

УДК 66.018.4

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.154676

Визначення термічних та вогнезахисних властивостей нанокompозитів співполімеру етилену з вінілацетатом

Л. М. Вахітова, В. І. Бессарабов, Н. А. Таран, А. М. Редько, В. М. Аніщенко, Г. В. Загорій, А. Ф. Попов

Для створення вогнезахисного покриття, що може бути застосоване в умовах вуглеводневої пожежі, синтезовано нанокompозити співполімера етилену з вінілацетатом (EVA) з монтморилонітом (MMT), терморозширеним графітом (EG) та досліджено структуру, фізико-хімічні та термічні властивості. Методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено, що нанокompозити EVA з монтморилонітом та графітом, отримані в розчині та розплаві, мають ідентичну структуру.

Досліджена термоокислювальна деструкція співполімеру EVA та нанокompозитів на його основі в інтервалі температур 100–700 °С. Доведено, що наноглина та нанографіт у складі нанокompозитів підвищують теплові характеристики вихідних полімерів. Термічна стабільність досліджених сполук підвищується у ряду: полімер < полімер-EG < полімер-MMT < полімер-MMT-EG. Показано, що присутність в полімерній матриці наночастинок знижує швидкість термічного розпаду EVA при температурі вище за 450 °С та підвищує масу коксового залишку після температури початку деструкції вихідного співполімеру EVA – 250 °С. Встановлено синергічну дію суміші MMT/EG на процеси уповільнення термічної деградації співполімера EVA.

Вивчено вплив графіту та органомодифікованого монтморилоніту у складі нанокompозитів EVA на термодеструкцію інтумесцентної системи поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит. Встановлена синергічна дія суміші наночастинок глини та графіту в гібридному нанокompозиті. Синергізм полягає у підвищенні межі вогнестійкості металевих конструкцій майже на 20 % в порівнянні з покриттям, що містить нанокompозит полімер/наноглина чи полімер/нанографіт.

На основі отриманих результатів розроблено інтумесцентну основу вогнезахисної фарби для сталевих конструкцій, яка рекомендується до застосування для підвищення межі вогнестійкості металу в умовах вуглеводневої пожежі

Ключові слова: органомодифікований монтморилоніт, терморозширений графіт, нанокompозит, інтумесцентне покриття, вуглеводнева пожежа

1. Вступ

Вогнезахист будівельних конструкцій шляхом обробки спеціальними вогнезахисними матеріалами є обов'язковим заходом, що регламентується національними будівельними стандартами. Розвиток нових технологій стосовно

покриттів інтумесцентного (що спучуються) типу [1, 2] має вирішити цілу низку актуальних завдань:

- підвищення надійності та ефективності вогнезахисних покриттів критично важливих об'єктів будівництва та інфраструктури з дотриманням вимог до пожежної безпеки об'єктів згідно з Регламентом (ЄС) № 305/2011;

- забезпечення екологічної безпеки покриттів (особливо в умовах пожежі) шляхом виключення з їх складу заборонених чи обмежених до використання хімічних речовин та препаратів згідно REACH.

Слід також зазначити, що крім вогнезахисної ефективності та екологічних параметрів, покриття нового покоління повинні бути стійкими до впливу зовнішнього середовища, вологи, вивітрювання тощо [3, 4]. Це, з одного боку, значно подовжує термін експлуатації вогнезахисного покриття, а з другого, зберігає його первісну вогнезахисну ефективність. Зберігання вогнезахисних властивостей покриття протягом експлуатації особливо важливе для об'єктів стратегічного значення, які потенціально можуть бути джерелом вуглеводневої пожежі.

Необхідність та актуальність створення надійних вогнезахисних покриттів з підвищеною ефективністю обумовлена також і посиленнями в останній час загрозами терактів та війн із застосуванням тяжкої та вибухової зброї.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Традиційна інтумесцентна система, що є основою вогнезахисних покриттів, складається з трьох основних складових:

- донор кислоти – фосфати, поліфосфати амонію (APP);

- карбонізуючий агент – поліспирти, як правило, пентаеритрит (PER) або його аналоги;

- газотворювач – похідні меламіну (MA), діциандіаміду, сечовини.

Найбільш поширеною і вивченою теоретично, а також застосованою в промислових масштабах, є інтумесцентна система складу APP/PER/MA [1, 2].

Важливим компонентом інтумесцентної системи, як було продемонстровано дослідженнями останніх років [5, 6], виступає полімерна складова вогнезахисного покриття. Полімерна матриця в необхідному температурному діапазоні має забезпечити побудову міцного та об'ємного теплоізоляційного коксового шару [7] з задовільною адгезією до металевого субстрату [8, 9]. Від термостабільності зв'язуючого полімерної інтумесцентної композиції безпосередньо залежить механізм формування коксу, міцність його зчеплення з підкладкою та інтенсивність вигоряння в умовах вогневого впливу [7]. Зважаючи на такі вимоги до полімерної складової вогнезахисних покриттів, діапазон полімерів, що можливо застосувати для протипожежного захисту, є досить обмеженим [1, 2].

Найбільш переважними для екологічних водних вогнезахисних фарб є гомополімери вінілацетату, співполімери вінілацетату, етилену та вінілхлориду, співполімери вінілацетату та вінілового ефіру, співполімери вінілацетату та ефіру акрилової кислоти [1, 2]. Але ці полімери, як правило, не можуть застосовуватися для створення надійних покриттів для умов вуглеводневої

пожежі. Вони мають посередні вогнестійкі характеристики: побудова коксового шару в інтервалі температур 200–450 °C та його розпад при температурі вище 600–700 °C [10]. Покриття з такими термічними характеристиками є непрацездатними в умовах «теплого удару» вуглеводневої пожежі. Крім того, вони мають нетривалий термін експлуатації й потребують застосування додаткового захисного шару [11].

Для підвищення вогнестійкості та довговічності полімерних інтумесцентних систем застосовують наноструктурні антипірени — графіти [12], наноксиди [13, 14], наноглини [10] та ін. [15]. Результати досліджень впливу нанодомішок на ефективність інтумесцентного вогнезахисту дозволяють виділити загальні особливості дії наночастинок в умовах високих температур. Це — зміцнення коксового захисного каркасу шляхом структуризації полімерної матриці частками MeO чи атомами B та Si та підвищення термостабільності полімерного компонента вогнезахисного покриття [1].

З огляду на економічну доцільність застосування наноматеріалів в інтумесцентних промислових технологіях найбільш привабливими є наноглини та графіт, що терморозширюється (EG). Наноглини, в основному, бентонітові глини – природні слоїсті силікати. Найбільш вивченими та перспективними з них є монтморилоніт (ММТ) [16, 17]. та його близькі аналоги (сметит, атапульгіт), які у вигляді органомодифікованих похідних (оММТ, органоглин) [18] знаходять широке застосування в нанотехнологіях та синтезі нанокомпозитів [19]. Графіт, що терморозширюється, теж уявляє собою бюджетний наноматеріал, який утворює органічно-неорганічні сполуки на основі полімерів. Крім того, EG застосовується для виробництва вогнезахисних покриттів, що спучуються [12].

Аналіз наукових робіт [12, 18] свідчить про те, що необхідною умовою позитивної дії нанодомішок на вогнезахисну ефективність інтумесцентного покриття є одержання сталої нанокомпозитної матриці – полімер/ММТ чи полімер/EG. Тому дослідження впливу наноглини та нанографіту на термічну деструкцію відповідних нанокомпозитів, а також інтумесцентних композицій (ІК) за їх участю, мають значний науковий та практичний інтерес для дизайну нових рецептур інтумесцентних покриттів для умов вуглеводневої пожежі. Такий тип пожежі [20] є характерним не тільки для нафтохімічних і газових комплексів, хімічних виробництв, складів боєприпасів, але також може виникнути при аваріях газових ліній у цивільному будівництві. Необхідність досліджень з удосконалення ефективності засобів вогнезахисту обумовлена також глобальною світовою проблемою підвищення пожежної безпеки критично важливих об'єктів в умовах посилення терористичних загроз та війн.

3. Ціль та задачі дослідження

Метою дослідження є вивчення впливу нанокомпозитів на основі співполімеру етилену з вінілацетатом (EVA) на вогнезахисну ефективність інтумесцентної системи складу поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін (APP/PER/MA).

Поставлена мета передбачає вирішення двох блоків пов'язаних між собою задач:

– отримати нанокompозити EVA з ММТ та EVA з EG та визначити їхні термічні властивості;

– дослідити вплив отриманих нанокompозитів на формування та фізичні характеристики коксового шару інтумесцентної системи в інтервалі температур 200–700 °С та в умовах вогневих випробувань.

4. Матеріали та методи дослідження впливу нанокompозитів на вогнезахисну ефективність інтумесцентної системи

4.1. Матеріали та обладнання, використані у експерименті

В дослідженні використовували дисперсію співполімеру етиленвінілацетату Mowilith LDM 1780 (Clariant, Німеччина), співполімер SEVA (Exxon Mobil Chemical, Бельгія), поліфосфат амонію типу II – CF APP 201 (Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай), пентаеритрит мікронізований марки RN-P, меламін RN-M 40 (Roshal Group, РФ), дикуміл пероксид DCP (Arkema, Франція), триалілціанурат ТАС (Evonik Performance Materials GmbH, Німеччина) Як нанодомішки для одержання нанокompозитів використовували монтморилоніт, модифікований катіонами талового біс-гідроксіетилметиламонія, Garamite 7303 (ММТ) виробництва ВУК Additives & Instruments (Німеччина) та графіт, що терморозширюється, EG-250 (BeijingGreatWallCo., Ltd., Китай).

ІЧ-спекроскопічні випробування проводили на приладах Specord 75 IR та Bruker Tensor 37 FT-IR в області 400–4000 cm^{-1} . Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-2. Термогравіметричні дослідження здійснювали на приладі «Thermoscan-2». Визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій K ($\text{cm}^3/\text{г}$) та значення маси коксового залишку (m , %) докладно описані у роботі [18].

4.2. Синтез нанокompозитів етиленвінілацетат-монтморилоніт (EVA-ММТ-I) та етиленвінілацетат-графіт (EVA-EG-I) у розчині

До 200 г співполімеру етилену з вінілацетатом (EVA, 50 % дисперсія Mowilith LDM 1780) при перемішуванні порціями додавали 6 г наноглини Garamite 7303. Суміш перемішували на низькооборотній мішалці (~200 об./хв) протягом 5 год до отримання однорідної рідини, що містить нанокompозит EVA-ММТ-I.

Для синтезу нанокompозиту EVA-EG-I графіт EG-250, триалілціанурат ТАС, дикуміл пероксид DCP та тетрагідрофуран при співвідношенні 1:0,01:0,01:1 попередньо змішували на шаровому млині протягом 30 хв. Потім 12 г цієї суміші порціями додавали до 200 г співполімеру етилену з вінілацетатом при перемішуванні. Суміш перемішували на низькооборотній мішалці (~200 об./хв) протягом 5 год.

Нанокompозит EVA-ММТ-EG-I отримували шляхом перемішування протягом 5 год суміші 200 г співполімеру EVA 3 г наноглини Garamite 7303 та 6 г суміші графіту EG-250 з ТАС і DCP в тетрагідрофурани.

Розчини нанокompозитів наносили товщиною 1–2 мм на тефлонові підкладки й висушували на повітрі протягом 3 діб. Отримані плівки витримували у вакуумі при 60 °С до постійної маси.

4. 3. Синтез нанокompозитів етиленвінілацетат-монтморилоніт (EVA-MMT-II) та етиленвінілацетат-графіт (EVA-EG-II) у розплаві

50 г співполімеру етилену з вінілацетатом (SEVA) нагрівали до 120 °С при інтенсивному перемішуванні. Після розплавлення полімеру додавали певну кількість наноглини Garamite 7303 чи графіту EG-250. Суміш перемішували в екструдері при температурі 120–130 °С протягом 1 год.

Для синтезу EVA-MMT-EG-II в розплав полімеру SEVA додавали певну кількість наноглини Garamite 7303 та графіту EG-250 при співвідношенні 1:1 за мас.

З розплавів нанокompозитів формували плівки товщиною 1–2 мм для подальших досліджень.

4. 4. Приготування інтумесцентної композиції (ІК)

В бісерний млин поміщали компоненти інтумесцентної системи: поліфосфат амонію (APP), пентаеритрит (PER), меламін (MA), оксид титану (TiO₂) при співвідношенні 3:1:1:0,5 (мас. ч.). Суміш перемішували протягом 30 хв, відокремлювали від бісеру. До отриманої пасти додавали 2 (мас. ч.) розчину нанокompозитів. З готової композиції методом наливу в коробочки з алюмінієвої фольги готували зразки плівок, висушували їх до постійної маси при кімнатній температурі.

Для проведення вогневих випробувань на базі ІК складу APP/MA/PE/TiO₂/EVA чи нанокompозит EVA отримували вогнезахисні фарби (з реологічними та ін. домішками). Фарбу наносили на заґрунтовану металеву пластину розміром (200×200×3) мм товщиною сухого шару (2±0,2) мм, висушували протягом 21 доби. Випробування проводили у дрібномасштабній печі в умовах вуглеводневої пожежі.

5. Результати отримання нанокompозитів та досліджень показників вогнезахисної ефективності інтумесцентних систем

5. 1. Фізико-хімічні характеристики нанокompозитів співполімера етилену з вінілацетатом

Залежно від природи компонентів (наноматеріалу, полімерної матриці), способу і умов синтезу можуть бути отримані гібридні органічно-неорганічні речовини трьох основних типів:

а) мікрокомпозити – частинки шаруватого силікату, що мають мікронні розміри;

б) інтеркальовані нанокompозити, де макромолекула впроваджується в міжшаровий простір агломерованих частинок шаруватого силікату;

в) ексфолійовані нанокompозити, в яких нанорозмірні шари рівномірно розподіляються в загальному обсязі полімерної матриці [24].

На прикладі нанокompозиту «полімер-наноглина» (EVA-MMT, EVA-EG) були змодельовані умови отримання нанокompозитів двох структур:

– інтеркальовані нанокompозити (EVA-MMT-I, EVA-EG-I) – перемішування дисперсії EVA з наноглиною Garamite 7303 чи графітом EG-250 відповідно;

– ексfolійовані нанокompозити (EVA-MMT-II, EVA-EG-II) – метод розплавлення співполімеру і нанодомішки.

Такими ж методами (перемішування в розчині та розплав) були отримані й гібридні нанокompозити EVA-MMT-EG-I та EVA-MMT-EG-II.

Структура отриманих нанокompозитів була досліджена методами ІЧ-спектроскопії (рис. 1–3).

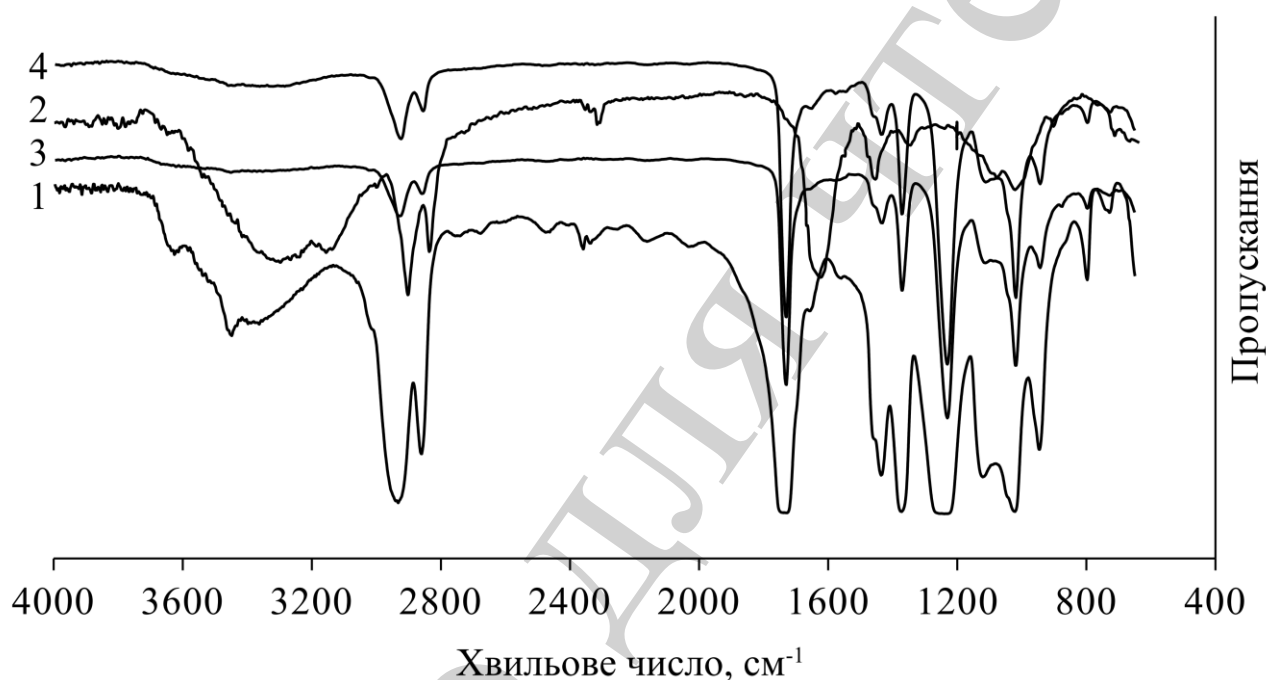


Рис. 1. ІЧ-спектри нанокompозитів співполімеру етиленвінілацетату з монтморилонітом: 1 – EVA; 2 – MMT; 3 – EVA-MMT-I; 4 – EVA-MMT-II

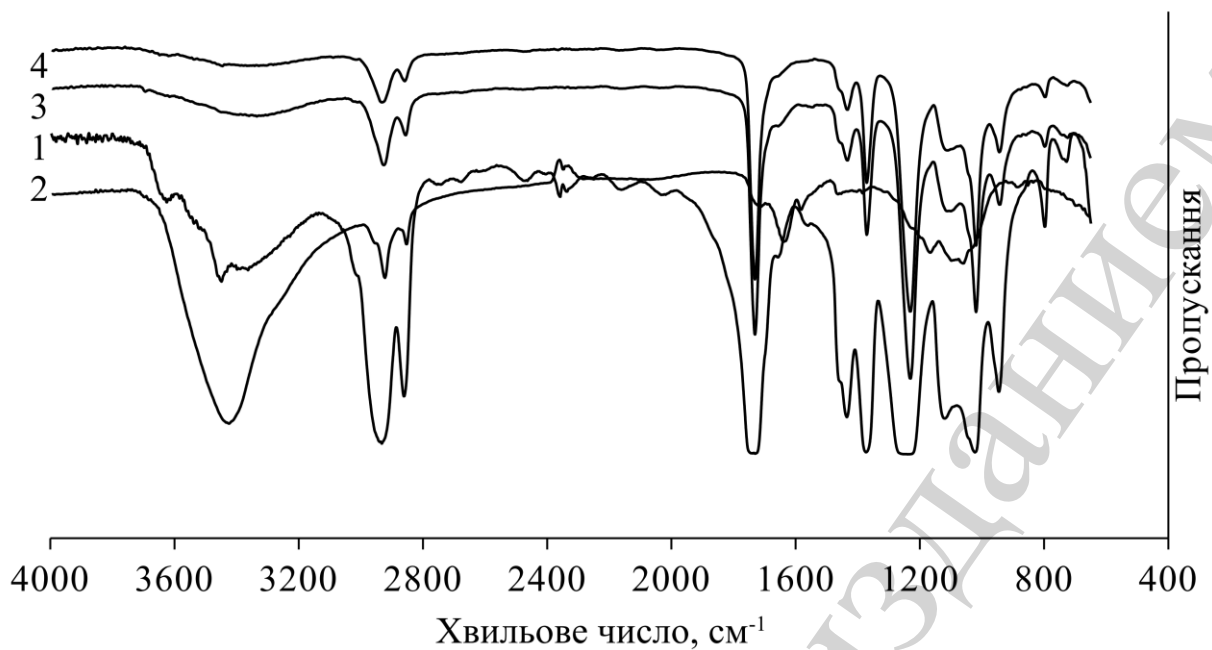


Рис. 2. ІЧ-спектри нанокompозитів співполімеру етиленвінілацетату з терморозширеним графітом: 1 – EVA; 2 – EG; 3 – EVA-EG-I; 4 – EVA-EG-II

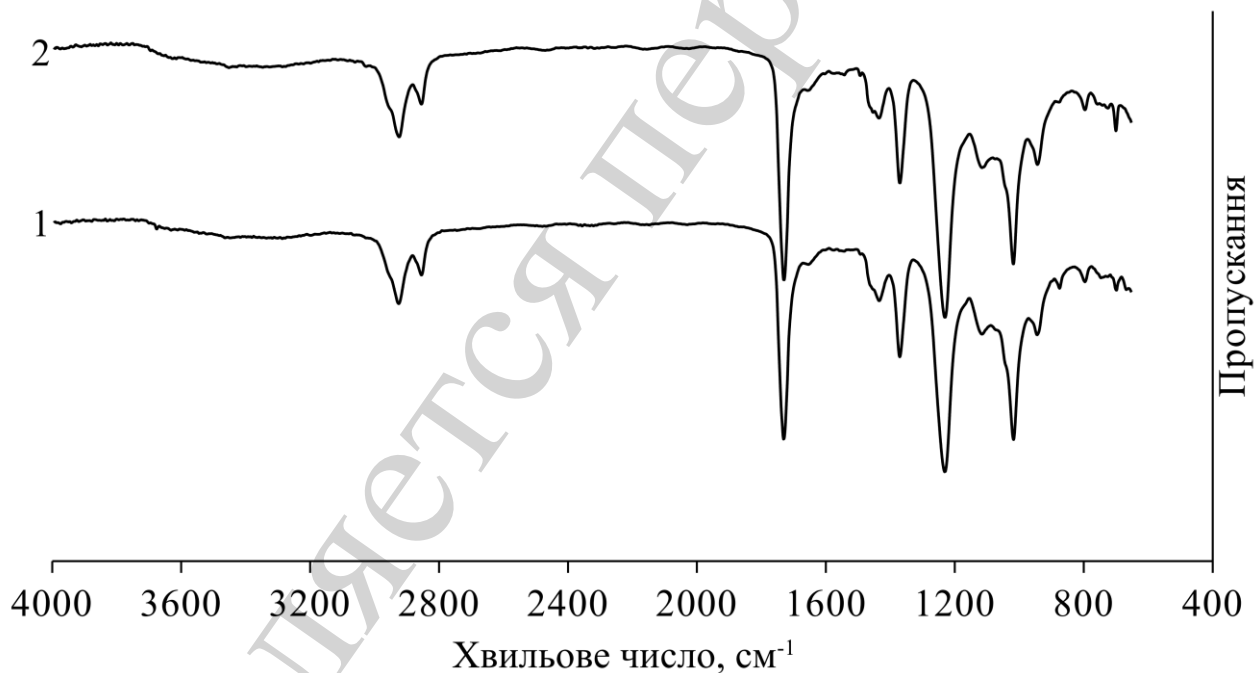


Рис. 3. ІЧ-спектри нанокompозитів співполімеру етиленвінілацетату з монтморилонітом та терморозширеним графітом: 1 – EVA-MMT-EG-I; 2 – EVA-MMT-EG-II

Дані рентгенофазового аналізу полімеру EVA та нанокompозитів наведені у табл. 1. Середній розмір базального інтервалу d (міжшарова відстань між частинками нанодомішок та фрагментами полімеру) розраховували за формулою Вульфа-Брега із залученням даних дифрактограм.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики полімеру EVA та нанокompозитів

№	Речовина	Хвильове число C=O, cm^{-1}	Міжшарова відстань, d , нм
1	MMT (Garamite 7303)	–	2,25
2	EG (EG 250)	–	3,37
3	EVA	1735	–
4	EVA-MMT-I	1723	3,21
5	EVA-MMT-II	1720	3,45
6	EVA-EG-I	1731	3,49
7	EVA-EG-II	1730	3,37
8	EVA-MMT-EG-I	1732	3,64
9	EVA-MMT-EG-II	1731	3,60

Отримані результати дозволяють зробити деякі узагальнення щодо зміни фізико-хімічних характеристик співполімеру EVA при перетворенні в нанокompозит:

– зсув полоси поглинання групи C=O нанокompозитів у більш короткохвильову область (рис. 1–3). Така ситуація є наслідком взаємодії карбонільного кисню полімеру з електронно-акцепторними центрами глини (Al^{3+} і Fe^{3+} іони – центри Льюїса);

– відсутність в нанокompозитах з MMT смуги поглинання OH-груп співполімеру EVA – 3447 cm^{-1} , що є наслідком взаємодії гідроксильної групи з протонно-акцепторними центрами глини (по центру Бренстеда $\text{Si}^{\sigma+}-\text{O}^{\sigma-}$);

– збільшення міжшарових відстаней в шаруватих силкатах при переході від органоглини до нанокompозиту.

Окислювальну термічну деградацію нанокompозитів досліджували з використанням TG-аналізатора «Thermoscan-2» в атмосферних умовах. Результати термогравіметричного аналізу нанокompозитів EVA з MMT та EG наведені табл. 2: $T_{\text{пр}}$ – температура початку термічної деструкції полімеру чи нанокompозиту, а $T_{20\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$ відповідають втраті маси зразку – 20, 50 та 80 % відповідно.

Таблиця 2

Термогравіметричний аналіз полімеру EVA та нанокompозитів

Речовина	$T_{\text{пр}}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{80\%}$, °C	% m , 700 °C
EVA	249	374	412	475	0,3
EVA-MMT-I	255	382	415	501	3,8
EVA-MMT-II	261	385	413	504	3,9
EVA-EG-I	264	387	417	492	4,1
EVA-EG-II	262	385	415	494	3,4
EVA-MMT-EG-I	265	391	416	490	4,1
EVA-MMT-EG-II	264	394	418	498	4,0

Загальним висновком з результатів, представлених у табл. 2, є те, що присутність нанодомішок у системі (MMT, EG чи суміші) зсуває окислювальне розкладання EVA у більш високотемпературну область. Значення цих зсувів не є значними – 10–25 °С, але свідчать про зміну хімічних механізмів розкладання полімеру. Ця обставина може відіграти значну роль при заміні в інтумесцентній системі полімер EVA на відповідний наноккомпозит.

Залежність температури максимальної втрати ваги наноккомпозитів EVA від вмісту нанодомішки представлена на рис. 4.

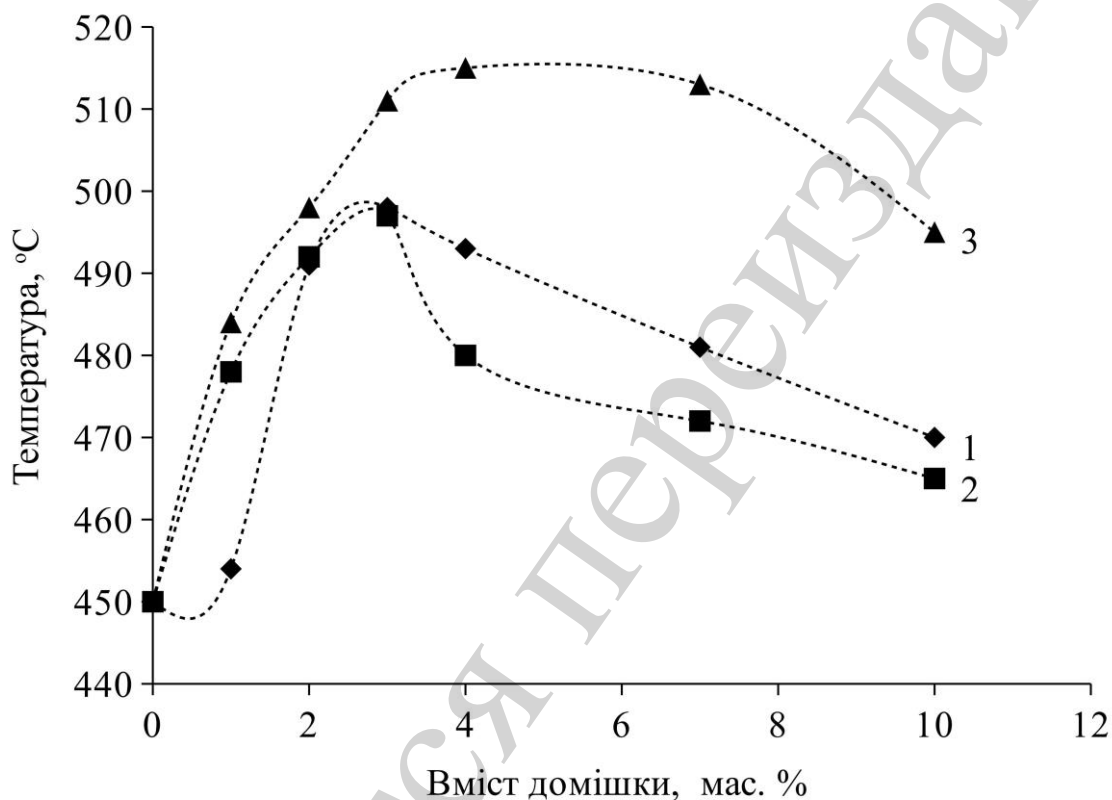


Рис. 4. Залежність температури максимальної втрати ваги наноккомпозитів EVA від вмісту домішки: 1 – EVA-MMT-I; 2 – EVA-EG-I; 3 – EVA-MMT-EG-I

Порівняння впливу вмісту нанодомішок у наноккомпозитах на основі EVA на температуру максимальної втрати ваги при окислювальній деградації є дуже інформативним. Оптимальна термічна стабілізація спостерігається при вмісті наповнювача 2–4 мас. % для MMT і EG та 2,5–6,5 мас. % для їх суміші. Нижче цих значень, а також при збільшенні вмісту нанодомішки термічна стабільність наноккомпозитів знижується. Така поведінка може пояснюватися зміною відносної долі ексfolіюваних та інтеркальованих видів наноккомпозиту. При низькому вмісті нанодомішок недостатньо, щоб впливати на термостійкі властивості полімеру. При збільшенні вмісту наповнювача вірогідно знижується ступінь ексfolіації наночастинок, а відповідно й міра взаємодії з ланцюжками полімеру EVA. Виходячи з даних рис. 4, для подальших експериментів з вивчення впливу неорганічної складової наноккомпозиту на термічні властивості ІК була застосована кількість нанодомішки – 3 %.

Отримані дані з вивчення фізико-хімічних властивостей отриманих нанокompозитів EVA підтверджують утворення нових полімерних матеріалів з властивостями, які відрізняються від властивостей вихідного полімеру. При цьому, слід зауважити, що структура нанокompозитів, отриманих у розчині, практично не відрізняється від структури нанокompозитів, отриманих у розплаві.

5. 2. Визначення коефіцієнту спучення та втрати маси інтумесцентних композицій в інтервалі температур 200–700 °C

В дослідженні застосовано поетапне вивчення характеристик коксового шару ІК, яке полягає у витримці при певній температурі від 200 до 700 °C зразків плівок ІК [18]. На відміну від кон-калориметричного методу дослідження горючості полімерних матеріалів [21] запропонований підхід дає більш-менш повну картину про фізико-механічні властивості. А саме дозволяє оцінити рівень спучення, температуру руйнування, щільність, адгезію до субстрату коксового шару, що утворюється в результаті хімічних взаємодій складових інтумесцентної системи. Ці характеристики є дуже важливими для забезпечення тривалої межі вогнестійкості будівельних конструкцій в умовах дії вогню, особливо в умовах вуглеводневої пожежі.

Оскільки для прикладного застосування в ІК більш зручно використовувати розчини нанокompозитів, то в подальшому будуть розглянуті лише нанокompозити, отримані методом розчину. Підготовлені зразки ІК витримували у термошафі при заданій температурі протягом 10 хв, визначали об'ємний коефіцієнт спучення (K , см³/г) та масу коксового залишку (m , %). На рис. 5 представлені залежності значення K інтумесцентних композицій складу APP/MA/PER/TiO₂, що містять у якості полімерного компоненту співполімер EVA та нанокompозити (EVA-MMT-I, EVA-EG-I, EVA-MMT-EG-I), від температури.

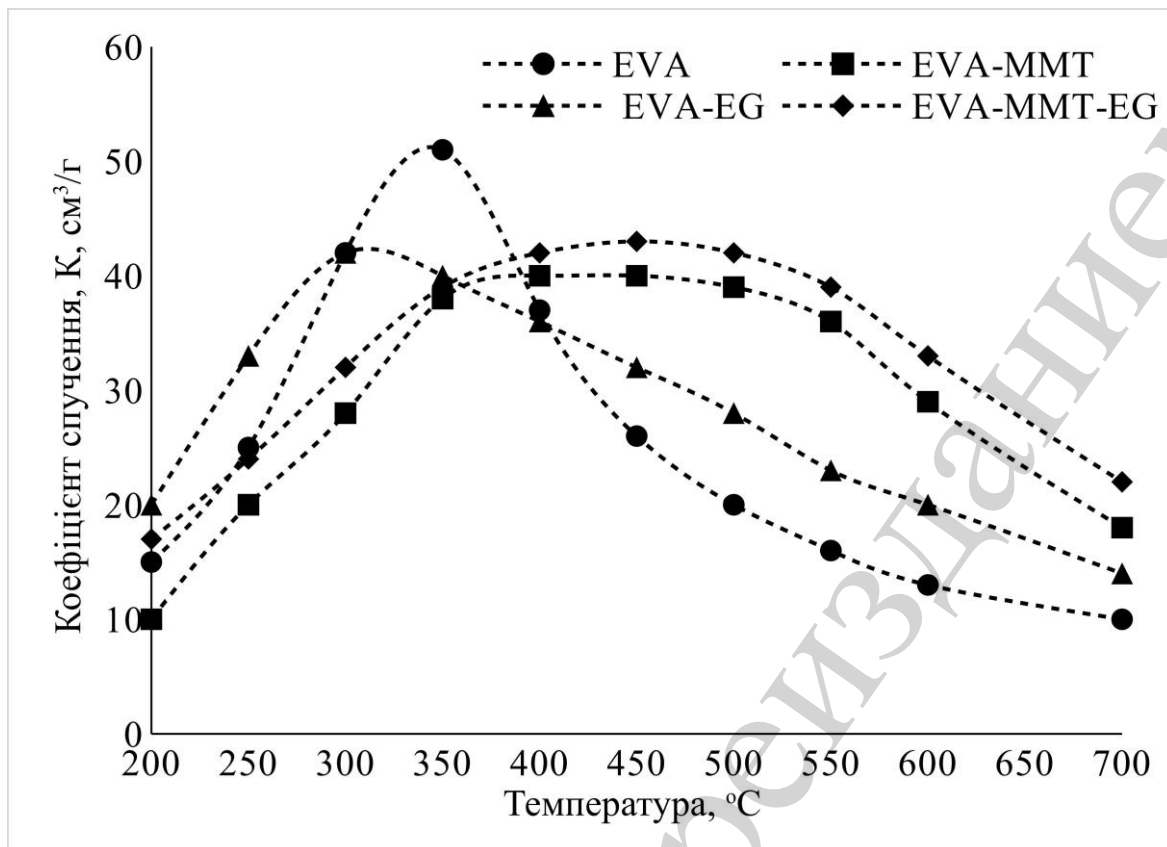


Рис. 5. Залежність коефіцієнта спучення K ($\text{cm}^3/\text{г}$) інтумесцентних композицій при варіюванні нанокompозиту від температури T ($^{\circ}\text{C}$)

Термогравіметричні дослідження ІК з різними нанокompозитами наведені у табл. 3. Ці дані в першому приближенні співпадають зі значеннями маси коксового залишку (m , %), що були отримані методом поетапного вивчення характеристик коксового шару ІК (рис. 6). Звертає на себе увагу різниця температур ($\Delta T_{80\%}$, $^{\circ}\text{C}$), за яких відбувається втрата 80 % маси коксового залишку ІК з нанокompозитом та ІК зі співполімером EVA. Присутність в ІК нанокompозита EVA-MMT-EG-I (№ 4, табл. 3) сповільнює розпад коксового шару на 84°C .

Таблиця 3

Термогравіметричний аналіз та значення межі вогнестійкості (R , хв) інтумесцентних композицій складу APP/MA/PE/TiO₂/полімер (нанокompозит)

№	Полімер/Нанокompозит	$T_{20\%}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}$, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{80\%}$, $^{\circ}\text{C}$	m , % 700 $^{\circ}\text{C}$	R , хв.
1	EVA	305	360	0	20,0	37
2	EVA-MMT-I	300	422	62	35,6	42
3	EVA-EG-I	292	390	35	23,9	40
4	EVA-MMT-EG-I	311	450	84	40,1	47

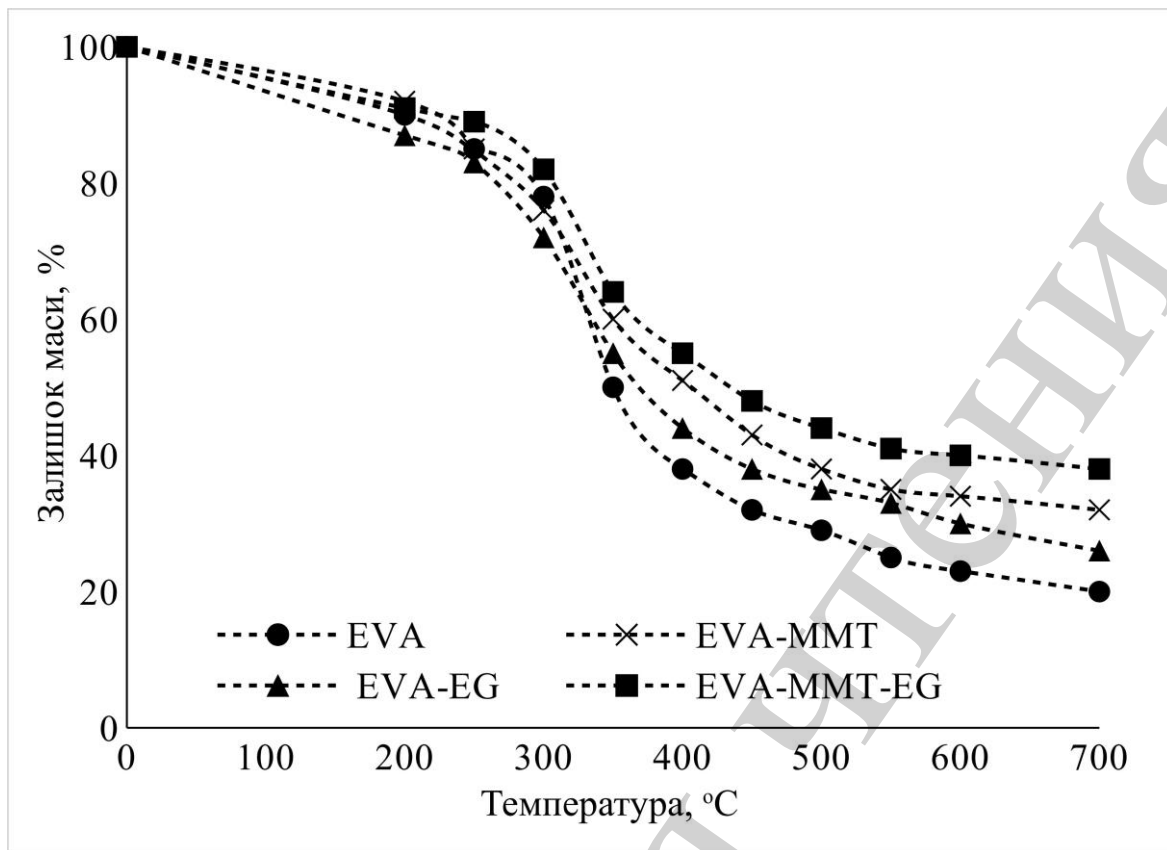


Рис. 6. Залежність маси коксового залишку (m , %) інтумесцентних композицій при варіюванні нанокompозиту від температури T (°C)

З даних рис. 6. також походить, що заміна в ІК співполімера EVA на нанокompозит EVA-MMT-EG-I збільшує масу коксового залишку у 2 рази при 700 °C. В області температур вище 400 °C значення маси коксового залишку підвищуються у ряду: EVA < EVA-EG-I < EVA-MMT-I < EVA-MMT-EG-I.

На рис. 7 наведені дані вогневих випробувань інтумесцентних фарб складу APP/MA/PER/TiO₂/EVA(нанокompозит). Ці дані дозволяють порівняти вплив неорганічної складової в нанокompозиті на значення межі вогнестійкості покриття. За межу вогнестійкості (R , хв) приймали час від початку вогневої дії до настання критичної температури металу (500 °C). Отримані значення R , які наведені у табл. 3, підтверджують, що найбільшу вогнестійкість демонструє вогнезахисне інтумесцентне покриття з гібридним нанокompозитом EVA-MMT-EG-I.

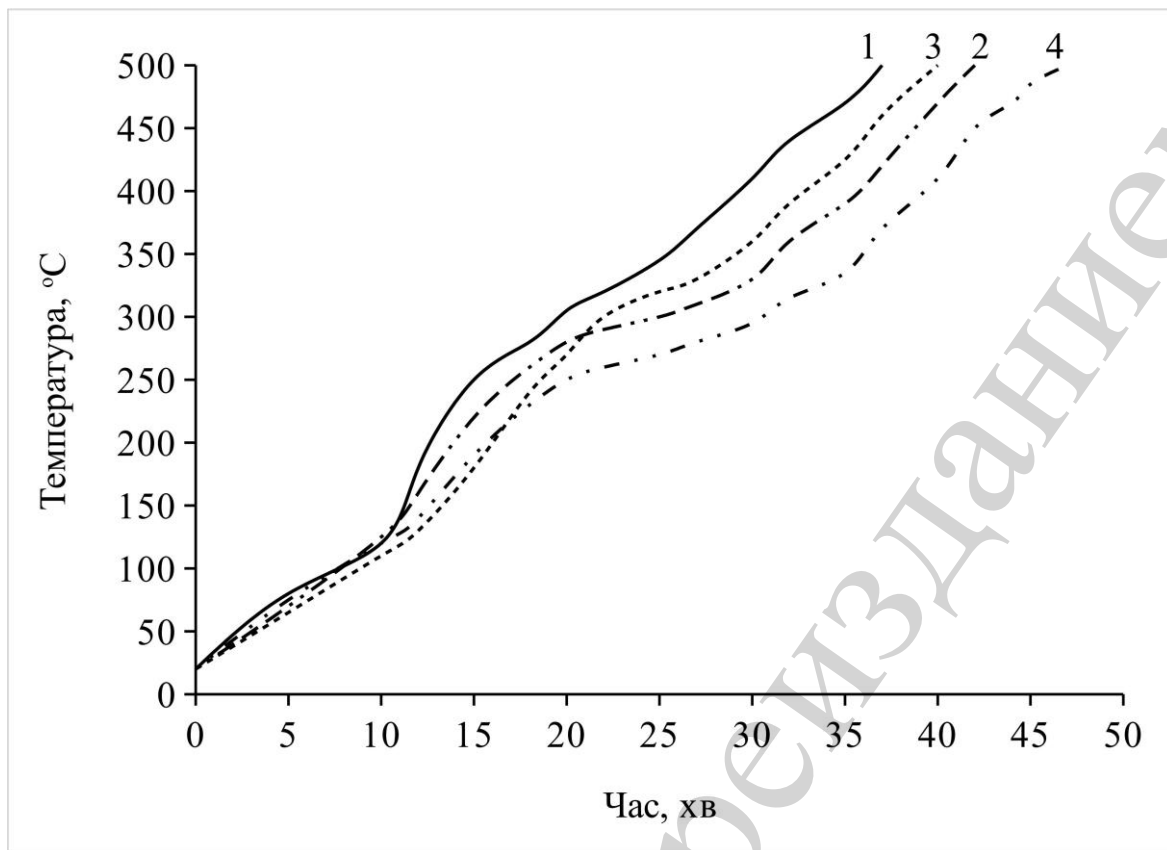


Рис. 7. Залежність температури металевієї пластини (T , °C), захищеної інтумесцентним покриттям APP/MA/PER/TiO₂/полімер, від часу дії полум'я: 1 – EVA; 2 – EVA-EG-I; 3 – EVA-MMT-I; 4 – EVA-MMT-EG-I

Виходячи з результатів визначення коефіцієнту спучення і втрати маси ПК в інтервалі температур 200–700 °C, а також з даних вогневих випробувань можна зробити висновок, важливий для розробки ефективних вогнезахисних покриттів для умов вуглеводневої пожежі. Гібридні нанокompозити EVA, що одночасно містять у своєму складі нанодомішки MMT та EG є оптимальними полімерними компонентами вогнезахисних інтумесцентних покриттів.

6. Обговорення результатів дослідження впливу нанокompозитів на ефективність інтумесцентного вогнезахисту

6. 1. Ідентифікація структури нанокompозитів EVA

Мета цього дослідження полягає в застосуванні нанокompозитів EVA як плівкоутворювачів інтумесцентної вогнезахисної фарби. Тому одним із важливих аспектів досягнення мети є доказ утворення нанокompозиту «in situ» у процесі виробництва фарби шляхом перемішування компонентів полімеру EVA та MMT (чи EG). Незважаючи на значну відмінність хімічної природи MMT та EG, ці нанодомішки мають спільні риси у частині своєї шаруватій наноструктури.

Відомо [22], що найбільш поширеним, рентабельним та продуктивним методом одержання нанокompозитів з високим ступенем ексfolіації є метод розплавлення. В цьому випадку шаруватий наноматеріал (наноглина або

розширений графіт) змішується з полімерною матрицею в розплавленому стані в умовах інтенсивного перемішування (перетирання). В процесі отримання нанокompозиту полімер проникає в проміжні простори або галереї наночастинок, утворює за рахунок міжмолекулярних та іонних взаємодій інтеркаляти з подальшою ексfolіацією. Слід також підкреслити, що на думку авторів [23] саме методом розплавлення можливо отримати повністю ексfolіювані нанокompозити, в яких наноматеріал розподіляється на рівні індивідуальних шарів до 1 нм.

Згідно з методом перемішування полімеру та нанодомішки у розчині відбувається розшарування наноматеріалу, ступінь якого залежить від природи розчинника чи потребує додаткових впливів (температура, ультразвук, зсувне подрібнення та ін.). Цей метод має назву ексfolіація-адсорбція, бо розчинений полімер адсорбується на розшаровані фрагменти, утворюючи нанокompозитний матеріал. Очевидно, що ступінь ексfolіації нанодомішки в нанокompозиті, отриманому за цим методом, є результатом дії цілого комплексу чинників, як хімічного так і фізико-механічного плану.

ІЧ-характеристики нанокompозитів (рис. 1–3), а також дані рентгенофазового аналізу (табл. 1) нанокompозитів EVA-MMT, EVA-EG та EVA-MMT-EG підтверджують факт утворення нанокompозитів в умовах їх перемішування у розчині. Отримані органо-неорганічні гібридні сполуки за своїми структурними характеристиками (пор. ІЧ-спектри 3 та 4, рис. 1; ІЧ-спектри 1 та 2, рис. 3) практично не відрізняються від аналогів, отриманих у розплаві. В ІЧ-спектрах нанокompозитів (рис. 1–3) присутні характерні для алкільних груп – CH_3 , $-\text{CH}_2-$ смуги в області хвильових чисел 2800–900 та 1100–1500 cm^{-1} , а також характеристичні смуги карбонільних груп полімерів з максимумами при 1740–1720 cm^{-1} . Інтенсивна смуга поглинання в спектрі співполімеру EVA (рис. 1, 2) – 3447 cm^{-1} належить групам $-\text{OH}$, які присутні у вихідному співполімері. Присутність графіту у нанокompозитах підтверджується смугами при 1641 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$). Про наявність в досліджуваних сполуках силікатів свідчать смуги при 1005 cm^{-1} (валентні коливання $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), а також смуги при 610–605, 512–505 та 465–458 cm^{-1} (деформаційні коливання зв'язків $\text{Me}-\text{O}$).

При цьому, як свідчать значення міжшарових відстаней (d , табл. 1, № 2, 6, 7), ступінь ексfolіації графіту EG в нанокompозиті EVA-EG-I, отриманому у розчині, навіть вищий ніж в аналогічному нанокompозиті EVA-EG-II, отриманому за методом розплаву. Спостерігається відсутність змін у проміжках між галереями EG після перемішування розплаву EVA та EG (пор. № 2 та № 7, табл. 1) й незначне збільшення міжшарових відстаней у нанокompозиті EVA-EG-I, отриманому у розчині. Це є доказом того, що ланцюжки EVA в умовах отримання нанокompозитів входять в прогалини між EG пластинами, а не в графітовий міжпланарний простір. Такий же результат представлений і в роботі [13], де вивчалась структура нанокompозитів EVA з терморозширеними графітами.

Помітне збільшення міжшарових відстаней (d , нм) для нанокompозитів за участю MMT (пор. № 1 та № 4, 5, табл. 1), незалежно від методу отримання, свідчить про високий ступінь ексfolіації глини.

На користь ідентичності структур, отриманих у розчині та розплаві, свідчать і дані ТГА-аналізу співполімеру EVA та гібридних орано-неорганічних речовин, що наведені у табл. 2. На протязі інтервалу температур 200–700 °С не помічено суттєвої різниці втрати маси зразків між нанокompозитами I та II. Спостерігається лише зсув основних ендотермічних процесів у більш високотемпературну область (на 10–25 °С), обумовлений наявністю нанодомішок.

В рамках даного дослідження механізм термічного розкладання EVA в присутності наноглини та терморозширеного графіту детально не вивчався. З літературних даних відомо [24], що термічна деградація EVA проходить в два етапи. Спочатку відбувається відщеплення оцтової кислоти з розривом полімерних ланцюгів (300–350 °С) і формуванням співполімерів етилену й ацетилену. Далі полімер дегідується з утворенням алканів, алкенів і дієнових вуглеводнів (400–500 °С), а також з випадковим генеруванням радикальних частинок. Показано [10, 19, 25], що наноглини, оксиди (Al_2O_3) та гідроксиди $Mg(OH)_2$ виступають в ролі каталізаторів циклічних процесів, сприяючи утворенню продуктів розпаду EVA із зменшенням кількості в ряду – алкен>дієн> алкан. В свою чергу ряд продуктів деградації EVA у відсутності нанодомішок виглядає таким чином – алкан >>дієн> алкен. Питання щодо впливу нанографіту чи інших вуглецевих наноматеріалів на механізм термічної деградації EVA є відкритим. В ряді досліджень [12, 13] присутня лише констатація факту підвищення термічних властивостей полімерних гібридних орано-неорганічних матеріалів з участю наноструктурних графітів, графенів, вуглецевих трубок. Є також інформація, що графіти є досить інертними сполуками й не впливають на хімічні процеси, пов'язані з термічною деградацією полімерів [13].

Тим не менш, можна виділити основні напрямки пригнічення процесів горіння полімерів в присутності нанодомішок:

- уповільнення радикальних процесів шляхом утворення пасток радикалів, які утворюються при дегідуванні і розриві полімерних ланцюгів;
- утворення бар'єрних екранів плоскими наночастинками наноглини і нанографіту, що перешкоджають надходженню кисню в зону горіння;
- формування жорстких коксових залишків за рахунок здатності досліджених нанодомішок до вуглеутворення.

Доведена ідентичність нанокompозитів EVA, що досліджуються, має важливе практичне значення для технології інтумесцентних вогнезахисних покриттів. Використання нанокompозитів EVA-MMT-I, EVA-EG-I та EVA-MMT-EG-I (у вигляді розчину) дозволяє розробляти рецептури інтумесцентного покриття на базі сталої нанокompозитної матриці, одержаної методом «in-situ», що не потребує додаткової технологічної лінії по отриманню нанокompозитів.

6. 2. Вплив нанокompозитів EVA на побудову коксового шару інтумесцентної композиції

Коефіцієнт спучення ($K, \text{см}^3/\text{г}$) ІК є однією з основних характеристик інтумесцентного вогнезахисту, суть якого полягає в утворенні з покриття

теплоізоляційного шару під впливом пожежі. Характер зміни значення K для системи APP/MA/PE/TiO₂ при підвищенні температури в інтервалі 200–600 °C (рис. 5) демонструє вплив природи нанодомішки в EVA за такими параметрами:

- зміна температури початку спучення – зразки, що містять у нанокompозиті EVA графіт, спучуються в області більш низьких температур. Температура початку спучення підвищується у ряду: EVA-EG-I < EVA < EVA-MMT-EG-I < EVA-MMT-I;

- довжина стабілізаційної ділянки – температурного інтервалу, де значення K має умовно максимальні значення (пунктирна лінія на рис. 5). З даних рис. 5 походить, що коефіцієнт спучення є максимальним при таких температурах: EVA (280–415 °C); EVA-MMT-I (320–585 °C); EVA-EG-I (250–445 °C); EVA-MMT-EG-I (300–610 °C);

- зсув температури інтенсивної деструкції коксового шару, яка співпадає з умовним кінцем стабілізаційної ділянки.

Аналіз результатів по втраті маси досліджених ІК (м, табл. 3, рис. 6), також свідчить про позитивний вплив застосування нанокompозитів: при 700 °C маса коксового залишку ІК з нанокompозитами EVAв 1,5–2 рази вища в порівнянні з аналогічним показником ІК з полімером EVA. А при температурі вище 400 °C найменша втрата маси спостерігається для ІК, що містить гібридний нанокompозит EVA-MMT-EG-I.

Виходячи з результатів визначення коефіцієнту спучення та втрати маси ІК в інтервалі температур 200–700 °C можна зробити висновок про синергічну дію наноглини та нанографіту в інтумесцентній системі складу APP/MA/PER/TiO₂. Синергізм у даному випадку слід розглядати як перевищення значень K та m для нанокompозиту EVA-MMT-EG над величинами, що можна було очікувати, виходячи із значень K та m для EVA-MMT та EVA-EG.

Така залежність процесу формування коксового теплоізоляційного шару від природи неорганічної складової нанокompозита свідчить про безпосередню його участь в хімічних та фізичних процесах коксоутворення. Можна запропонувати наступні механізми дії нанодомішок в ІК:

- каталіз або інгібування хімічних процесів між компонентами ІС;
- створення бар'єрних перешкод для доступу кисню в зону горіння і міграції газів, що виділяються;
- участь в процесах карбонізації з утворенням коксового шару.

В рамках даного дослідження неможливо пояснити природу синергізму нанодомішок MMT та EG. Тим не менш синергічна дія наноглини та нанографіту підтверджується вогневими випробуваннями інтумесцентного покриття (рис. 7).

З даних рис. 7 походить, що межа вогнестійкості R (табл. 3) для інтумесцентної фарби, яка містить нанокompозит EVA-MMT-EG складає 47 хв, що перевищує значення для EVA-MMT (42 хв) та EVA-EG (40 хв). Враховуючи той факт, що вогневі випробування проводилися в умовах вуглеводневої пожежі, слід вбачати перспективність застосування гібридних нанокompозитів з неорганічними нанодомішками типу наноглин та нанографітів для розробки

спеціальних вогнезахисних покриттів. Треба також розуміти, що визначені значення межі вогнестійкості R не є значеннями, які визначаються згідно з загальноприйнятими світовими чи національними стандартами. Але чітко вказують на тенденцію зростання вогнезахисної ефективності інтумесцентних засобів вогнезахисту при застосуванні полімерних органо-неорганічних нанокompозитів взамін традиційних полімерних зв'язуючих.

7. Висновки

1. Нанокompозити співполімеру EVA з ММТ та EVA з EG, що отримані в розчині та розплаві, мають ідентичну структуру. Доведено, що 2–4 % (за мас.) наноглини та 2,5–6,5 % (за мас.) графіту у складі нанокompозитів на основі EVA підвищують температуру окислювального розкладання EVA на 10–25 °С.

2. Використання нанокompозитів замість співполімеру EVA у складі інтумесцентних композицій APP/MA/PE/TiO₂ позитивно впливає на формування коксового шару у інтервалі температур 400–600 °С та підвищує масу коксового залишку у 2 рази при 700 °С. Визначено, що одночасна присутність наноглини та графіту у гібридному нанокompозиті EVA-ММТ-EG проявляє синергічну дію. Інтумесцентна фарба, яка містить у своєму складі нанокompозит EVA-ММТ-EG забезпечує підвищення межі вогнестійкості металу майже на 20 % в порівнянні з фарбою, яка містить співполімер EVA.

Література

1. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review // *Journal of Fire Sciences*. 2016. Vol. 34, Issue 2. P. 120–163. doi: <https://doi.org/10.1177/0734904115626720>

2. Puri R. G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2016. Vol. 14, Issue 1. P. 1–20. doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9815-3>

3. Anees S. M., Dasari A. A review on the environmental durability of intumescent coatings for steels // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 53, Issue 1. P. 124–145. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1500-0>

4. Accelerated weathering and chemical resistance of polyurethane powder coatings / Rossi S., Fedel M., Petrolli S., Deflorian F. // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2016. Vol. 13, Issue 3. P. 427–437. doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9764-2>

5. Hazer S., Coban M., Aytac A. Effects of the Nanoclay and Intumescent System on the Properties of the Plasticized Polylactic Acid // *Acta Physica Polonica A*. 2017. Vol. 132, Issue 3. P. 634–637. doi: <https://doi.org/10.12693/aphyspola.132.634>

6. Hu Y., Wang X., Li J. Regulating Effect of Exfoliated Clay on Intumescent Char Structure and Flame Retardancy of Polypropylene Composites // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Vol. 55, Issue 20. P. 5892–5901. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00480>

7. Intumescent coatings with improved properties for high-rise construction / Ustinov A., Zybina O., Tanklevsky L., Lebedev V., Andreev A. // *E3S Web of*

Conferences. 2018. Vol. 33. P. 02039. doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183302039>

8. Investigation on solvent-borne intumescent flame-retardant coatings for steel / Yew M. C., Ramli Sulong N. H., Yew M. K., Amalina M. A., Johan M. R. // *Materials Research Innovations*. 2014. Vol. 18, Issue sup6. P. S6-384–S6-388. doi: <https://doi.org/10.1179/1432891714z.0000000001026>

9. An investigation into waterborne intumescent coating with different fillers for steel application / Md Nasir K., Ramli Sulong N. H., Johan M. R., Afifi A. M. // *Pigment & Resin Technology*. 2018. Vol. 47, Issue 2. P. 142–153. doi: <https://doi.org/10.1108/prt-09-2016-0089>

10. Kiliaris P., Papaspyrides C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35, Issue 7. P. 902–958. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>

11. Wang J. The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coatings applied to steel structures // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2015. Vol. 13, Issue 1. P. 143–157. doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9733-9>

12. Mochane M. J., Luyt A. S. Synergistic effect of expanded graphite, diammonium phosphate and Cloisite 15A on flame retardant properties of EVA and EVA/wax phase-change blends // *Journal of Materials Science*. 2015. Vol. 50, Issue 9. P. 3485–3494. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8909-0>

13. Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene / Dittrich B., Wartig K.-A., Mülhaupt R., Scharfel B. // *Polymers*. 2014. Vol. 6, Issue 11. P. 2875–2895. doi: <https://doi.org/10.3390/polym6112875>

14. Aziz H., Ahmad F. Effects from nano-titanium oxide on the thermal resistance of an intumescent fire retardant coating for structural applications // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 101. P. 431–439. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.017>

15. Influence of inorganic fillers on the fire protection of intumescent coatings / Duquesne S., Bachelet P., Bellayer S., Bourbigot S., Mertens W. // *Journal of Fire Sciences*. 2013. Vol. 31, Issue 3. P. 258–275. doi: <https://doi.org/10.1177/0734904112467291>

16. Wu H., Krifa M., Koo J. H. Flame retardant polyamide 6/nanoclay/intumescent nanocomposite fibers through electrospinning // *Textile Research Journal*. 2014. Vol. 84, Issue 10. P. 1106–1118. doi: <https://doi.org/10.1177/0040517513515314>

17. Newton A., Kwon K., Cheong D.-K. Edge Structure of Montmorillonite from Atomistic Simulations // *Minerals*. 2016. Vol. 6, Issue 2. P. 25. doi: <https://doi.org/10.3390/min6020025>

18. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings / Vakhitova L., Drizhd V., Taran N., Kalafat K., Bessarabov V. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 6, Issue 10 (84). P. 10–16. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.84391>

19. Wang X., Kalali E. N., Wang D.-Y. Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers // Nano Advances. 2016. doi: <https://doi.org/10.22180/na155>
20. Nwabueze D. O. Liquid Hydrocarbon Storage Tank Fires – How Prepared is your Facility? // Chemical Engineering Transactions. 2016. Vol. 48. P. 301–306. doi: <http://doi.org/10.3303/CET1648051>
21. Testing fire protective properties of intumescent coatings by in-line temperature measurements on a cone calorimeter / Han Z., Fina A., Malucelli G., Camino G. // Progress in Organic Coatings. 2010. Vol. 69, Issue 4. P. 475–480. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.09.001>
22. Methods for preparation of nanocomposites in environmental remediation / Ucanus G., Ercan M., Uzunoglu D., Culha M. // New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation. 2018. P. 1–28. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811033-1.00001-9>
23. Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields / Müller K., Bugnicourt E., Latorre M., Jorda M., Echegoyen Sanz Y., Lagaron J. et. al. // Nanomaterials. 2017. Vol. 7, Issue 4. P. 74. doi: <https://doi.org/10.3390/nano7040074>
24. The Use of Clay in an EVA-Based Intumescent Formulation. Comparison with the Intumescent Formulation Using Polyamide-6 Clay Nanocomposite As Carbonisation Agent / Dabrowski F., Le Bras M., Cartier L., Bourbigot S. // Journal of Fire Sciences. 2001. Vol. 19, Issue 3. P. 219–241. doi: <https://doi.org/10.1106/wb1v-x0c6-g5eb-tc3j>
25. Preparation and characterizations of HDPE–EVA alloy/OMT nanocomposites/paraffin compounds as a shape stabilized phase change thermal energy storage material / Cai Y., Hu Y., Song L., Lu H., Chen Z., Fan W. // Thermochemica Acta. 2006. Vol. 451, Issue 1-2. P. 44–51. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.08.015>