

УДК 614.84

О. М. Григоренко¹, к.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0003-4629-1010)

Є. С. Золкіна¹, PhD, викл. каф. (ORCID 0000-0003-2562-2546)

Ю. М. Данченко², д.т.н., професор, проф. каф. (ORCID 0000-0003-3865-2496)

¹Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

² Національна академія національної гвардії України

КРАТНІСТЬ СПУЧЕННЯ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ НАПОВНЕНИХ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВІ ПОЛІФОСФАТУ АМОНІЮ

Досліджено кратність спучення коксового шару епоксиполімерів наповнених поліфосфатом амонію та цільовими наповнювачами. У якості об'єкту дослідження використовували композиції на основі епоксидного плівкоутворювача, затверділі поліетиленполіаміном. У якості цільових наповнювачів – пентаеритрит та терморозширюваний графіт як додаткове джерело вуглецю, гідроксид алюмінію як газоутворювач та аеросил у якості згущувача. Дослідження проводили згідно теорії планування експериментів з побудовою ортогональних композиційних планів другого порядку. У якості функції відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_L . Отримано математичні моделі, що адекватно описують залежності лінійного коефіцієнту спучення від вмісту компонентів для трьох досліджуваних систем. Встановлено, що сумісне введення у полімерну матрицю двох джерел вуглецю пентаеритриту та терморозширюваного графіту дає позитивний ефект у порівнянні з композиціями, наповненими поліфосфатом амонію з пентаеритритом та поліфосфатом амонію з терморозширюваним графітом окремо (на 77 % і 45 % відповідно). Встановлено, що максимальне значення лінійного коефіцієнту спучення ($K_{L2}=66$) серед досліджуваних систем досягається у системі наповненій поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію та терморозширюваним графітом з наступним співвідношенням компонентів: поліфосфат амонію – у межах 20–22 мас. ч., гідроксид алюмінію – 15 мас. ч., терморозширюваний графіт – у межах 2,5–3,5 мас. ч., що на 10 % більше за цей показник для епоксиполімеру, наповненого лише поліфосфатом амонію у кількості 30 мас. ч. Показано доцільність застосування гідроксиду алюмінію у складі композиції. Встановлено, що система наповнена поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію та аеросилом при вмісті компонентів поліфосфату амонію у межах 23–27 мас. ч., гідроксиду алюмінію 25 мас. ч. та аеросилу 1 мас.ч. дозволяє отримати покриття з лінійним коефіцієнтом спучення $K_{L3}=58$.

Ключові слова: епоксиполімер, вогнезахисне покриття, кратність спучення, математична модель

1. Вступ

Вогнезахисні покриття на основі епоксидних смол (епоксиполімери) у порівнянні з традиційними вогнезахисними складами, мають покращенні експлуатаційні властивості – високі міцнісні показники, хімічну та атмосферну стійкості, адгезію до багатьох матеріалів. Проте не модифіковані епоксиполімери горючі і для отримання інтумесцентних вогнезахисних покриттів (ІВП) на їх основі до їх складу вводять антипірени та наповнювачі. Інтумесцентні системи для вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів (негалогеновмісні) зазвичай складаються із поліфосфату амонію чи амофосу у якості кислотного агенту та широкого спектру наповнювачів як інертних, так і таких, що інтенсифікують газоутворення чи є додатковим джерелом вуглецю. Кожна складова вогнезахисного інтумесцентного покриття по різному впливає на процеси коксоутворення, що обумовлює вимоги до їх вибору, а вплив окремих компонентів на процеси утворення спученого коксового шару можна визначити, переважно, дослідним шляхом. Саме від характеристик спученого коксового шару, основним показником яких є кратність спучення, буде залежати

вогнезахисна ефективність покриття.

Необхідно враховувати, що реактивний спосіб вогнезахисту полягає у використанні тонкошарових покриттів, склад яких спеціально підібрано з таким розрахунком, щоб забезпечити перебіг хімічної реакції під дією високих температур у певній послідовності. Тому забезпечення необхідного рівня вогнезахисту з використанням вогнезахисних епоксиполімерів є актуальною проблемою.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У роботі [1] наведені результати досліджень з встановлення можливості використання таніну як карбонізуючого агента в інтумесцентних вогнезахисних покриттях на основі новолачної смоли DEN 431, затвердненої диетилтолуендіаміном (diethyltoluenediamine – DETDA) зі співвідношення смоли до твердника як 2:1. Інтумесцентна система, що забезпечувала спучення, складалася з фосфорорганічного антипірену 9,10-дигідро-9-окси-10-фосафенантрен-10-оксид (9,10-dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthrene-10-oxide – DOPO), триетаноламіну, борної кислоти, меламіну та таніну чорної акації у якості джерела вуглецю. Показано, що використання меламіну та фосфорорганічної сполуки як піноутворювачів змінює поведінку епоксидного покриття та перетворює його на інтумесцентний матеріал. Використання таніну поліпшує теплоізоляцію підкладки завдяки ефекту карбонізації. Температура зразків, що містять 10 % таніну, була майже на 300°C нижча порівняно з сталевією пластиною без покриття. Проте наведені у роботі дані не дають уявлення про таку важливу характеристику ІВП як кратність спучення, що може бути усунено шляхом проведення відповідних досліджень.

У роботі [2] наведені результати досліджень двох різних епоксидних систем: перша – на базі тетрагліцидилового (діамінодифеніл) метану (TGDDM), що являє собою ароматичний тетрафункціональний епоксидний форполімер з еквівалентною вагою епоксидної смоли від 117 до 134 г/екв., та 4,4-метиленбісу (2,6-диетиланіліну) (MDEA) у якості твердника; друга – на базі двокомпонентної комерційної композиції MVR444. Для модифікації композицій використовували трисиланофеніл поліедрального олігомерного сильсесквіоксану (POSSOH) як антипірен та три(ацетилацетонат) алюмінію у якості каталізатора. Випробування вогнезахисних характеристик здійснювали за допомогою тесту UL-94 відповідно до стандарту ASTM D3801 та методу конусного калориметра згідно ISO 5660. У результаті досліджень встановлено, що сукупна присутність обох сполук значно покращує вогнестійкість композицій. Наведені результати роботи, попри їх актуальність, не дають змогу оцінити вогнезахисну ефективність досліджуваних систем у випадку їх використання з метою вогнезахисту. Для оцінки вогнезахисної ефективності наведених у роботі епоксидних систем доцільним є їх випробування для визначення кратності спучення за стандартними методами.

У роботі [3] наведені результати досліджень впливу сполук на основі фосфору, 9,10-дигідро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксиду (DOPO) і гексафеноксиклотрифосфазену (HPCP) та терморозширюваного графіту (EG) на вогнезахист епоксиполімерів (EP). Дослідження проводили за допомогою термогравімерного аналізу (TGA), кисневого індексу (LOI), поширення полум'я вертикальною поверхнею (UL94), кінчного калориметра, піролізної газової хроматографії/мас-спектрометрії (Py-GC/MS), інфрачервоного перетворення Фур'є (FTIR). Показано, що при використанні у складі композитів

терморозширюваного графіту та фосфоровмісних сполук спостерігається синергічний ефект, що призводить до підвищення вогнестійкості композитів на основі епоксидних олігомерів. У композиції EP/EG/HPSP, як показали результати досліджень морфології за допомогою скануючого електронного мікроскоп (SEM-EDX) виявлено компактні та міцні структури, що складаються з черв'якового графіту та карбонізованої EP матриці із сильним міжфазним зв'язком, що забезпечує міцність залишкового вуглецевого каркасу та зменшує теплопровідність захисного бар'єру в цілому. Проте автори залишили поза увагою питання, що стосуються кратності спучення досліджуваних систем.

В роботі [4] наведені результати дослідження термічної та термоокиснювальної деструкції азотовмісних епоксиполімерів із додаванням (10 мас. ч.) металовмісних добавок. Визначено основні параметри деструкції наповнених епоксиполімерів, у тому числі й величину коксового залишку (M_{K3}). Показано, що введення до складу вогнезахисних епоксиамінних композицій металовмісних добавок значно збільшує величину коксового залишку. Зроблено висновок про вплив кислотно-основних властивостей добавок на стійкість до термічної деструкції. Результати диференційно-термічного та термогравіметричного методів аналізу дозволяють простежити за перебігом процесів, що відбуваються у композиції в умовах термічного впливу, дослідити теплові ефекти розкладання, динаміку втрати маси, величину коксового залишку, проте не дають уявлення про ефективність вогнезахисту. Суттєвим недоліком є також те, що у роботі [4] дослідження проводилися для наповнених епоксиполімерів з фіксованим (10 мас. ч.) вмістом добавок, що робить відповідні дослідження недоцільними з точки зору встановлення залежності окремих компонентів на кратність спучування системи в цілому. Все це дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення досліджень, присвячених встановленню залежності лінійного коефіцієнта спучення епоксиполімеру від вмісту і природи наповнювачів різного функційного призначення.

В роботі [5] наведено результати досліджень впливу модифікуючих добавок (трихлоретилфосфату (ТХЕФ), трикрезилфосфату (ТКФ) і поліфосфатів амонію (APP-2)) на фізико-механічні властивості і на процеси піролізу і горіння епоксидного полімеру, що призводять до підвищеного виходу коксу. Досліджено температурний інтервал деструкції, початкову температуру піролізу, кисневий індекс, вихід карбонізованих структур та ін.. Недоліком роботи є принципова неможливість за результатами наведених досліджень оцінити ефективність вогнезахисту, що може бути вирішене шляхом проведення досліджень з визначення лінійного коефіцієнта спучення за стандартним методом.

В роботі [6] наведено результати досліджень впливу різних концентрацій вогнезахисних реактивів (4 і 8 мас. %) на величину кисневого індексу, термічну стабільність і займистість епоксидної смоли. У якості вогнезахисних реактивів використовували фосфроо-азотовмісні сполуки, активні в конденсованій фазі, газоутворювачі активні в конденсованій фазі, а також відомі як промотори коксоутворення орґанофосфати, активні переважно в конденсованій фазі. Встановлено що вогнезахисні реактиви зменшують займистість композитів до 50 %, не впливаючи на їх механічні властивості. Однак, наведені результати дослідження не дають уявлення про кратність спучення, що може бути вирішене шляхом проведення відповідних досліджень.

Особливістю ІВП на основі епоксидних олігомерів також є те, що джерелом

вуглецю для утворення спученого коксового шару при термічних впливах є сам полімер. У дослідженнях [7] було показано, що модифікація епоксиполімерів моноамонійфосфатом, активованою базальтовою лускою та оксидами металів перехідної валентності дозволяє отримати вогнезахисну композицію для деревини з кисневим індексом 27–33 % та з прийнятними експлуатаційними характеристиками. Однак, наведені результати ефективності вогнезахисту можуть бути інтерпретовані з точки зору вогнезахисної ефективності для деревини. Для ІВП, що використовуються для вогнезахисту металевих конструкцій, більш доцільним є проведення досліджень з визначення лінійного коефіцієнта спучення.

В роботі [8] наведено результати досліджень впливу сполук силіцію, як складової структури епоксиполімерів, так і у якості інертного наповнювача, на їх вогнестійкість. При цьому вогнестійкість оцінювалася за показником кисневого індексу та за допомогою тесту UL-94. Ефективність вогнезахисту утвореного в результаті термічного розкладання коксового шару оцінювалася за результатами термогравіметричного аналізу. Проте наведені результати не дають можливість оцінити кратність спучення покриття.

У роботі [9] наведені результати досліджень можливості застосування для модифікації епоксидних композиційних матеріалів інертного кварциту та динасу із високим вмістом SiO_2 . Проаналізовано шляхи зниження горючості шляхом застосування силіційумісних антипіренів. Проте наведені результати не дають уявлення про кратність спучення полімеру.

Таким чином, аналіз літературних джерел дозволяє стверджувати, що новітні вогнестійкі епоксиполімери, що можуть бути використані як інтумесцентні вогнезахисні покриття, зазвичай у якості наповнювачів містять фосфоровмісні антипірени, та широкий спектр цільових наповнювачів як інертних (оксид кремнію) так і таких, що інтенсифікують газоутворення (гідроксид алюмінію), чи слугують джерелом вуглецю (терморозширюваний графіт). Результати наведених даних свідчать про те, що під час розробки нових рецептур інтумесцентних вогнезахисних покриттів на епоксидній основі не достатня увага звертається на оцінку їх кратність спучення. Все це дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого дослідженню лінійного коефіцієнта спучення вогнезахисних епоксиполімерів, наповнених антипіренами та наповнювачами цільового призначення, а також встановлення залежностей цього показника від природи і вмісту основних компонентів системи.

3. Мета та завдання дослідження

Метою роботи є дослідження кратності спучення коксового шару епоксиполімерів наповнених системами на основі поліфосфату амонію та цільових наповнювачів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- дослідити кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію, пентаеритритом та терморзширюваним графітом;
- дослідити кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію та терморзширюваним графітом;
- дослідити кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію та аеросилом.

4. Матеріали та методи дослідження

У якості об'єкту дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ-2093-92), затверділі твердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-357-00203447-99). Для зниження горючості і, одночасно, як джерело кислоти до їх складу вводили поліфосфат амонію марки Exolit AP 422 (ПФА). Як джерело вуглецю використовували плівкоутворювач – епоксидну смолу ЕД-20, а також додатково вводили пентаеритрит марки А (ПЕ) та терморозширюваний графіт марки GRAFT EG-350 (ТГ). Як згущувач – колоїдний діоксид кремнію марки А-300 (аеросил). Як додатковий газоутворювач – гідроксид алюмінію марки TS-303 ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Дослідження проводили для трьох систем:

1 – поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширюваний графіт (ПФА:ПЕ:ТГ) (композиція ППГ);

2 – поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт (ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$:ТГ) (композиція ПАГ);

3 – поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$:аеросил) (композиція ПАА).

Дослідження проводили згідно теорії планування експериментів з побудовою ортогональних композиційних планів другого порядку. У якості функції відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_L .

Межі варіювання факторів експерименту (вміст компонентів) обирали виходячи з аналізу наукової літератури та попередніх експериментальних досліджень [10].

Для дослідження кратності спучення коксового шару наведених систем під час термічного впливу проводили випробування зразків з визначення лінійного коефіцієнту спучення K_L , що здійснювали згідно методики ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [11].

5. Кратність спучення епоксиолімеру, наповненого поліфосфатом амонію, пентаеритритом та терморозширюваним графітом

Для композиції ППГ у якості каталізатора коксоутворення застосовували поліфосфат амонію марки Exolit AP 422. Оскільки продукти термічного розкладання поліфосфату амонію (аміак та вода у вигляді пари) газоподібні, то додаткового газоутворювача у систему ПФА:ПЕ:ТГ не вводили. Натомість, як джерело вуглецю додатково вводили пентаеритрит (марки А) та терморозширюваний графіт (марки GRAFT EG-350).

Значення факторів (вміст компонентів) та їх інтервали варіювання для композиції системи ПФА:ПЕ:ТГ наведено у табл. 1.

Табл. 1. Значення факторів і їх інтервали варіювання композиції системи ПФА:ПЕ:ТГ (ППГ)

Фактори	Рівні варіювання		
	-1	0	+1
Кодовані значення	-1	0	+1
Вміст поліфосфату амонію, мас.ч. (x_1)	20	25	30
Вміст пентаеритриту, мас.ч. (x_2)	20	25	30
Вміст терморозширюваного графіту, мас.ч. (x_3)	3	6	9

Обробка результатів експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА:ПЕ:ТГ (композиція ППГ) дозволила отримати значення коефіцієнтів регресії та

здійснити оцінку їх значущості за допомогою критерію Стюдента. Після виключення не значимих коефіцієнтів рівняння регресії, отримали рівняння, що описує залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛП}$ від вмісту компонентів композиції ППГ:

$$K_{ЛП} = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1^2 + 10,82x_2^2. \quad (1)$$

Перевірку адекватності моделі здійснювали за критерієм Фішера. Аналіз рівняння регресії показав, що модель є адекватною при рівні значимості 0,05.

За рівнянням регресії (1) побудовані поверхні відгуку (рис. 1а – 1с), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛП}$ композиції ППГ від вмісту компонентів – поліфосфату амонію (x_1), пентаеритриту (x_2) та терморозширюваного графіту (x_3).

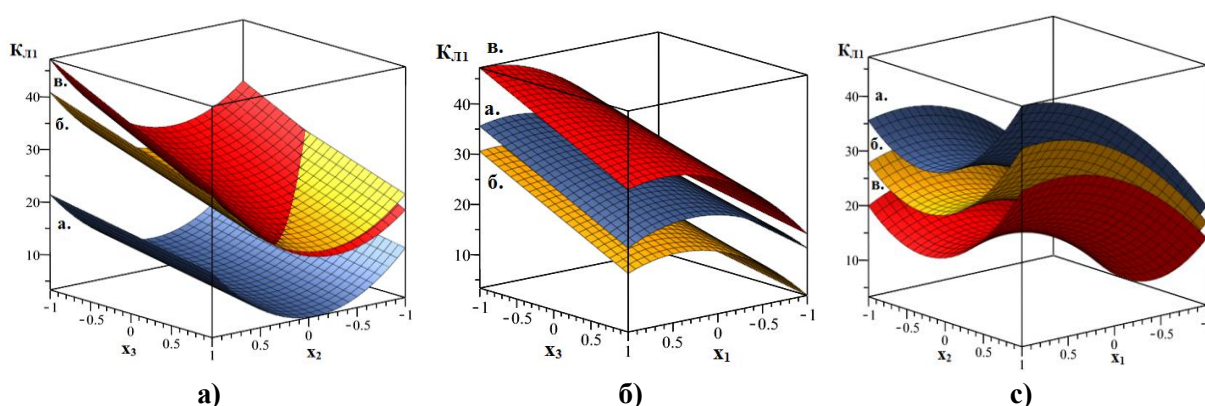


Рис. 1. Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛП}$ композиції ППГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 , пентаеритриту x_2 та терморозширюваного графіту x_3 : а – при кількості поліфосфату амонію x_1 : а- $x_1=-1$; б- $x_1=0$; в- $x_1=1$; б – при кількості пентаеритриту x_2 : а- $x_2=-1$; б- $x_2=0$; в- $x_2=1$; с – при кількості терморозширюваного графіту x_3 : а- $x_3=-1$; б- $x_3=0$; в- $x_3=1$

Отримана залежність (1) та поверхні відгуку представлені на рис. 1 дозволяють дослідити залежність лінійного коефіцієнта спучення ($K_{ЛП}$) епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію та цільовими наповнювачами: пентаеритритом та терморозширюваним графітом у якості додаткових джерел вуглецю.

6. Кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію, терморозширюваним графітом

Для композиц ПАГ у якості каталізатора коксоутворення застосовували поліфосфат амонію марки Exolit AP 422. Як додаткове джерело вуглецю використовували терморозширюваний графіт (марки GRAFT EG-350) та у якості газоутворювача гідроксид алюмінію (марки TS-303).

Значення факторів (вміст компонентів) та їх інтервали варіювання для композиції системи ПФА:Al(OH)₃:ТГ наведено у табл. 2.

Табл. 2. Значення факторів і їх інтервали варіювання композиції системи ПФА: Al(OH)₃:ТГ (ПАГ)

Фактори	Рівні варіювання		
Кодовані значення	-1	0	+1

Вміст поліфосфату амонію, мас.ч. (x_1)	20	25	30
Вміст гідроксиду алюмінію, мас.ч. (x_4)	15	20	25
Вміст терморозширюваного графіту, мас.ч. (x_3)	2	4	6

Обробка результатів експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА:Al(OH)₃:ТГ (композиція ПАГ) дозволила отримати значення коефіцієнтів регресії та здійснити оцінку їх значущості за допомогою критерію Стюдента. Після виключення не значимих коефіцієнтів рівняння регресії, отримали рівняння, що описує залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л2}$ від вмісту компонентів композиції ПАГ:

$$K_{Л2} = 58,09 - 7,72x_1 + 3,98x_4 - 4,47x_3 + 12,75x_1x_4 + 2,69x_1x_3 - 3,06x_4x_3 - 8,25x_1^2 - 6,98x_3^2. \quad (2)$$

Аналіз рівняння регресії показав, що модель є адекватною при рівні значимості 0,05.

За рівнянням регресії (2) побудовані поверхні відгуку (рис. 2а – 2с), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л2}$ композиції ПАГ від вмісту компонентів – поліфосфату амонію (x_1), гідроксиду алюмінію (x_4) та терморозширюваного графіту (x_3).

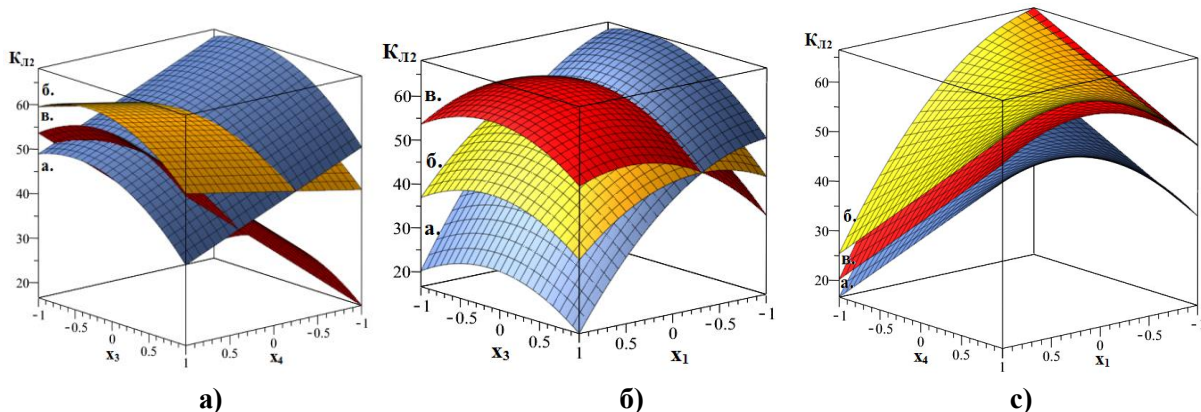


Рис. 2. Залежність кратності спучення $K_{Л2}$ композиції ПАГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 , гідроксиду алюмінію x_4 та терморозширюваного графіту x_3 : а – при кількості поліфосфату амонію x_1 : а- $x_1=-1$; б- $x_1=0$; в- $x_1=1$; б – при кількості гідроксиду алюмінію x_4 : а- $x_4=-1$; б- $x_4=0$; в- $x_4=1$; с – при кількості терморозширюваного графіту x_3 : а- $x_3=-1$; б- $x_3=0$; в- $x_3=1$

Отримана залежність (2) та поверхні відгуку представлені на рис. 2 дозволяють дослідити залежність лінійного коефіцієнта спучення ($K_{Л2}$) епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію та цільовими наповнювачами: терморозширюваним графітом у якості додаткового джерела вуглецю та гідроксидом алюмінію, що використовувався у якості додаткового газотворювача.

7. Кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію та аеросилом

Для композиц ПАА у якості каталізатора коксоутворення застосовували поліфосфат амонію марки Exolit AP 422. У якості газоутворювача використовували гідроксид алюмінію (марки TS-303) та у якості добавки, що регулює в'язкість розплаву полімеру під час термічного впливу – колоїдний діоксид кремнію (аеросил) марки А-300. Додаткове джерело вуглецю не вводили.

Значення факторів (вміст компонентів) та їх інтервали варіювання для композиції системи ПФА:Al(OH)₃:аеросил наведено у табл. 3.

Табл. 3. Значення факторів і їх інтервали варіювання композиції системи ПФА: Al(OH)₃:аеросил (ПАА)

Фактори	Рівні варіювання		
	-1	0	+1
Кодовані значення	-1	0	+1
Вміст поліфосфату амонію, мас.ч. (x ₁)	20	25	30
Вміст гідроксиду алюмінію, мас.ч. (x ₄)	15	20	25
Вміст аеросилу, мас.ч. (x ₅)	1	2	3

Обробка результатів експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА: Al(OH)₃:аеросил (композиція ПАА) дозволила отримати значення коефіцієнтів регресії та здійснити оцінку їх значущості за допомогою критерію Стюдента. Після виключення не значимих коефіцієнтів рівняння регресії, отримали рівняння, що описує залежність лінійного коефіцієнта спучення K_{ЛЗ} від вмісту компонентів композиції ПАА:

$$K_{ЛЗ} = 41,1 - 3,59x_1 + 1,29x_4 - 7,23x_5 + 10,25x_1x_4 + 0,94x_1x_5 - 5,06x_4x_5 - 7,71x_1^2 + 5,16x_4^2 - 2,71x_5^2. \quad (3)$$

Аналіз рівняння регресії показав, що модель є адекватною при рівні значимості 0,05.

За рівнянням регресії (2) побудовані поверхні відгуку (рис. 3а – 3с), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення K_{ЛЗ} композиції ПАА від вмісту компонентів – поліфосфату амонію (x₁), гідроксиду алюмінію (x₄) та аеросилу (x₅).

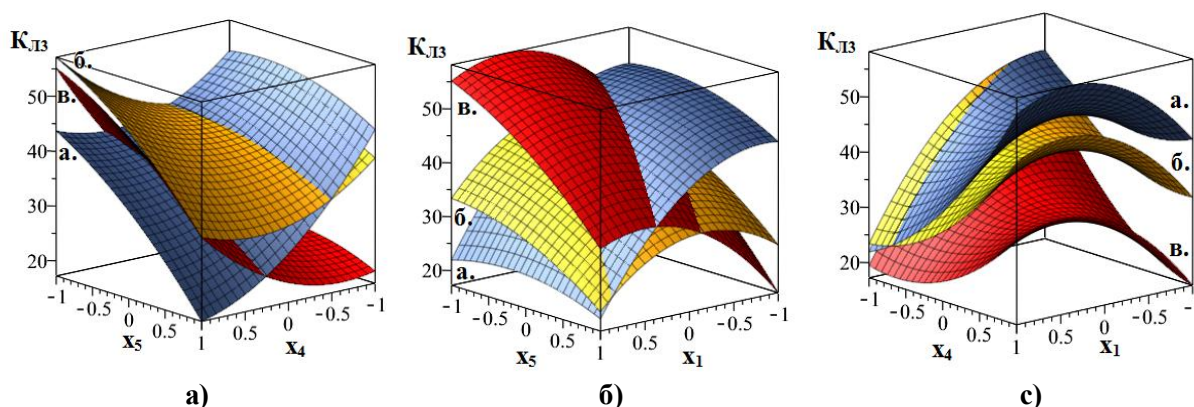


Рис. 3. Залежність кратності спучення K_{ЛЗ} композиції ПАА від вмісту поліфосфату амонію x₁, гідроксиду алюмінію x₄ та аеросилу x₅: а – при кількості поліфосфату амонію x₁: а-x₁= -1; б-x₁=0; в-x₁=1; б – при кількості гідроксиду алюмінію x₄: а-x₄= -1; б-x₄=0; в-x₄=1; с – при кількості аеросилу x₅: а-x₅= -1; б-x₅=0; в-x₅=1

Отримана залежність (3) та поверхні відгуку представлені на рис. 3

дозволяють дослідити залежність лінійного коефіцієнта спучення ($K_{ЛЗ}$) епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію та цільовими наповнювачами: гідроксидом алюмінію, що використовувався у якості додаткового газотворювача та колоїдним діоксидом кремнію (аеросилом) у якості регулятора в'язкості розплаву полімеру під час термічного впливу.

8. Обговорення результатів досліджень кратності спучення епоксиполімерів наповнених цільовими наповнювачами

Дослідження кратності спучення коксового шару епоксиполімерів наповнених системами на основі поліфосфату амонію та цільових наповнювачів проводили згідно теорії планування експериментів з побудовою ортогональних композиційних планів другого порядку. У якості функції відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_L . У результаті обробки експериментальних даних отримали залежності (1–3) та поверхні відгуку (рис. 1–3), що дозволяють дослідити залежність лінійного коефіцієнта спучення (K_L) епоксиполімеру наповненого досліджуваними системами.

Проведені експериментальні дослідження дозволили отримати залежності впливу вмісту та природи цільових наповнювачів на лінійний коефіцієнт спучення епоксиполімерної композиції. Отримані математичні моделі дозволяють цілеспрямовано регулювати кратність спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів наповнених системами ПФА:ПЕ:ТГ, ПФА: $Al(OH)_3$:ТГ та ПФА: $Al(OH)_3$:аеросил. Випробування за методом визначення лінійного коефіцієнта спучення дозволяє оцінити кратність спучення вогнезахисного покриття, проте не дає уявлення про характер взаємодії між компонентами сис-теми.

Як видно із рис. 1а, б поверхня «в», найкращі показники по кратності спучення ($K_{Л1}=48$) досягаються при введенні максимальної кількості поліфосфату амонію (x_1) та пентаеритриту (x_2), при мінімальному значенні терморозширюваного графіту (x_3). При цьому екстремум поверхні відгуку знаходиться на межі варіювання поліфосфату амонію.

Аналіз поверхонь відгуку рис. 1 свідчить про недоцільність збільшення вмісту терморозширюваного графіту (x_3) у композиції, оскільки це призводить до зменшення кратності спучення. Введення пентаеритриту (x_2) у досліджуваних межах для композиції ППГ призводить спочатку до зниження кратності спучення з мінімумом у межах наповнення 23–26 мас. ч. пентаеритриту (x_2), а потім до зростання $K_{Л1}$ до 46.

При порівнянні отриманих залежностей із результатами дослідження залежності лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту поліфосфату амонію при випробуваннях за температури 350 °С [23] спостерігається зменшення кратності спучення епоксиполімеру на 20 % (48 при вмісті ПФА:ПЕ:ТГ 30:30:3 мас. ч. відповідно, проти 60 при вмісті ПФА 30 мас. ч.).

При порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА:ПЕ 25 та 30 мас. ч. відповідно [23] спостерігається збільшення K_L на 77 % (48 проти 27). У порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА:ТГ 25 та 3 мас. ч. відповідно відбулося збільшення K_L на 45 % (48 проти 33) [23]. Отже, сумісне введення двох джерел вуглецю (пентаеритриту та терморозширюваного графіту) дає позитивний

ефект у порівнянні з композиціями, наповненими ПФА:ПЕ та ПФА:ТГ окремо, проте кратність спучення залишається нижчою у порівнянні з композицією, наповненою лише ПФА.

Поверхні віддуку, представлені на рис. 2 показують складний взаємозв'язок між вмістом компонентів у композиції ПАГ та лінійним коефіцієнтом спучення $K_{Л2}$ при різному співвідношенні складових. Для системи ПФА:Al(OH)₃:ТГ (рис. 2b, поверхня «а») найкращі показники по кратності спучення ($K_{Л2}=66$) досягаються при введенні поліфосфату амонію (x_1) у кількості близькій до нижньої межі варіювання (20–22 мас. ч.) та вмісту терморозширюваного графіту (x_3) у межах 2,5–3,5 мас. ч. при мінімальному вмісті гідроксиду алюмінію (x_4) (15 мас. ч.).

Порівнюючи ці значення із результатами дослідження [23] спостерігається збільшення кратності спучення епоксиполімеру на 10 % (66 при вмісті ПФА:Al(OH)₃:ТГ (ПАГ) 20:15:3 мас. ч. відповідно, проти 60 при вмісті ПФА 30 мас. ч.). Отже, використання гідроксиду алюмінію у складі композиції у якості газоутворювача є доцільним.

Деяко менша кратність спучення забезпечується при наповненні композиції системи ПФА:Al(OH)₃:ТГ (ПАГ) у межах ПФА – 26–28 мас. ч., Al(OH)₃ – 25 мас. ч., ТГ – 3,2–4,2 мас.ч. та становить $K_{Л2}=62$. Оскільки, у другому випадку у епоксиполімері вміст компонентів поліфосфату амонію (x_1) та гідроксиду алюмінію (x_4) – антипіренів – вищий, то можна зробити припущення про нижчу горючість композиції епоксиполімеру системи ПФА:Al(OH)₃:ТГ з таким співвідношенням компонентів. Ефект від сумісного використання поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію може бути пояснений за рахунок збільшення газовиділення у системі ПФА:Al(OH)₃:ТГ поступового розкладання гідроксиду алюмінію внаслідок термічного впливу.

Поверхні віддуку, представлені на рис. 3., показують взаємозв'язок між вмістом компонентів у композиції ПАА та лінійним коефіцієнтом спучення $K_{Л3}$ при різному співвідношенні складових. Найбільше значення лінійного коефіцієнту спучення ($K_{Л3}=58$) досягається при вмісті поліфосфату амонію (x_1) у межах 23–27 мас. ч., гідроксиду алюмінію (x_4) – 25 мас. ч. та аеросилу (x_5) – 1 мас. ч. При цьому помітного ефекту, порівнюючи із епоксиполімером, наповненим лише ПФА у кількості 30 мас. ч. [23], не спостерігається.

При порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА: Al(OH)₃ 25 та 25 мас. ч відповідно [23], спостерігається збільшення $K_{Л}$ на 132 % (58 проти 25). У порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА:аеросил 25 та 1 мас. ч відповідно [23] спостерігається збільшення $K_{Л}$ на 65 % (58 проти 35). Отже, сумісне введення у полімерну матрицю наповненого ПФА епоксиполімеру гідроксиду алюмінію як газоутворювача та згущувача – аеросилу, дає позитивний ефект у збільшенні кратності спучення покриття в 1,6-2,3 рази у порівнянні з композиціями, наповненими ПФА:Al(OH)₃ та ПФА:аеросил окремо. Кратність спучення при цьому у порівнянні зі зразком, наповненим лише ПФА у кількості 30 мас. ч. залишається, приблизно, на тому ж рівні 58 проти 60.

Наведені у роботі результати дозволяють цілеспрямовано регулювати кратність спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів наповнених системами ПФА:ПЕ:ТГ, ПФА: Al(OH)₃:ТГ та ПФА:Al(OH)₃:аеросил. Математичні моделі, отримані у результаті експерименту, адекватно описують залежність лінійного коефіцієнта спучення від вмісту

основних компонентів у інтервалах варіювання наведених у табл. 1–3. Попри те, що ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 визначено методи контролювання вогнезахисної здатності засобів вогнезахисту, у тому числі й випробування за методом визначення лінійного коефіцієнта спучення, вказаний метод передбачає випробування за фіксованої температури 340 °С, що не дає повного уявлення про поведінку вогнезахисного покриття в умовах реальної пожежі. Для розширення уявлень про механізми перетворень в досліджуваних системах та ефективність вогнезахисного покриття в умовах, наближених до умов реальної пожежі, в подальшому доцільне проведення відповідних досліджень.

Отже, у результаті було здійснено дослідження кратності спучення коксового шару епоксиполімерів наповнених поліфосфатом амонію та цільовими наповнювачами: пентаеритритом та терморозширюваним графітом у якості додаткового джерела вуглецю, аеросилом, як добавкою, що регулює в'язкість та гідроксидом алюмінію, що використовувався у якості додаткового газоутворювача. Наведені результати можуть бути використанні під час розробки нових рецептур інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів.

9. Висновки

1. Дослідження, наведені у роботі, дають уявлення про кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію, пентаеритритом та терморозширюваним графітом. Отримано математичні моделі, що дозволяють цілеспрямовано регулювати кратність спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів наповнених системами ПФА:ПЕ:ТГ, ПФА:Al(OH)₃:ТГ та ПФА:Al(OH)₃:аеросил. Досліджено кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію та цільовими наповнювачам – пентаеритритом та терморозширюваним графітом – у якості додаткових джерел вуглецю. Встановлено, що наповнення епоксиполімерної композиції поліфосфатом амонію, пентаеритритом та терморозширюваним графітом дозволяє отримати покриття з лінійним коефіцієнтом спучення $K_{Л1}=48$, що на 20 % менше за цей показник для епоксиполімеру, наповненого лише поліфосфатом амонію у кількості 30 мас. ч., та на 77 % і 45 % більше для епоксиполімерів, наповнених ПФА:ПЕ та ПФА:ТГ у кількостях 25:30 мас. ч. і 25:3 мас. ч. відповідно. Встановлено, що сумісне введення у полімерну матрицю двох джерел вуглецю (пентаеритриту та терморозширюваного графіту) дає позитивний ефект у порівнянні з композиціями, наповненими ПФА:ПЕ та ПФА:ТГ окремо.

2. Досліджено кратність спучення епоксиполімеру наповненого поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію та терморозширюваним графітом. Встановлено, що введення у епоксиполімерну матрицю поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та терморозширюваного графіту дозволяє отримати покриття з лінійним коефіцієнтом спучення $K_{Л2}=66$, що на 10 % більше за цей показник для епоксиполімеру, наповненого лише поліфосфатом амонію у кількості 30 мас. ч. Показано доцільність застосування гідроксиду алюмінію у складі композиції. Ефект від сумісного використання поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію може бути пояснений за рахунок інтенсифікації газовиділення внаслідок розкладання гідроксиду алюмінію.

3. Досліджено кратність спучення епоксиполімеру наповненого

поліфосфатом амонію, гідроксидом алюмінію та аеросилом. Встановлено, що введення у епоксиполімерну матрицю поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та аеросилу дозволяє отримати покриття з лінійним коефіцієнтом спучення $K_{ЛЗ}=58$. При цьому помітного ефекту, порівнюючи із епоксиполімером, наповненим лише ПФА у кількості 30 мас. ч., не спостерігається. Проте, у порівнянні із композиціями наповненими ПФА:Al(OH)₃ (25:25 мас. ч.) та ПФА:аеросил (25:1 мас. ч.), спостерігається збільшення показника лінійного коефіцієнта спучення на 132 та 65 % відповідно.

Література

1. Silveira M. R. D., Peres R. S., Moritz V. F., & Ferreira C. A. Intumescent Coatings Based on Tannins for Fire Protection. *Materials Research*. 2019. Vol. 22. P. 1–9. doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0433>
2. Laik S., Galy J., Gérard J. F., Monti M., & Camino G. Fire-retardant epoxy matrices designed for composite materials processed by infusion. *ECCM16 – 16TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*. 2014. P. 1–8. URL: <http://www.escm.eu.org/eccm16/assets/1221.pdf>
3. Yang, S., Wang, J., Huo, S., Wang, M., Wang, J., & Zhang, B. (2016). Synergistic flame-retardant effect of expandable graphite and phosphorus-containing compounds for epoxy resin: Strong bonding of different carbon residues. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. 128, P. 89–98. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016300696>
4. Григоренко О. М., Карпец К. М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених епоксиполімерів. *Проблеми пожарной безопасности*. 2014. 35. С. 50–60. URL: http://repositsc.nuczu.edu.ua/bitstream/123456789/6122/1/30.%20%D0%9F%D0%9F%D0%91.grigorenko_Karpec.pdf
5. Danchenko Y., Andronov V., Varabash E., Obigenko T., Rybka E., Meleshchenko R., & Romin A. Research of the intramolecular interactions and structure in epoxyamine composites with dispersed oxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6. № 12. P. 4–12. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118565>
6. Мостовой А. С., Плакунова Е. В., Панова Л. Г. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств. *Перспективные материалы*. 2014. 1. С. 37–43. URL: http://www.dslib.net/f/a/p/dd17f4/de777b/1cd9e3/statja_v_pm_2014.pdf
7. Biswas B., Kandola B. K. The effect of chemically reactive type flame retardant additives on flammability of PES toughened epoxy resin and carbon fiber-reinforced composites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2011. Vol. 22(7). P. 1192–1204. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.1960>
8. Hryhorenko O., Saienko N., Lypovyi V., & Harbuz S.. Research of effectiveness of wood fire protection by modified epoxy polymers. *International Scientific Conference on Woods & Fire Safety*. 2020. P. 125–128. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-41235-7_19
9. Li J., Wang H., & Li S. A novel phosphorus – silicon containing epoxy resin

with enhanced thermal stability, flame retardancy and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. 164. P. 36–45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.020>

10. Hryhorenko O., Zolkina Ye., Saienko N., Popov Yu. Investigation of the Effect of Fillers on the Properties of the Expanded Coke Layer of Epoxyamine Compositions. *IOP Conference Series: Problems of Emergency Situations: Materials and Technologies II*. 2021. Vol. 1038. P. 539–546. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.539>

11. ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Захист від пожежі. Вогнезахисне оброблення будівельних конструкцій. Загальні вимоги та методи контролювання. [Чинний від 2011-11-01]. Київ: Мінрегіонбуд України, 2011. 9 с. URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=26657

O. Hryhorenko¹, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

Ye. Zolkina¹, PhD, Lecturer of the Department

Yu. Danchenko², DSc, Professor, Professor of the Department

¹*National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

²*National Academy of the National Guard of Ukraine*

SWELLING RATIO OF EPOXY POLYMERS FILLED WITH SYSTEMS BASED ON AMMONIUM POLYPHOSPHATE

The multiplicity of expanding of the coke layer of epoxy polymers filled with ammonium polyphosphate and target fillers was investigated. Compositions based on an epoxy film former, hardened with polyethylene polyamine, were used as the object of the study. The target fillers are pentaerythritol and thermally expandable graphite as an additional carbon source, aluminum hydroxide as a gas generator, and aerosil as a thickener. The research was conducted according to the theory of planning experiments with the construction of second-order orthogonal compositional plans. The linear coefficient of expanding K_L was chosen as the response function. Mathematical models were obtained that adequately describe the dependence of the linear coefficient of expanding on the content of components for the three studied systems. It was established that the joint introduction into the polymer matrix of two carbon sources, pentaerythritol and heat-expandable graphite, gives a positive effect in comparison with compositions filled with ammonium polyphosphate with pentaerythrite and ammonium polyphosphate with heat-expandable graphite separately (by 77 % and 45 %, respectively). It was established that the maximum value of the linear coefficient of expanding ($K_{L2}=66$) among the studied systems is achieved in the system filled with ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide and thermally expanding graphite with the following ratio of components: ammonium polyphosphate – within 20–22 parts of mass, aluminum hydroxide – 15 parts of mass, thermally expandable graphite – within 2,5–3,5 parts of mass, which is 10% more than this indicator for the epoxy polymer filled only with ammonium polyphosphate in the amount of 30 parts of mass. The expediency of using aluminum hydroxide as part of the composition is shown. It was established that the system is filled with ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide and aerosil with the content of ammonium polyphosphate components in the range of 23–27 parts of mass, aluminum hydroxide 25 parts of mass and Aerosil 1 parts of mass allows you to get a coating with a linear coefficient of expanding $K_{L3}=58$.

Keywords: epoxy polymer, flame retardant coating, expand multiplication, mathematical model

References

1. Silveira, M. R. D., Peres, R. S., Moritz, V. F., & Ferreira C. A. (2019). Intumescent Coatings Based on Tannins for Fire Protection. *Materials Research*, 22, 1–9. doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0433>

2. Laik, S., Galy, J., Gérard, J. F., Monti, M., & Camino, G. (2014). Fire-retardant epoxy matrices designed for composite materials processed by infusion. *ECCM16 – 16th European conference on composite materials*, 1–8. URL:

<http://www.escm.eu.org/eccm16/assets/1221.pdf>

3. Yang, S., Wang, J., Huo, S., Wang, M., Wang, J., & Zhang, B. (2016). Synergistic flame-retardant effect of expandable graphite and phosphorus-containing compounds for epoxy resin: Strong bonding of different carbon residues. *Polymer Degradation and Stability*, 128, 89–98. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016300696>

4. Hryhorenko, O. M., Karpets', K. M. (2014). Doslidzhennya vplyvu dymopryhnychuyuchykh dobavok na protsesy termichnoyi destruktsiyi napovnenykh epoksyopolimeriv. *Problemy pozharnoy bezopasnosti*, 35, 50–60. URL: http://repositsc.nuczu.edu.ua/bitstream/123456789/6122/1/30.%20%D0%9F%D0%9F%D0%91.grigorenko_Karpec.pdf

5. Danchenko, Y., Andronov, V., Barabash, E., Obigenko, T., Rybka, E., Meleshchenko, R., & Romin, A. (2017). Research of the intramolecular interactions and structure in epoxyamine composites with dispersed oxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6, 12, 4–12. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118565>

6. Mostovoy, A. S., Plakunova, Ye. V., Panova, L. G. (2014). Razrabotka ognestoykikh epoksidnykh kompozitsiy i issledovaniye ikh struktury i svoystv. *Perspektivnyye materialy*, 1, 37–43. URL: http://www.dslib.net/f/a/p/dd17f4/de777b/1cd9e3/statja_v_pm_2014.pdf

7. Biswas, B., Kandola, B. K. (2011). The effect of chemically reactive type flame retardant additives on flammability of PES toughened epoxy resin and carbon fiber-reinforced composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(7), 1192–1204. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.1960>

8. Hryhorenko, O., Saienko, N., Lypovyi, V., & Harbuz, S. (2020). Research of effectiveness of wood fire protection by modified epoxy polymers. *International Scientific Conference on Woods & Fire Safety*, 125–128. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-41235-7_19

9. Li, J., Wang, H., & Li, S. (2019). A novel phosphorus– silicon containing epoxy resin with enhanced thermal stability, flame retardancy and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 164, 36–45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.020>

10. Hryhorenko, O., Zolkina, Ye., Saienko, N., Popov, Yu. (2021). Investigation of the Effect of Fillers on the Properties of the Expanded Coke Layer of Epoxyamine Compositions. *IOP Conference Series: Problems of Emergency Situations: Materials and Technologies II*, 1038, 539–546. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.539>

11. DSTU-N-P B V.1.1-29:2010. (2011). Zakhyst vid pozhezhi. Vohnezhakhysne obroblyannya budivel'nykh konstruksiy. Zahal'ni vymohy ta metody kontrolyuvannya. [Chynnyy vid 2011-11-01]. Kyiv: Minrehionbud Ukrayiny, 9. URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=26657

Надійшла до редколегії: 15.10.2022

Прийнята до друку: 16.11.2022