

СИНЕРГІЗМ ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ СПОЛУК ГРАФІТУ ТА НАНОГЛИН В ЕПОКСИДНИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ СИСТЕМАХ

Калафат К.В., Шологон В.І., Таран Н.А.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ досліджень нуклеофільних реакцій, м. Київ, Україна, e-mail: kalafat@nas.gov.ua

Досліджено вогнезахисну ефективність епоксидної інтумесцентної системи складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит у присутності органомодифікованого монтморилоніту (ММТ) та нітрату окису графіту (NOG). Досліджена термоокислювальна деструкція інтумесцентних композицій в інтервалі температур 200–700 °С. Доведено, що наноглина та інтеркальовані структурні фрагменти нанографіту підвищують термічну стабільність досліджених систем у ряду: полімер < полімер-NOG < полімер-ММТ < полімер-ММТ-NOG. Встановлено синергічну дію суміші ММТ/NOG на процеси уповільнення термічної деградації вогнезахисної системи. Синергізм полягає у підвищенні межі вогнестійкості металевих конструкцій майже на 30 % у порівнянні з покриттям, що містить наноглину чи нанографіт.

Ключові слова: вогнезахист, епоксидна смола, інтумесцентне покриття, монтморилоніт, інтеркальований нанографіт.

SYNERGISM OF INTERCALATED GRAPHITE COMPOUNDS AND NANOCLAYS IN EPOXY FIRE RETARDANT SYSTEMS

Kalafat K.V., Shologon V.I., Taran N.A.

LM Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Nucleophilic Reaction Research, Kyiv, Ukraine, e-mail: kalafat@nas.gov.ua

The fire retardant efficiency of the epoxy intumescent system of ammonium polyphosphate / melamine / pentaerythritol in presence of organomodified montmorillonite (MMT) and nitrate of graphite oxide (NOG) has been studied. Thermooxidative destruction of intumescent compositions in the temperature range of 100–700 °C has been investigated. It has been proved that nanoclay and intercalated nanographite increase the thermal stability of the studied systems in the order: polymer < polymer-NOG < polymer-MMT < polymer-MMT-NOG. The synergistic effect of MMT / NOG mixture on the processes of slowing down the thermal degradation of the fire

retardant system has been established. The synergism is to increase the fire resistance of metal structures by almost 30% compared with a coating containing nanoclay or nanographite.

Keywords: fire protection, epoxy resin, intumescent coating, montmorillonite, intercalated nanographite.

Вуглецеві нанотрубки, графени та інтеркальовані сполуки графіту є наноструктурними вуглецевими матеріалами, що розрізняються просторовою структурою [1]. Інформація про наукові дослідження цього типу нанодобавок у вогнезахисні покриття для будівельних конструкцій обмежена. Це, швидше за все, пов'язано з вартістю цих речовин та відсутністю їх промислового виробництва.

В роботі Ullah [2] використовувалися багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT) у кількості 0,5 мас.% для поліпшення вогнезахисної ефективності інтумесцентного покриття з епоксидним полімером. Результати термогравіметричного аналізу показали, що MWCNT підвищують залишкову масу коксового шару на 29,35 мас.%, знижують вміст кисню приблизно на 25 мас.%, що покращує вогнестійкість нанопокриття. Аналіз продуктів піролізу підтвердив, що MWCNT зменшують утворення та розкладання газоподібних продуктів.

Оригінальний підхід до синтезу нанокомпозитів за участю нанотрубок представлено в роботі [3]. Гібридний композит отримують з поліпропілену (PP), наноглини (10 мас.% сепіоліта) та 2 мас.% MWNT. рHRR отриманого продукту зменшується з 1933 кВт/м² (для PP) до 355 кВт/м² (композит PP/MWNT/Сепіоліт). Аналогічні дослідження вогнестійких полімерних композитів на основі PP були проведені Hofmann і співавт. [4], де як наноаповнювач був використаний розширений графіт, нанорозмірний технічний вуглець, MWCNT та графен. Найбільше зниження рHRR (-76%) демонструє графен. Графенові водні поліуретанові нанокомпозити,

отримані у розчині, показали хорошу вогнестійкість, ефект димоподавлення (до 25%), а також зниження pHRR і THR у присутності 1 мас.% графена [5].

Детальний опис зменшення займистості функціоналізованих полімерних нанокмполімерів на основі графена представлено в огляді Wang et al. [6]. Показано, що графен або його похідні ефективні для зниження швидкості виділення тепла полімеру при горінні. Однак більшість цих композитів не поліпшують показники вертикального горіння LOI та рейтинг UL-94. Тому графен рекомендується застосовувати в поєднанні з широким спектром традиційних антипіренів для створення синергічного ефекту [6].

Мета дослідження: вивчення впливу монтморилонітової глини та інтеркальованого графіту на вогнезахисну ефективність епоксидних інтумесцентних вогнезахисних покриттів.

Матеріали і методи дослідження.

В дослідженні використовували епоксидну смолу (EP) Araldite GY 783 виробництва фірми Huntsman Advanced Materials (Швейцарія), поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 (APP) виробництва Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай, пентаеритрит мікронізований (PE) марки RN-P40 та меламін RN-M40 (MA) від Roshal Group, РФ. Як затверджувач інтумесцентної композиції застосовували поліамідоамінний адукт Aradur 3745 (Huntsman Advanced Materials, Швейцарія). Для підвищення реологічних та експлуатаційних характеристик в композицію додавали піногасник Вук-066 та модифікатор реології Вук-410 виробництва ВУК-Chemie GmbH (Німеччина).

Нітрат окису графіту (NOG) отримували окисленням природного лускатого графіту марки ГСМ-1 Заваллівського родовища (Україна) з фракціонованим розміром лусочок 0,315-0,200 мм. Використовували димлячу азотну кислоту 98% мас. ($D=1,51 \text{ г/см}^3$). Окислення проводили в умовах твердо фазного окислення: співвідношення окислювач - графіт: 1 см^3 кислоти на 1г графіту. При такому співвідношенні вміст інтеркаланта

у продукті окислення графіту концентрованою азотною кислотою становить 29,47–29,62 % мас.

Як наноглину досліджували Garamite 7305 (ММТ) – модифіковану бензалконієм суміш монтморилоніту $[M \cdot nH_2O](Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ і сепіоліту $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O$ виробництва ВУК Additives & Instruments (Німеччина).

Приготування інтумесцентної композиції з епоксидною смолою (EP).
В лабораторний дисольвер поміщали епоксидну смолу та компоненти інтумесцентної системи у необхідних співвідношеннях. Суміш перемішували протягом 30 хв. До отриманої пасти додавали розчин епоксидної смоли з наноглиною, нітратом окису графіту чи їх сумішшю. Перемішували 30 хв і отримували відповідну інтумесцентну композицію (IC). Для затвердження IC додавали затверджувач Aradur 3745.

Вогневі випробування інтумесцентних покриттів в міні печі в умовах «стандартної пожежі». Для проведення вогневих випробувань сталеву пластину розміром 300×300×5 мм з одного боку фарбувалася ґрунтовкою ГФ-021 з середньою товщиною 80±10 мкм. На пластину наносилася інтумесцентна композиція з середньою товщиною 4,00±0,20 мм. Товщину покриттів вимірювали за допомогою магнітного товщиноміра Qnix1500. Пластина витримувалась при кімнатній температурі не менше 20 діб. Потім пластина встановлювалася в верхній отвір міні печі (рис. 1) пофарбованою частиною в бік вогневого впливу.

Контроль за умовами «стандартної пожежі» і реєстрацію температури на зовнішньому боці пластини проводили з використанням термопар К-типу та автоматизованого вимірювально-реєструючого комплексу «Test-1».



Рисунок 1. Схема міні-печі для вогневих випробувань.

Результати дослідження.

За методиками, що описані в експериментальній частині були виготовлені епоксидні інтумесцентні композиції (ІС-1 – ІС-4), склад яких наведено у таблиці. З інтумесцентних композицій шляхом наливу у пластикову форму виготовляли плівки розміром 30×30×1 мм, які висушували протягом 7-10 діб. Після висихання до постійної маси зразок плівки використовувався для подальших досліджень. Плівки висушували при температурі не вище 60 °С та зберігали в умовах сухого ексикатору.

Таблиця. Склад інтумесцентних композицій.

Назва ІС	Компонент, г							
	Araldite GY 783	APP	MA	PER	TiO ₂	MMT	NOG	Aradur 3745
ІС-1	120	120	40	40	30	-	-	40
ІС-2	120	120	40	40	30	10	-	40
ІС-3	120	120	40	40	30	-	10	40
ІС-4	120	120	40	40	30	5	5	40

Визначення характеристик коксового шару. Коефіцієнт спучення (К, см³/г) ІС є однією з основних характеристик інтумесцентного

вогнезахисту, суть якого полягає в утворенні з покриття теплоізоляційного шару під впливом пожежі. Характер зміни значення K для систем ІС-1 – ІС-4 при підвищенні температури в інтервалі 200 – 600 °С (рис. 2) демонструє різноплановий вплив природи нанодомішки в досліджених епоксидних композиціях.

В цілому слід виділити основні закономірності поведінки коефіцієнта спучення для епоксидного полімеру:

- помітне спучення починається біля 250 °С, а значення K мало не відрізняється для індивідуального ЕР (ІС-1), ЕР-ММТ (ІС-3) та ЕР-ММТ-NOG (ІС-4);

- довжина стабілізаційної ділянки – відносної сталості коефіцієнту спучення K : ЕР (300– 450 °С); ЕР-ММТ (250 – 600 °С); ЕР- NOG (250 – 450 °С); ЕР-ММТ- NOG (250 – 600 °С).

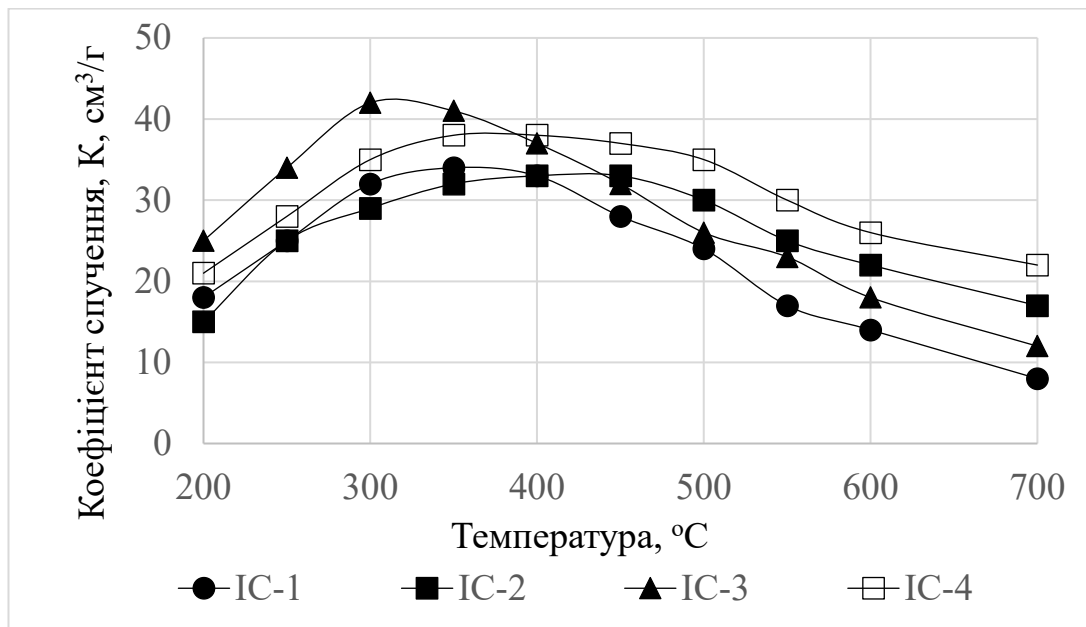


Рисунок 2. Залежність коефіцієнта спучення K (см³/г) інтумесцентних композицій при варіюванні нанодомішки від температури T (°С).

На рисунку 3 представлені результати зміни маси коксових залишків (m , %) в процесі збільшення температури нагрівання зразків, які були отримані методом поетапного вивчення характеристик коксового шару ІС.

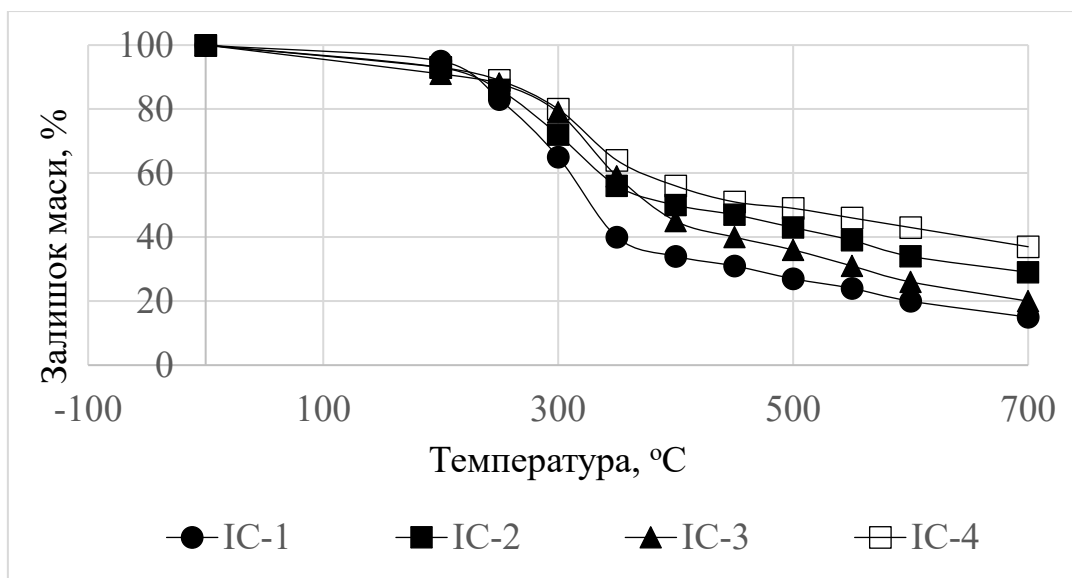


Рисунок 3. Залежність маси коксового залишку (m , %) інтумесцентних композицій при варіюванні нанододішки від температури T (°C).

Максимальні значення m спостерігаються для суміші нанододішок ММТ та NOG. В області температур вище 400 °C значення маси коксового залишку, підвищуються у ряду: полімер < полімер- NOG < полімер-ММТ < полімер-ММТ- NOG.

Виходячи з результатів визначення коефіцієнту спучення та втрати маси ІС в інтервалі температур 200–700 °C можна зробити висновок про синергічну дію наноглини та нанографіту в інтумесцентній системі складу епоксидна смола/APP/MA/PE/TiO₂.

Визначення вогнестійкості інтумесцентних композицій. Вогнезахисні реактивні покриття, склади яких наведено в таблиці 1, були випробувані в міні печі в умовах стандартної пожежі. Метою цих випробувань є визначення межі вогнестійкості сталеві пластины, підготовленої як описано у експериментальній частині. За межу вогнестійкості приймали час прогріву

сталевій пластині до 500 °С. Результати цього експерименту для ІС-1 – ІС-4 наведені на рисунку 4.

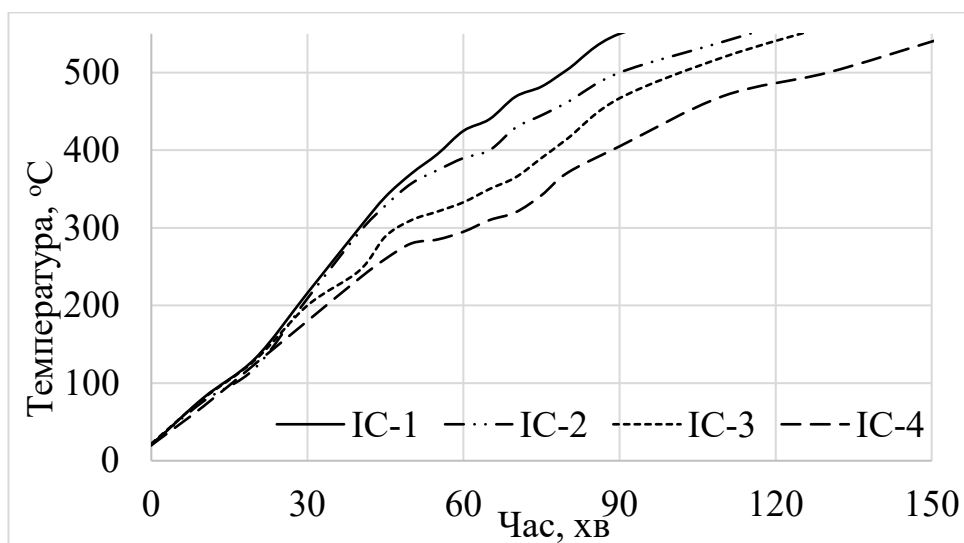


Рисунок 4. Залежність температури металевих пластин (Т, °С), захищених інтумесцентними композиціями ІС-1 – ІС-4, від часу (хв) впливу полум'я.

Отримані значення R: ІС-1 – 79 хв, ІС-2 – 90 хв, ІС-3 – 108 хв, ІС-4 – 130 хв (за даними рис. 4), підтверджують синергічну дію наноглини та графіту. Замість очікуваного значення R, яке мало б складати 99 хв, межа вогнестійкості сталевій пластині при застосуванні суміші ММТ-NOG становить 130 хв.

В рамках цієї роботи природа синергізму нанододатків ММТ та NOG окремо не досліджувалася. За аналогією з [7] можна припустити, що причиною неадитивного збільшення вогнезахисної ефективності покриття смола/APP/МА/PE/TiO₂/ММТ/NOG є утворення гібридного нанокompозиту EP-ММТ-NOG, який характеризується більшою термостійкістю, ніж індивідуальні нанокompозити EP-ММТ чи EP-NOG.

За отриманими даними слід вбачати перспективність застосування гібридних нанокompозитів з неорганічними нанододатками типу наноглин та графіту для розробки спеціальних вогнезахисних покриттів. Треба

також розуміти, що визначені значення межі вогнестійкості R не є величинами, які встановлюються згідно з загальноприйнятими світовими чи національними стандартами. Але вони чітко вказують на тенденцію зростання вогнезахисної ефективності інтумесцентних засобів вогнезахисту при застосуванні полімерних органо-неорганічних нанокомпозитів взамін традиційних полімерних сполучних.

Висновки.

1. Вивчено вплив модифікованої бензалконієм наноглини та нітрату окису графіту на побудову коксового шару та на ефективність вогнезахисної дії епоксидної інтумесцентної системи.
2. Встановлена синергічна дія суміші наночастинок глини та інтеркальованого графіту, яка полягає у підвищенні межі вогнестійкості металевих пластин майже на 30 % в порівнянні з покриттями, що містять окремо наноглину чи нанографіт.

Автори висловлюють подяку Технічному центру ТОВ «Ковлар Груп» (м. Київ) за проведені вогневі випробування щодо визначення межі вогнестійкості розроблених інтумесцентних композицій.

Список літератури.

1. Bi B, Wang X-b. Progress in Application Research on Carbon-based Nanomaterials in Flame Retardant Polymer. - Journal of Materials Engineering. – 2017. – Vol. 45, Issue 5. – P. 135-144.
2. Ullah S, Ahmad Faiz, Shariff A M, Raza M R, Massetd P J. The role of multi-wall carbon nanotubes in char strength of epoxy based intumescent fire retardant coating. - Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2017. – Vol. 124. – P. 149-160.
3. Napuarachchi T. D., Peijs T., Bilotti E. Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems. – Polymers For Advanced Technologies. – 2013. – Vol. 24, Issue 3. – P. 331-338.

4. Hofmann D, Wartig KA, Thomann R, Dittrich B, Scharrel B, Mülhaupt R. Functionalized graphene and carbon materials as additives for melt-extruded flame retardant polypropylene. – *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2013.– Vol. 298. – P. 1322-1334.
5. Hu J., Zhang F. Self-assembled fabrication and flame-retardant properties of reduced graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites. – *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – Vol. 118. – P. 1561–1568.
6. Wang X, Kalaliand E N, Wang D-Y. Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers. *Nanoscale Advances*. – 2016. – Vol. 1. – P. 1–16.
7. Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N., Redko A., Anishchenko V., Zagoriy G., Popov A. Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinylacetate copolymer nanocomposites. – *Eastern-European Journal of Enterprise technologies*. – 2019. – Vol. 1. N6 (97). – P.13 – 20