	1,08	0,994	22,1	1,32	1,708
IC5	18,1	1,12	0,989	15,4	1,36	1,358
IC6	14,6	1,02	0,991	13,1	1,31	1,137
IC7	2,08	0,757	0,990	2,41	1,28	0,166
IC8	3,06	0,750	0,981	3,42	1,28	0,24
IC9	2,37	0,706	0,983	2,37	1,30	0,186

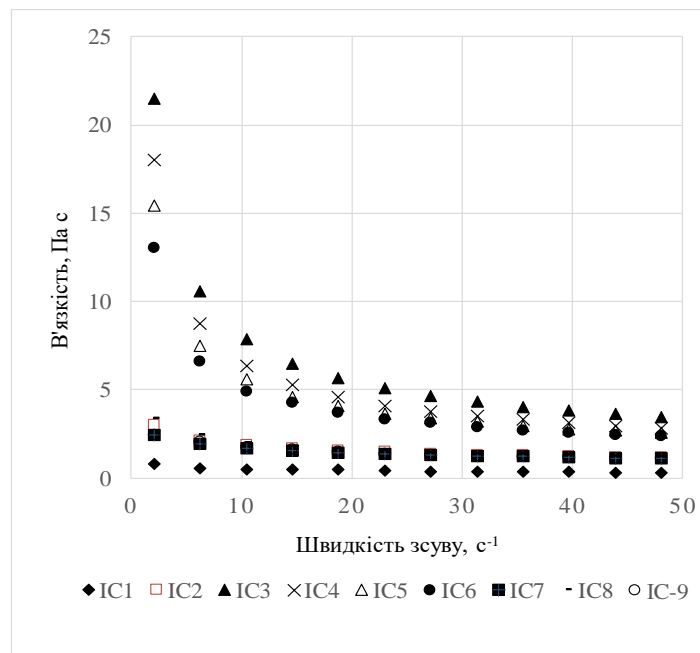


Рисунок 2 – Залежність в'язкості інтумесцентних фарб IC1-IC-8 від швидкості зсуву

Аналіз результатів, що представлені в таблиці 2, дозволяє констатувати, що лише органомодифіковані наноглини Garamite 7305 (IC3), Tixogel MP (IC4), Clayton HY (IC5) та Organoclay 801D (IC6) суттєво

підвищують в'язкість інтумесцентних композицій, на відміну від необроблених модифікаторами гідрофільних глин.

Цей результат є очікуваним, але не зовсім однозначним. Бо, відомо [6], що для ІС на основі SA органомодифіковані глини Claytone НУ та Garamite 7305 забезпечують відносно збереження коефіцієнта спучення покриття К при концентрації наноглини до 0,3 %, в той час, як Laronite EP до 5 %, а Optigel WA до 3 %.

На рисунку 3 продемонстрована близька до лінійної залежність коефіцієнта спучення К (табл. 1) від в'язкості композицій ІС1-ІС9 (η_0 , Па с, табл. 2).

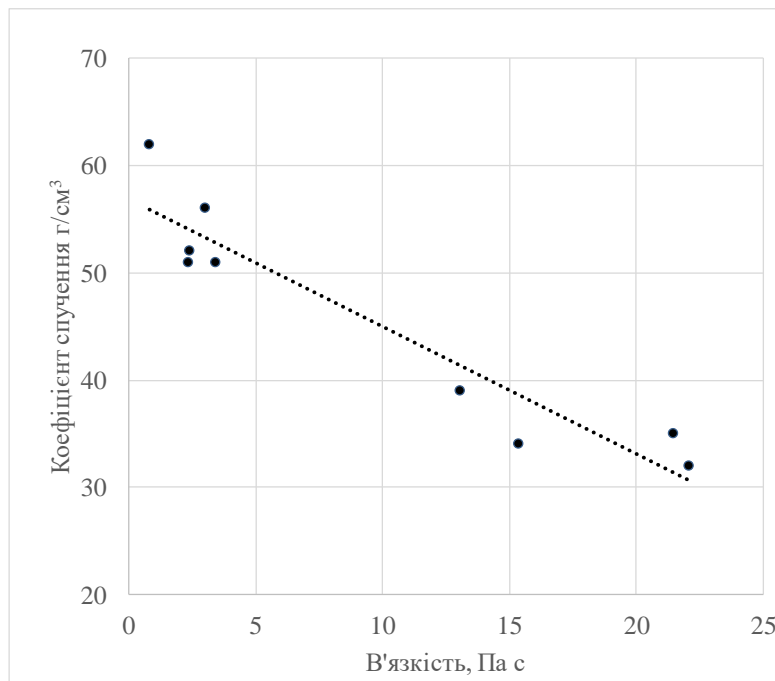


Рисунок 3 – Залежність коефіцієнта спучення (К, см³/г) від в'язкості (Па·с) інтумесцентних композицій ІС1-ІС9

Одним із пояснень зниження показника спучення ІС при застосуванні органомодифікованих наноглин є зростання вкладу бар'єрного ефекту наноглин за рахунок високого ступеню ексфоціації нанодомішки в гідрофобних системах. Структурування шарів диспергованих силікатів у покритті створює перешкоди для відводу продуктів розпаду інтумесцентної системи й призводить до зниження коефіцієнта спучення. В роботі [6] також отримано висновок, що вогнезахисна ефективність ІС залежить, з

одного боку, від здатності наноглин до ексфоціації, а, з другого від кількості нанодомішки.

З даних таблиці 2 можливо розрахувати бруто тиксотропні ефекти (табл. 3), які спостерігаються при загущенні полімерної інтумесцентної системи APP/MA/PE/TiO₂/SA1+SA2 різними типами наноглин. За позитивний внесок домішок наноглин при зберіганні фарби (тиксотропний ефект T₁) приймається відношення в'язкості ІС у стані спокою (η_0 , Па с) у присутності наноглин до аналогічного значення системи без наноглини (IC2). Тиксотропний ефект наноглин при нанесенні (T₂) оцінюється, як відношення відповідних значень зсувної напруги (τ_0 , Па) тих же систем.

Таблиця 3 – Вплив наноглин на тиксотропні ефекти інтумесцентних композицій

Композиція	T ₁	T ₂
IC1	0,3	0,7
IC2	1,0	1,0
IC3	7,1	11,7
IC4	7,3	10
IC5	5,1	8,2
IC6	4,3	6,6
IC7	0,8	0,9
IC8	1,1	1,4
IC9	0,8	1,1

Слід відмітити, що додавання в IC1, яка містить ньютонівський співполімер SA1 (Pliolite AC80), неньютонівського стиролакрилату SA2 (Pliolite AC4) значно підвищує в'язкість системи η_0 , але практично не впливає на значення зсувної напруги τ_0 . Практично не змінюється тиксотропність інтумесцентних систем й у присутності гідрофільних наноглин (пор. значення T₁ й T₂ для IC2 та IC7-IC9). Ці факти свідчать про недоцільність модифікації інтумесцентних фарб не модифікованими глинами для удосконалення експлуатаційних властивостей при зберіганні та нанесенні матеріалу.

Товщина максимального шару мокрого покриття, яку можливо нанести за один прохід, залежить від здатності фарби до провисання, що відбувається внаслідок дії сил тяжіння на покриття. Гравітаційна напруга

зростає із збільшенням щільності (ρ , г/см³), товщини шару покриття (d , мм) та кута нахилу обробленої конструкції (β , град). Максимальна швидкість зсуву, що відбувається на межі розділу підкладки та покриття залежить від в'язкості згідно з рівнянням:

$$\gamma_{\max} = \rho g d (\sin\beta)/\eta \quad (2)$$

Для вертикально розташованих площин ($\sin\beta=1$), де виникає найбільша напруга зсуву, товщина мокрого шару фарби оцінюється за формулою (3) із залученням значення τ_0 :

$$d = \tau_0/\rho g \quad (3)$$

Значення товщини шару мокрого покриття, яку максимального можливо нанести за один прохід (d , мм), представлені у таблиці 2. Очікувано, товщина шару ІС, які містять органомодифіковані глини (ІС3-ІС6) в 5-10 разів перевищує товщину шару, як композицій без наноглини (ІС1, ІС2), так і композицій, що містять гідрофільні глини (ІС7-ІС9). Якщо прийняти до уваги рекомендації виробників засобів пасивного вогнезахисту щодо максимальної товщини мокрого шару вогнезахисного покриття, то слід констатувати, що додавання органоглин до ІС дає змогу підвищити це значення мінімум у два рази.

4 Висновки

Для інтумесцентних органорозчинних систем на основі співполімерів стиролакрилату ефективними тиксотропними домішками є виключно органомодифіковані шаруваті алюмосилікати бентонітового ряду (монтморилоніт, сепіоліт, тощо). Присутність наноглин такого типу дозволяє значно удосконалити стійкість до розшарування фарби при зберіганні, та мінімум у два рази підвищити товщину максимального шару мокрого покриття, яку можливо нанести за один прохід.

Домішки синтетичних силікатів та гідрофільних бентонітових наноглин у кількості до 1% практично не впливають на реологічні властивості органорозчинних інтумесцентних композицій. Збільшення

вмісту наноглин в інтумесцентній системі призводить до падіння її вогнезахисної ефективності.

Література

1. Passive Fire Protection Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Intumescent Coatings, Cementitious Materials), By Application (Construction, Warehousing), And Segment Forecasts, 2020 – 2027. Market Analiz Report. **2020**.
2. Lucherini, A., Maluk, C. Intumescent coatings used for the fire-safe design of steel structures: A review. *Journal of Constructional Steel Research*. **2019**, 162, 105712.
3. Mohd Sabee, M.M.S., Itam, Z., Beddu, S., Zahari, N.M., Mohd Kamal, N.L., Mohamad, D., Zulkepli, N.A., Shafiq, M.D., Abdul Hamid, Z.A. Flame Retardant Coatings. *Additives, Binders, and Fillers. Polymers*. **2022**, 14, 2911.
4. 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**, 1636536, 1-30.
5. Калафат, К.В., Вахитова, Л.Н. Аналитический обзор средств огнезащиты стальных конструкций 2021 – 2022. К.: ТОВ “Издательский Дом «Аванпост-Прим»». **2021**.
6. Vakhitova, L., Kalafat, K., Plavan, V., Bessarabov, V., Taran N., Zagoriy, G. Comparing the effect of nanoclays on the water-resistance of intumescent fire-retardant coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. **2021**, 3/6, 59-70.
7. Hejna, A. Clays as Inhibitors of Polyurethane Foams’ Flammability. *Materials*. **2021**, 14(17), 4826.
8. Vakhitova, L.N. Fire retardant nanocoating for wood protection. *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. **2019**, 361–383.
9. Abraham, J., Sharika T., George, S. C, Thomas, S. Rheological Percolation in Thermoplastic Polymer Nanocomposites. *Rheol: open access*. **2017**, 1, 102.
10. 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**. 6/10, 10-16.