

**ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ НАНОКОМПЗИТІВ ПОЛІМЕР-НАНОГЛИНА У  
ВОГНЕЗАХИСНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТЯХ**К.В. Калафат<sup>а</sup>, Н.А. Таран<sup>б</sup>, В.П. Плаван<sup>а</sup>, Л.М. Вахітова<sup>б\*</sup>*<sup>а</sup>Київський національний університет технологій та дизайну  
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, 01011, Україна**<sup>б</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України  
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна**\* e-mail: lubovvakhitova@gmail.com*

The aim of this work is to determine the effect of organomodified montmorillonite clay and thermally expandable graphite on the mechanism of thermodestruction and the flame retardant properties of the intumescent system of ammonium polyphosphate/melamine/pentaerythritol/polymer (nanocomposite). The structure, physico-chemical and thermal properties of polymers and nanocomposites obtained from copolymers of ethylene vinyl acetate, styrene butyl acrylate, and nanomaterials – modified benzalkonium montmorillonite (MMT) and thermally expanded graphite (EG) have been investigated. It has been proved that nanoclay and nanographite in the composition of nanocomposites enhance the thermal characteristics of the original polymers. It has been established that the thermal stability of the investigated compounds increases in a number: polymer < polymer-EG < polymer-MMT < polymer-MMT-EG. It has been shown that graphite systems are characterized by low temperature swelling (<200 °C), small length of stabilization region of swelling coefficient and significant mass loss of coke residue in the temperature range of 200–400 °C. It has been determined that the main direction of the positive effect of nanographite is the barrier effect. In turn, systems with MMT are characterized by a slowing of the onset of swelling, as well as a decrease in the swelling coefficient over the entire interval of thermal destruction of the intumescent system 200–700 °C. It has been shown that polymer-MMT nanocomposites have a positive effect on the formation of a coke layer with increasing its strength, density and adhesion to metal substrates. Based on the obtained results, an intumescent basis of fire retardant paint was developed for steel structures, which can be applied to increase the limit of metal fire resistance.

**Вступ**

Найбільш поширеною і вивченою теоретично, а також найбільш застосованою в промислових масштабах, є вогнезахисна інтумесцентна система складу поліфосфат амонію (APP)/пентаеритрит (PE)/меламін (MA) [1, 2]. Важливим компонентом інтумесцентної системи виступає полімерна

складова вогнезахисного покриття. Крім забезпечення властивостей, необхідних для більшості лакофарбових матеріалів, полімер має розкладатися в необхідному температурному діапазоні, щоб забезпечити побудову теплоізоляційного коксового шару. Від термостабільності зв'язуючого інтумесцентної композиції (ІС) безпосередньо залежить механізм формування коксу, міцність його зчеплення з підкладкою та інтенсивність вигорання в умовах вогневого впливу [3, 4].

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

-фарби, що містять водні дисперсії полімерів, наприклад, етилену з вінілацетатом (EVA) [5, 6]);

-фарби на основі органорозчинних полімерів, наприклад, співполімери стиролу з акрилатами (SA) [8].

Для підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів застосовують нанодомішки, найчастіше, – наноглини [9, 10]. Аналіз наукових робіт свідчить про те, що необхідною умовою позитивної дії наноглин на вогнезахисну ефективність інтумесцентного покриття є одержання сталої нанокомпозитної матриці – полімер/наноматеріал. Тому дослідження впливу нанодомішок на термічну деструкцію відповідних полімерів та нанокомпозитів, а також інтумесцентних композицій за їх участю, мають значний науковий та практичний інтерес для дизайну нових рецептур інтумесцентних покриттів.

Метою дослідження є визначення впливу монтморилонітової глини і графіту, що терморозширюється, на механізм термодеструкції та вогнезахисні властивості полімерів і нанокомпозитів у складі інтумесцентного покриття поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/полімер (нанокомпозит).

### **Еспериментальна частина**

В дослідженні використовували поліфосфат амонію Exolit AP 422 (Clariant, Німеччина), пентаеритрит мікронізований марки Charmor PM40

(Perstorp Holding AB, Швеція), меламін (Borealis AgrolinzMelamineGmbH, Австрія), диоксид титану марки Ti-Pure R-902 (DuPont, США), терморозширений графіт EG-250, (BeijingGreatWallCo., Ltd., Китай), наноглину Garamite 7303 (BYK Additives&Instruments, Німеччина). Як органорозчинний полімер вивчали співполімер стиролу з акрилатом Pliolite AC80 (Omnova Solutions, США). В дослідженні використовували полімерну дисперсію EVA – Mowilith LDM 1780 (Celanese Corporation, США).

Для ідентифікації нанокомпозитів, покриттів та продуктів їх термолізу використано методи ІЧ-спектроскопії із застосуванням приладів Bruker Tensor 37 FT-IR.

Термогравіметричні дослідження здійснювали на приладі «Thermoscan-2». Визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій  $K$  ( $\text{cm}^3/\text{г}$ ) та значення маси коксового залишку ( $m$ , %) описані у роботі [10].

Синтез нанокомпозитів, застосованих у дослідженні, та приготування інтумесцентних композицій здійснювали аналогічно [11, 12].

### **Обговорення результатів**

#### *1. Ідентифікація та термічні властивості нанокомпозитів*

Нанокомпозити «полімер-наноглина» отримували перемішуванням дисперсії EVA або 30 % розчину SA в о-ксилолі з наноглиною Garamite 7303 (MMT) чи графітом EG-250 (EG) відповідно.

Структура отриманих нанокомпозитів була досліджена методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу (табл. 1). Середній розмір базального інтервалу  $d$  (міжшарова відстань між частинками нанодомішок та фрагментами полімеру) розраховували за формулою Вульфа-Брега із залученням даних дифрактограм, приклад яких наведено на рис. 1 та 2.

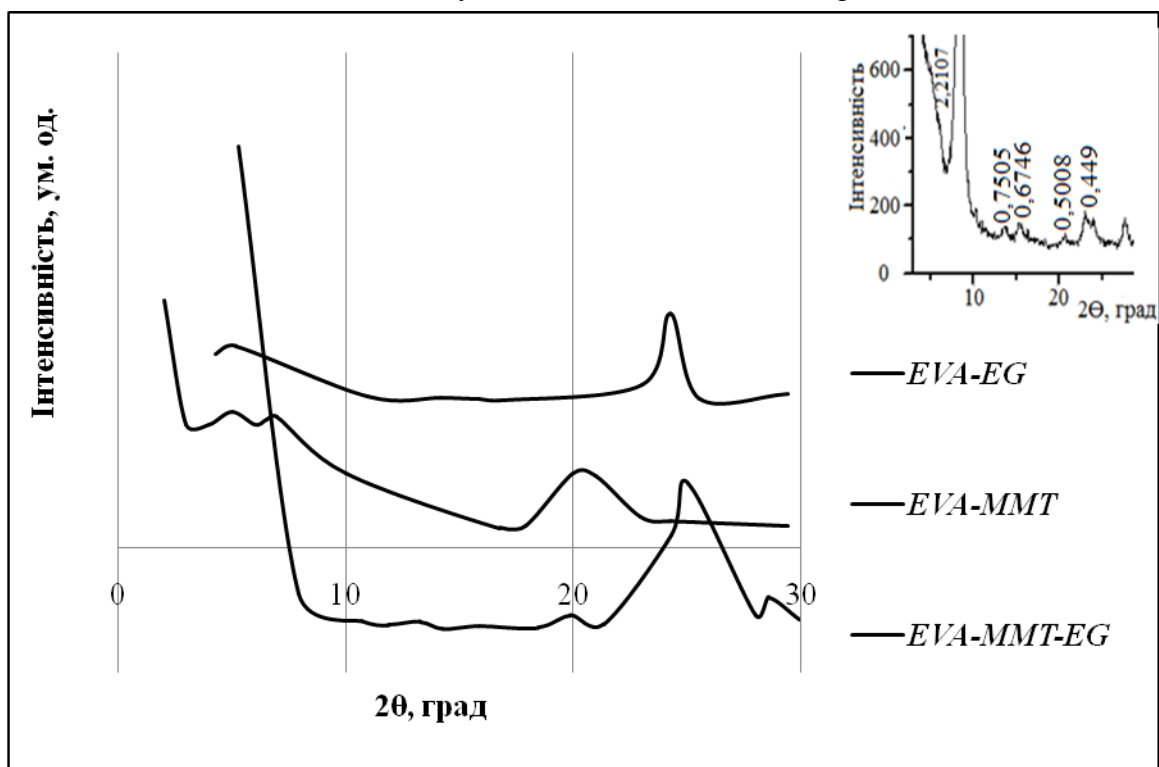


Рисунок 1. Дифрактограми нанокompозитів EVA

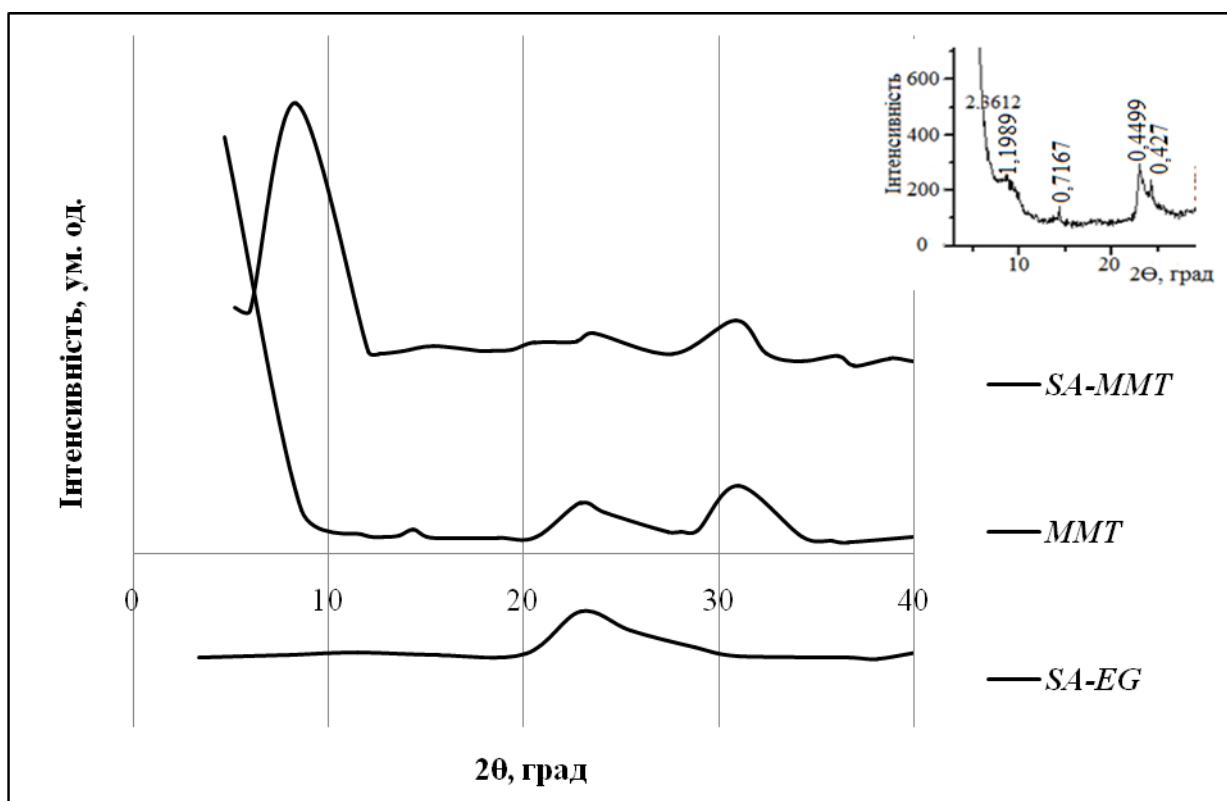


Рисунок 2. Дифрактограми нанокompозитів SA

Результати табл. 1 дозволяють зробити деякі узагальнення щодо зміни фізико-хімічних характеристик співполімерів EVA та SA при перетворенні в наноккомпозит полімер-наноматеріал:

- зсув полоси поглинання карбонільної групи полімерів C=O наноккомпозитів у більш короткохвильову область, що є наслідком взаємодії кисню групи C=O з електронно-акцепторними центрами глини ( $Al^{3+}$  і  $Fe^{3+}$  іони – центри Льюїса);
- відсутність в наноккомпозитах з ММТ смуги поглинання ОН-груп полімерів при  $3440\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про взаємодію гідроксильної групи з протонно-акцепторними центрами глини (по центру Бренстеда  $Si^{\sigma+}-O^{\sigma-}$ );
- збільшення міжшарових відстаней в наноглині, яка утворює наноккомпозит.

**Таблиця 1.** Фізико-хімічні характеристики полімерів та наноккомпозитів

| №  | Речовина   | Хвильове число<br>C=O, $\text{см}^{-1}$ | Міжшарова відстань, d,<br>нм |
|----|------------|---|------------------------------|
| 1  | ММТ        | -                                       | 2,25                         |
| 2  | EG         | -                                       | 3,37                         |
| 3  | EVA        | 1735                                    | -                            |
| 4  | EVA-ММТ    | 1723                                    | 3,21                         |
| 5  | EVA-EG     | 1731                                    | 3,49                         |
| 6  | EVA-ММТ-EG | 1732                                    | 3,64                         |
| 7  | SA         | 1733                                    | -                            |
| 8  | SA-ММТ     | 1728                                    | 3,44                         |
| 9  | SA-EG      | 1718                                    | 3,41                         |
| 10 | SA-ММТ-EG  | 1723                                    | 3,46                         |

Окислювальну термічну деградацію наноккомпозитів досліджували з використанням ТГ-аналізатора «Thermoscan-2». Результати ТГА-аналізу наноккомпозитів полімерів з ММТ та EG наведені табл. 2:  $T_{пр}$  – температура початку термічної деструкції полімеру чи наноккомпозиту, а  $T_{20\%}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{80\%}$  відповідають втраті маси зразку – 20, 50 та 80% відповідно.

**Таблиця 2.** Термогравіметричний аналіз полімерів та нанокompозитів

| № | Речовина   | T <sub>пр</sub> , °C | T <sub>20%</sub> , °C | T <sub>50%</sub> , °C | T <sub>80%</sub> , °C | % m, 700 °C |
|---|------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| 1 | EVA        | 249                  | 374                   | 412                   | 475                   | 0,3         |
| 2 | EVA-MMT    | 255                  | 382                   | 415                   | 501                   | 3,8         |
| 3 | EVA-EG     | 264                  | 387                   | 417                   | 492                   | 4,1         |
| 4 | EVA-MMT-EG | 265                  | 391                   | 416                   | 490                   | 4,1         |
| 5 | SA         | 207                  | 305                   | 391                   | 421                   | 0,1         |
| 6 | SA-MMT     | 205                  | 313                   | 397                   | 480                   | 3,6         |
| 7 | SA-EG      | 190                  | 302                   | 392                   | 430                   | 2,1         |
| 8 | SA-MMT-EG  | 200                  | 305                   | 395                   | 438                   | 3,0         |

Аналіз даних табл. 2 свідчить про вибірковість дії нанододмішок на термостабільність нанокompозитів, яка залежить від природи вихідного полімеру.

*Співполімер EVA.* Загальним висновком з результатів, представлених у табл. 2, є те, що присутність нанододмішок у системі (MMT, EG чи їх суміші) зсуває окислювальне розкладання EVA у більш високотемпературну область. Значення цих зсувів не є значними – 10–25 °C, але вони свідчать про зміну хімічних механізмів розкладання полімеру. Ця обставина може відіграти значну роль при заміні в інтумесцентній системі полімеру EVA на відповідний нанокompозит. Особливості термодеструкції нанокompозитів EVA пов'язані з механізмом терморозпаду вінілацетатних полімерів [13, 14]. Питання щодо впливу нанографіту чи інших вуглецевих наноматеріалів на механізм термічної деградації EVA є відкритим. В літературі [15] присутня констатація факту підвищення термічних властивостей полімерних гібридних органо-неорганічних матеріалів з участю наноструктурних графітів, графенів, вуглецевих трубок.

*Співполімер SA.* Як свідчать дані табл. 2, введення нанододмішок в структуру полімеру SA не надає вираженого результату щодо збільшення термостабільності вихідного полімеру. Навпаки спостерігається зниження

температури початку розпаду НК у зрівнянні зі SA ( $T_{20\%}$ , °C, табл. 2), а також зсув температури втрати маси у бік більш низьких температур особливо на початкових стадіях. Причиною такої поведінки нанокompозиту є, на наш погляд, механізми деструкції співполімеру SA, а також розпаду самих нанонаповнювачів, які здійснюються незалежно один від одного.

*2. Вплив наноглини та графіту на термодеструкцію інтумесцентних композицій.*

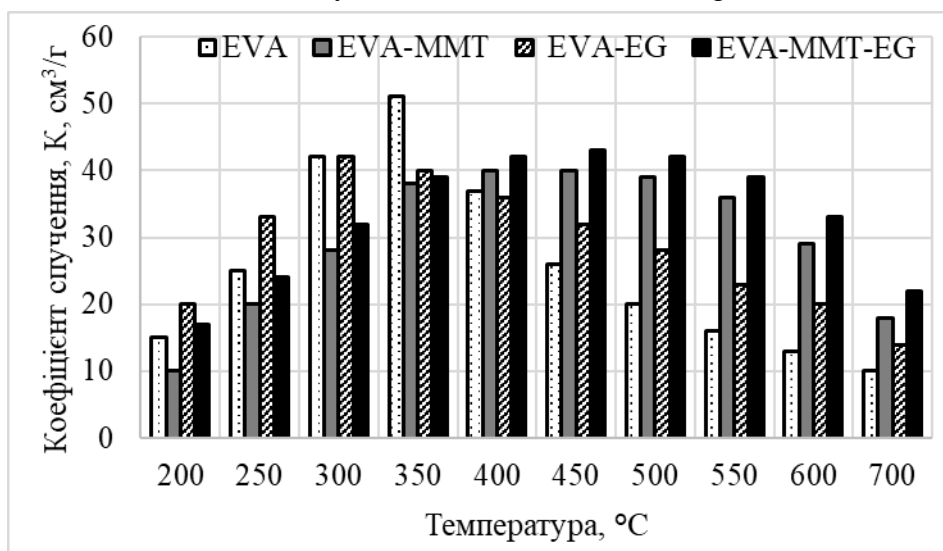
Для визначення коефіцієнту спучення інтумесцентної композиції APP/MA/PER/TiO<sub>2</sub> підготовані зразки ІС витримували у термошафі при заданій температурі протягом 10 хв, визначали об'ємний коефіцієнт спучення ( $K$ , см<sup>3</sup>/г) та масу коксового залишку ( $m$ , %). На рис. 3 представлені залежності значення  $K$  інтумесцентних композицій складу APP/MA/PER/TiO<sub>2</sub>, що містять у якості полімерного компоненту співполімери EVA, SA та відповідні нанокompозити, від температури. В цілому слід виділити основні закономірності поведінки коефіцієнта спучення для конкретних полімерів.

*Співполімер EVA (рис. 3 (1)):*

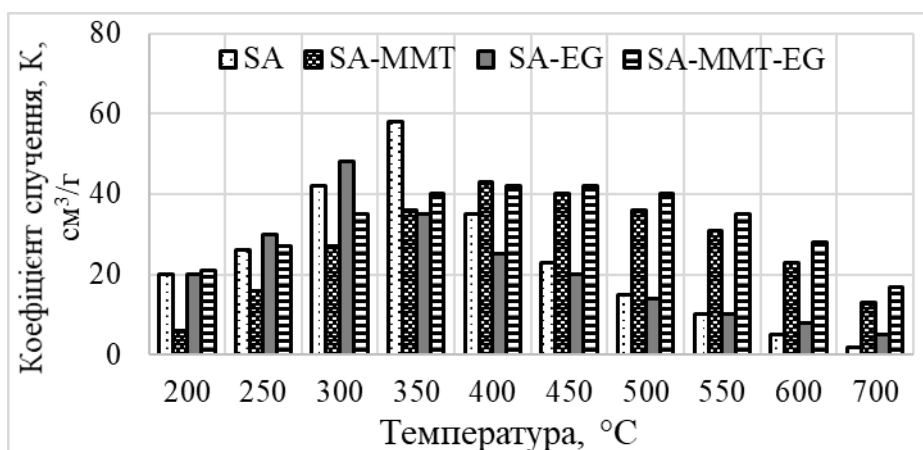
збільшення температури початку спучення у ряду: EVA-EG < EVA < EVA-MMT-EG < EVA-MMT; довжина температурного інтервалу (стабілізаційна ділянка), де значення  $K$  має умовно максимальні значення (рис. 3 (1)) у межах: EVA (280–415 °C); EVA-MMT (320–585 °C); EVA-EG (250–445 °C); EVA-MMT-EG (300–610 °C); зсув температури інтенсивної деструкції коксового шару у високотемпературну область.

*Співполімер SA (рис. 3 (2)):*

відсутність стабілізаційної ділянки зразку SA та нанокompозиту SA-EG; температура початку спучення підвищується у ряду: SA-EG < SA < SA-MMT-EG < SA-MMT; значення  $K$  є максимальним при таких температурах: SA (280–400 °C); SA-MMT (350–500 °C); SA-EG (260–350 °C); SA-MMT-EG (300–550 °C).



(1)



(2)

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

Порівняння характеру спучення та значень параметру  $K$  для досліджених полімерів дозволяє зробити однозначний висновок, що як перспективний серед досліджених полімерів інтумесцентного покриття слід визначити полімер EVA.

Термогравіметричні дослідження ІС з різними нанокompозитами, наведені у табл. 3 демонструють, що заміна в ІС полімеру EVA чи SA на відповідний нанокompозит у цілому позитивно впливає на збереження маси коксового залишку при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Таблиця 3.** Термогравіметричний аналіз та значення межі вогнестійкості час досягнення 500 °С, (хв) інтумесцентних композицій складу  
APP/МА/РЕ/TiO<sub>2</sub>/полімер (нанокомпозит)

| № | Полімер/<br>Нанокомпозит | T <sub>20%</sub> , °С | T <sub>50%</sub> , °С | m, %<br>700 °С | Межа<br>вогнестійкості,<br>хв |
|---|--------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-------------------------------|
| 1 | EVA                      | 305                   | 360                   | 20,0           | 37                            |
| 2 | EVA-MMT                  | 300                   | 422                   | 35,6           | 42                            |
| 3 | EVA-EG                   | 292                   | 390                   | 23,9           | 40                            |
| 4 | EVA-MMT-EG               | 311                   | 450                   | 38,1           | 47                            |
| 5 | SA                       | 251                   | 324                   | 12,0           | -                             |
| 6 | SA-MMT                   | 280                   | 401                   | 26,2           | -                             |
| 7 | SA-EG                    | 270                   | 360                   | 18,1           | -                             |
| 8 | SA-MMT-EG                | 285                   | 417                   | 34,4           | -                             |

Проведені дослідження демонструють явний позитивний вплив наноглини та графіту на процеси карбонізації та побудову коксового захисного шару. При цьому основна функція наносполук, введених до складу інтумесцентних композицій у вигляді нанокомпозиту, полягає в підвищенні термостабільності коксового шару при температурах вище 500 °С. Про це свідчать:

- збільшення стабілізаційної ділянки при відносній постійності коефіцієнта спучення  $K$  в інтервалі температур 300–600 °С;
- зсув піка максимальної швидкості окислення коксового шару у більш високотемпературну область;
- зниження втрати маси зразків з нанокомпозитами на відміну від систем зі звичайними полімерними матрицями.

### Висновки

Отримано та ідентифіковано нанокомпозити наноглини та графіту з полімерами етилену з вінілацетатом та співполімер стиролу з

ізобутилметакрилатом, які застосовуються у промисловому виробництві інтумесцентних покриттів:

Досліджена термоокислювальна деструкція інтумесцентних систем за участю полімерів та нанокомпозитів в інтервалі температур 100–700 °С. Доведено, що наноглина та графіт у складі нанокомпозитів підвищують вогнезахисні характеристики інтумесцентних покриттів. Встановлено, що термічна стабільність досліджених систем підвищуються у ряду: полімер<полімер-EG<полімер-ММТ<полімер-ММТ-EG.

### Література

1. Wang J. The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coating applied to steel structures. *J. Coating. Tech. Res.* **2016**, 13, 143-157.
2. 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**, 36, 334–363.
3. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: a review. *J. Fire Sci.* **2016**, 34, 120–163.
4. Ravindra G.P., Khanna A.S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat Technol Res.* **2016**, 8, 1–20.
6. Weil, E. D. Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review. *J. Fire Sci.* **2011**, 29, 259–296.
7. Riva, A., Camino, G., Fomperie, L., Amigouët, P. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 82, 341–346.
8. Chuang, C.-S. Sheen H.-J. Effects of added nanoclay for styrene-acrylic resin on intumescent fire retardancy and CO/CO<sub>2</sub> emission. *J Coat Technol Res.* **2019**, 1, 1–11.
9. Puri R.G., Khanna A.S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *J Coat Technol Res.* **2016**, 14, 1–20.
10. Vakhitova L.IU 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, 10–16.
11. Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N., Redko A., Anishchenko V., Zagoriy G., Popov A. Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinyl

- acetate copolymer nanocomposites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. **2019**, 6, 13–20.
12. Вахітова Л.М., Таран Н.А., Калафат К.В., Придятько С.П., Прудченко А.П., Подкопаєв С.В. Вплив нанокompозитів стиролакрилату на вогнезахисну ефективність реактивного покриття інтумесцентного типу. *Вісті Донецького гірничого інституту*. **2019**, 44, 89–97.
13. Pimenta, J.T., Goncalves, C., Hiliou, L., Coelho, J.F.J., Magalhaes, F.D. Effect of binder on performance of intumescent coatings. *J Coat Technol Res*. **2016**, 13, 227-238.
14. Fan F., Xia Z., Li Q., Li Z. Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings. *Prog. Org. Coat*. **2013**, 5, 844–851.
15. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико–химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. *Пожаровзрыво-безопасность*. **2010**, 19, 11 – 58.
16. Pieliowski K., Njuguna J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. United Kingdom: Rapra Technology, 2005.