

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ
Національний університет цивільного захисту України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Золкіна Євгенія Сергіївна

УДК 614.8

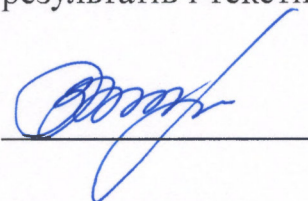
ДИСЕРТАЦІЯ

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОТИПОЖЕЖНОГО ЗАХИСТУ
МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ЗА ДОПОМОГОЮ ВОГНЕЗАХИСНИХ
ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ**

Спеціальність – 261 «Пожежна безпека»

Галузь знань – 26 «Цивільна безпека»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Євгенія ЗОЛКІНА

Науковий керівник: **Григоренко Олександр Миколайович**,
кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри
пожежної і техногенної безпеки об'єктів та технологій
Національного університету цивільного захисту України

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Золкіна Є.С. Підвищення ефективності протипожежного захисту металевих конструкцій за допомогою вогнезахисних інтумесцентних покриттів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 261 «Пожежна безпека». – Національний університет цивільного захисту України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання у галузі пожежної безпеки – розробці реактивних вогнезахисних покриттів з покращеними експлуатаційними властивостями, що спучуються під дією високих температур (інтумесцентних покриттів) для будівельних металевих конструкцій.

У ВСТУПІ подано загальну характеристику дисертаційної роботи.

Обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та основні завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами. Наведено дані про особистий внесок здобувача, апробацію роботи та публікації.

У першому розділі СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВОГНЕЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ проведений аналіз наукової літератури України та світу з питань застосування інтумесцентних вогнезахисних покриттів для вогнезахисту металевих будівельних конструкцій. Визначені найбільш перспективні складові вогнезахисних покриттів, що використовуються в сучасних вітчизняних та європейських реактивних покриттях. Проаналізовані недоліки експлуатаційних властивостей існуючих вогнезахисних покриттів. Виконано аналітичний огляд сучасного стану проблеми розробок інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі різних плівкоутворювачів, зокрема на основі епоксиполімерів.

У другому розділі МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ визначено матеріали та методи для проведення наукових досліджень спрямованих на розробку інтумесцентного покриття з покращеними експлуатаційними властивостями. У якості критерію вогнезахисної ефективності покриттів обрано лінійний коефіцієнт спучення K_L , що вимірювали згідно методики ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Для порівняльної оцінки вогнезахисної ефективності запропоновано використовувати час прогрівання до критичної температури (500°C) зразка металевої пластини, що захищена досліджуваним вогнезахисним покриттям.

У третьому розділі ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ на основі експерименту здійснено порівняння експлуатаційних характеристик ІВП, що відрізняються природою плівкоутворювача.

Проведено експериментальні дослідження залежності характеристик та структури спіненого коксового шару від складу інтумесцентної композиції. Визначено ряд компонентів, що забезпечують стійкість пінококсового шару, його інтумесцентну здатність та залежність кратності спучення, втрати маси від вмісту компонентів інтумесцентної системи та температури випробувань.

Побудовано розширену матрицю планування експерименту для реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку та на його основі після проведення експерименту отримано рівняння регресії, що описують залежність лінійного коефіцієнту спучення K_L від вмісту компонентів інтумесцентної композиції на основі епоксидного олігомеру для систем із різними наповнювачами. За рівняннями регресії побудовані поверхні відгуку, що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L інтумесцентних композицій з різними системами – поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморзширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ) (композиція ППГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморзширюваний графіт (ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ) (композиція ПАГ),

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

У четвертому розділі РОЗРОБКА СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ проведено оптимізацію вогнезахисних складів систем ППГ, ПАГ та ПАА за лінійним коефіцієнтом спучення. Визначено оптимальний вміст компонентів указаних систем.

Визначено раціональний за лінійним коефіцієнтом спучення вміст компонентів ПФА, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ТГ у епоксиполімері системи ПАГ, що дозволяє отримати інтумесцентне вогнезахисне покриття ПАГ-2 з високим показником кратності спучення ($K_{\text{л}} = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7 \text{ МПа}$), водостійкістю ($\Delta m_{\text{в}} = 4,1 \%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_{\text{к}} = 4,7 \%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_{\text{л}} = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі.

Встановлено, що використання з метою вогнезахисту розробленого покриття ПАГ-2 дозволяє забезпечити захист від прогрівання металевієї пластини до температури $500 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 36,4 хв. Ефективність вогнезахисту металу покриттям на епоксидній основі ПАГ-2, оцінена шляхом порівняння часу прогрівання металевієї пластини, у 1,3 рази вище за відомі аналоги на епоксидній основі та в 1,6 разів вище за ІВП на водній основі.

Розроблено принципову технологічну схему виробництва інтумесцентного вогнезахисного покриття ПАГ-2.

Проведено розрахунок собівартості виготовлення 1 т покриття. Встановлено, що покриття ПАГ-2 має на 8,5 % меншу роздрібну вартість у порівнянні із закордонним аналогом.

Наукова новизна отриманих результатів.

Досліджено залежність кратності спучення (за лінійним коефіцієнтом спучення) епоксиполімерів, наповнених поліфосфатом амонію та бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію, десятиводним тетраборатом натрію, оксидом титану (IV), пентаеритритом, аеросилом і терморозширюваним графітом за температур випробування 350°C, 400°C 450°C.

Вперше отримано математичні моделі, що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів наповнених системами поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморзширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморзширюваний графіт (ПФА: Al(OH)₃: ТГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: Al(OH)₃: аеросил).

Вперше для системи поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморзширюваний графіт встановлений раціональний вміст компонентів, що дозволяє отримати інтумесцентне вогнезахисне покриття з високим показником кратності спучення ($K_{\text{л}} = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними у порівнянні з сертифікованими в Україні вогнезахисними покриттями експлуатаційними властивостями.

Подальшого розвитку отримали експериментальні дослідження спрямовані на розробку інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів.

Практичне значення одержаних результатів:

- отримані математичні моделі дозволяють прогнозувати кратність спучення покриттів на основі епоксиполімерів в залежності від співвідношення між компонентами систем: поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморзширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморзширюваний графіт (ПФА: Al(OH)₃: ТГ),

поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил);

- розроблене інтумесцентне вогнезахисне покриття ПАГ-2 за ефективністю вогнезахисту металу у 1,3 рази вище за відомі аналоги та в 1,6 разів вище за ІВП на водній основі та має покращені експлуатаційні властивості – адгезійну міцність до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7 \text{ МПа}$), водостійкість ($\Delta m_{\text{в}} = 4,1 \%$), стійкість до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_{\text{к}} = 4,7 \%$) та стійкість до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_{\text{л}} = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі;

- результати роботи впроваджено на підприємстві ТОВ «НВП «Біонік Хаус» (м. Київ) та у навчальному процесі Національного університету цивільного захисту України при вивченні дисципліни «Стійкість будівель і споруд при пожежі» (тема 1.3. «Нормування вогнестійкості будівельних конструкцій») циклу професійної підготовки за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти галузь знань 26 «Цивільна безпека», спеціальність – 261 «Пожежна безпека» за освітньо-професійними програмами: «Пожежна безпека», «Аудит пожежної та техногенної безпеки», «Пожежогасіння та аварійно-рятувальні роботи».

Ключові слова: епоксиполімер, вогнезахист, кратність спучення, математична модель, поліфосфат амонію, гідроксид алюмінію, терморозширюваний графіт, адгезія.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

Статті у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Золкіна Є.С. Дослідження спучування вогнезахисних епоксиамінних покриттів, модифікованих металовмісними добавками / О.М.

Григоренко, Є.С. Золкіна // Проблемы пожарной безопасности. – 2018. – Вып. 43. – С. 31-37.

2. Золкіна Є.С. Дослідження впливу зміни термомеханічних властивостей на спучування вогнезахисних епоксiamінних покриттів / О.М. Григоренко, О.П. Михайлюк, Є.С. Золкіна // Проблемы пожарной безопасности. – 2018. – Вып. 44. – С. 15-19.

3. Золкіна Є.С. Дослідження залежності кратності спучення епоксиполімеру від вмісту поліфосфату амонію, пентаеритриту та інтеркальованого графіту / О.М. Григоренко, Є.С. Золкіна // Проблемы пожарной безопасности. – 2020. – Вып. 48. – С. 30-36.

4. Hryhorenko, O., & Zolkina, Y. (2021). Development and optimization of fire-protective coating composition based on epoxy polymers. *Technology Audit and Production Reserves*, 4(3(60)), 18–20.

Статті у наукових журналах країн Євросоюзу, що входить до бази даних Scopus:

5. O Hryhorenko, Ye Zolkina, N Saienko, Y Popov and R Bikov. Investigation of adhesive-strength characteristics of fire-retardant epoxy polymers modified with metal-containing additives. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 907, Innovative Technology in Architecture and Design (ITAD 2020) 21-22 May 2020, Kharkiv, Ukraine.

6. O Hryhorenko, Ye Zolkina, N Saienko, Yu Popov. 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* , ISSN: 1662-9752, Vol. 1038, pp 539-546.

Тези доповідей, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Золкіна Є.С. Методи підвищення ефективності протипожежного захисту металевих конструкцій / О.М. Григоренко, Є.С. Золкіна // Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції «Пожежна

безпека: проблеми та перспективи», м. Харків, 1-2 березня 2018 р. – Харків, 2018. – С.163-164.

8. Золкіна Є.С. Дослідження впливу природи та вмісту металовмісних добавок на спучування вогнезахисних епоксiamінних покриттів / О.М. Григоренко, Є.С. Золкіна // Матеріали 20-ї Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку». м. Київ, 9-10 жовтня 2018 року. – Київ, 2018. – С. 144-145.

9. Золкіна Є.С. Дослідження впливу металовмісних добавок на спучування вогнезахисних епоксиолімерів / О.М. Григоренко, Є.С. Золкіна // Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», м. Черкаси, 18-19 травня 2018 р. – Черкаси, 2018. – С.160-162.

10. Григоренко О.М., Золкіна Є.С. Дослідження взаємозалежності кратності спучування та термомеханічних властивостей вогнезахисних епоксiamінних покриттів. Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація: матеріали наук.-практ. семінару, 21 лют. 2019 р. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2019. С. 46–48.

11. Саєнко Н.В., Попов Ю.В., Биков Р.О., Григоренко О.М., Золкіна Є.С. Дослідження адгезійно-міцнісних характеристик вогнезахисних епоксиолімерів модифікованих металовмісними добавками. Інноваційні технології в архітектурі і дизайні: тези доповідей ІV міжнародної науково-практичної конференції, 21-22 травня 2020 р. Харків: Харківський національний університет будівництва та архітектури, 2020. С. 173–175.

12. Золкіна Є.С. Дослідження впливу наповнювачів на властивості спученого коксового шару епоксiamінних композицій / О.М. Григоренко, Є.С. Золкіна, Ю.В. Попов, Н.В. Саєнко // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій». м. Харків, 20 травня 2021 року – Харків, 2021 – С. 28-30.

SUMMARY

Zolkina Ye.S. Improving the effectiveness of fire protection of metal structures with fire-retardant intumescent coatings.

Thesis for a PhD in speciality 261 «Fire Safety». National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and practical task in the field of fire safety - the development of reactive fire-retardant coatings with improved performance properties that swell under the action of high temperatures (intumescent coatings) for building metal structures.

The INTRODUCTION presents a general description of the dissertation.

The relevance of the dissertation topic is substantiated, the purpose of the work and the main tasks of the research are formulated, the connection of work with scientific programs is shown. Data on the applicant's personal contribution, approbation of work and publication are given.

In the first section THE CURRENT STATE OF THE PROBLEM OF FIRE PROTECTION OF BUILDING STRUCTURES the analysis of scientific literary sources of Ukraine and the world concerning application of intumescent fire-retardant coverings for fire-protection of metal building constructions is carried out. The most promising components of fire-retardant coatings used in modern domestic and European jet coatings are identified. The shortcomings of the operational properties of the existing fire-retardant coatings are analyzed. An analytical review of the current state of the problem of development of intumescent fire-retardant coatings based on various film formers, in particular on the basis of epoxy polymers.

The second section, MATERIALS AND RESEARCH METHODS, identifies materials and methods for conducting research aimed at developing an intumescent coating with improved performance properties. As a criterion of fire-retardant efficiency of coatings the linear coefficient of swelling of K_L which was measured according to a technique DSTU-N-P B B.1.1-29: 2010 is chosen. For

comparative evaluation of fire protection efficiency, it is proposed to use the heating time to the critical temperature (500 ° C) of the sample of the metal plate, which is protected by the investigated fire protection coating.

In the third section INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF INTUMESCENT COATING ON ITS PROPERTIES of the product on the basis of experiment the comparison of operational characteristics of the IFPC is carried out.

Experimental studies of the dependence of the characteristics and structure of the foamed coke layer on the composition of the intumescent composition. A number of components that ensure the stability of the foam coke layer, its intumescent ability and the dependence of the swelling ratio, weight loss on the content of components of the intumescent system and the test temperature are determined.

An extended planning matrix of the experiment for the implementation of an orthogonal central composite plan of the second order is constructed and on its basis after the experiment regression equations are obtained describing the dependence of the linear coefficient of K_L swelling on the content of epoxy oligomer-based intumescent composition for systems with different fillers. According to the regression equations, the response surfaces describing the dependence of the linear coefficient of swelling of K_L intumescent compositions with different systems are constructed - ammonium polyphosphate: pentaerythritol: thermally expandable graphite (APP: PE: EG) (PPG composition), ammonium hydrophosphate: aluminum hydroxide: thermally expandable graphite (APP: $Al(OH)_3$: EG) (PAG composition), ammonium polyphosphate: aluminum hydroxide: colloidal silicon dioxide (APP: $Al(OH)_3$: aerosil) (PAA composition).

In the fourth section DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF INTUMESCENT FIRE PROTECTION COATING optimization of fire protection compositions of PPG, PAG and PAA systems according to the linear coefficient of

swelling is carried out. The optimal content of components of the specified systems is defined.

The rational content of APP, Al (OH)₃ and EG components in the epoxy polymer of the PAG system was determined by the linear coefficient of swelling, which allows to obtain an intumescent fire-retardant coating PAG-2 with a high rate of swelling ($K_L = 64$), low flammability (OI = 33%). performance properties - adhesive strength to steel grade St.3 ($\sigma_{br} = 6.7$ MPa), water resistance ($\Delta m_w = 4.1\%$), resistance to 10% H₂SO₄ solution ($\Delta m_{ac} = 4.7\%$) and resistance to 10% NaOH solution ($\Delta m_{al} = 4.4\%$), which is 16.7, 2, 2.8 and 2.5 times more than the same indicators, respectively, for certified water-based flame retardant paint.

It is established that the use of the developed coating PAG-2 for fire protection allows to provide protection against heating of the metal plate to a temperature of 500 ° C for 36.4 minutes. The efficiency of fire protection of metal with epoxy-based coating PAG-2, evaluated by comparing the heating time of the metal plate, is 1.3 times higher than known epoxy-based analogues and 1.6 times higher than water-based IVP.

The basic technological scheme of production of intumescent fire-retardant coating PAG-2 is developed.

The calculation of the cost of manufacturing 1 ton of coating. It was found that the coating of PAG-2 has an 8.5% lower retail cost compared to its foreign counterpart.

Scientific novelty of the obtained results.

The dependence of the multiplicity of swelling (by the linear coefficient of swelling) of epoxy polymers filled with ammonium polyphosphate and binary mixtures of ammonium polyphosphate with aluminum hydroxide, sodium tetraborate, titanium oxide (IV), pentaerythritol, and thermally expanded graphite at test temperatures of 350 ° C, 400 ° C and 450 ° C.

For the first time, mathematical models were obtained describing the dependence of the linear coefficient of swelling of fire-retardant coatings based on

epoxy polymers filled with systems – ammonium polyphosphate : pentaerythritol: thermally expandable graphite (APP: PE: EG), ammonium polyphosphate: aluminum hydroxide: thermally expandable graphite (APP: Al (OH)₃: EG), ammonium polyphosphate: aluminum hydroxide: colloidal silicon dioxide (APP: Al (OH)₃: Aerosil).

For the first time for the system ammonium polyphosphate: aluminum hydroxide: thermoexpandable graphite installed a rational content of components, which allows to obtain an intumescent fire-retardant coating with a high rate of swelling ($K_L = 64$), low flammability ($OI = 33\%$) and improved in comparison with fire-retardant coatings performance properties.

Experimental studies aimed at developing intumescent fire-retardant coatings based on epoxy polymers were further developed.

Practical significance of the obtained results:

- the obtained mathematical models allow to predict the multiplicity of swelling of epoxy-polymer-based coatings depending on the ratio between the components of the systems– ammonium polyphosphate : pentaerythritol: thermally expandable graphite (APP: PE: EG), ammonium polyphosphate: aluminum hydroxide: thermally expandable graphite (APP: Al (OH)₃: EG), ammonium polyphosphate: aluminum hydroxide: colloidal silicon dioxide (APP: Al (OH)₃: Aerosil);

- developed intumescent fire-retardant coating PAG-2 on the efficiency of metal fire protection 1.3 times higher than known analogues and 1.6 times higher than water-based IFPC and has improved performance properties - adhesive strength to steel grade St.3 ($\sigma_{br} = 6.7$ MPa), water resistance ($\Delta m_w = 4.1\%$), resistance to 10% H₂SO₄ solution ($\Delta m_{ac} = 4.7\%$) and resistance to 10% NaOH solution ($\Delta m_{al} = 4.4\%$), which is 16.7, 2, 2.8 and 2.5 times more than the same indicators, respectively, for certified water-based fire retardant paint;

- the results of the work were implemented at the enterprise LLC «RPE «Bionic House» (Kyiv) and in the educational process of the National University

of Civil Defense of Ukraine in the study of the discipline «Stability of buildings and structures in case of fire») (topic 1.3. training at the first (bachelor's) level of higher education field of knowledge 26 «Civil Safety», specialty - 261 «Fire Safety» for educational and professional programs: «Fire Safety», «Audit of fire and technogenic safety», «Firefighting and rescue operations».

Key words: epoxy polymer, fire protection, swelling ratio, mathematical model, ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide, thermoexpandable graphite, adhesion.

List of publications of the applicant

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published:

Articles in the scientific professional editions of Ukraine, which are included in the international scientometric bases:

1. Zolkina Ye.S. Investigation of swelling of fire-retardant epoxyamine coatings modified with metal-containing additives / O.M. Hryhorenko, Ye.S. Zolkina // Problems of fire safety. – 2018. – Issue. 43. – P. 31-37.

2. Zolkina Ye.S. Investigation of the influence of changes in thermomechanical properties on swelling of fire-retardant epoxyamine coatings / O.M. Hryhorenko, O.P. Mikhailyuk, Ye.S. Zolkin // Problems of fire safety. – 2018. – Issue. 44. – P. 15-19.

3. Zolkina Ye.S. Investigation of the dependence of the swelling rate of epoxy polymer on the content of ammonium polyphosphate, pentaerythritol and intercalated graphite / O.M. Hryhorenko, Ye.S. Zolkina // Problems of fire safety. – 2020. – Issue. 48. – P. 30-36.

4. Hryhorenko, O., & Zolkina, Ye. (2021). Development and optimization of fire-protective coating composition based on epoxypolymers. Technology Audit and Production Reserves, 4 (3 (60), 18-20.

Article in the scientific edition of the EU country which included in the Scopus database:

5. O. Hryhorenko, Ye. Zolkina, N. Saienko, Y. Popov and R. Bikov. Investigation of adhesive-strength characteristics of fire-retardant epoxy polymers modified with metal-containing additives. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 907, Innovative Technology in Architecture and Design (ITAD 2020) 21-22 May 2020, Kharkiv, Ukraine.

6. O. Hryhorenko, Ye. Zolkina, N. Saienko, Yu. Popov. 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, ISSN: 1662-9752, Vol. 1038, pp. 539-546.

Abstracts of reports that certify the approbation of the dissertation materials:

7. Zolkina Ye.S. Methods of increasing the effectiveness of fire protection of metal structures / O.M. Hryhorenko, Ye.S. Zolkina // Collection of abstracts of the All-Ukrainian scientific-practical conference «Fire safety: problems and prospects», Kharkiv, March 1-2, 2018. – Kharkiv, 2018. – P.163-164.

8. Zolkina Ye.S. Investigation of the influence of nature and content of metal-containing additives on swelling of fire-retardant epoxyamine coatings / O.M. Hryhorenko, Ye.S. Zolkina // Proceedings of the 20th All-Ukrainian scientific-practical conference «The current state of civil defense of Ukraine and prospects for development». Kyiv, October 9-10, 2018. – Kyiv, 2018. – P. 144-145.

9. Zolkina Ye.S. Investigation of the influence of metal-containing additives on swelling of fire-retardant epoxy polymers / O.M. Hryhorenko, Ye.S. Zolkina // Proceedings of the IX International scientific-practical conference «Theory and practice of firefighting and emergency response», Cherkasy, May 18-19, 2018. – Cherkasy, 2018. – P.160-162.

10. Hryhorenko O.M., Zolkina Ye.S. Investigation of the interdependence of swelling multiplicity and thermomechanical properties of fire-retardant

epoxyamine coatings. Prevention of emergencies and their elimination: materials of scientific practice. seminar, February 21. 2019. Kharkiv: National University of Civil Defense of Ukraine, 2019. P. 46–48.

11. Saenko N.V., Popov Y.V., Bykov R.O., Hryhorenko O.M., Zolkina Ye.S. Investigation of adhesive-strength characteristics of fire-retardant epoxy polymers modified with metal-containing additives. Innovative technologies in architecture and design: abstracts of reports of the IV international scientific-practical conference, May 21-22, 2020. Kharkiv: Kharkiv National University of Construction and Architecture, 2020. P. 173–175.

12. Zolkina Ye.S. Investigation of the influence of fillers on the properties of the expanded coke layer of epoxyamine compositions / O.M. Hryhorenko, Ye.S. Zolkina, Yu.V. Popov, N.V. Saenko // Proceedings of the International Scientific and Practical Conference «Problems of Emergencies». Kharkiv, May 20, 2021.– Kharkiv, 2021. – P. 28-30.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
Розділ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВОГНЕЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ.....	24
1.1. Засоби вогнезахисту будівельних конструкцій.....	24
1.2. Загальні уявлення про вогнезахисні покриття інтумесцентного типу.....	29
1.3. Механізми вогнезахисної дії інтумесцентних покриттів.....	41
1.4. Сучасний стан розробок інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів.....	44
1.5. Висновки до розділу 1.....	51
Розділ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	53
2.1. Матеріали дослідження.....	53
2.2. Методи дослідження.....	64
2.2.1. Методи дослідження вогнезахисної ефективності.....	65
2.2.2. Методи дослідження експлуатаційних властивостей.....	69
2.2.3. Методи математичної обробки результатів досліджень.....	73
2.3. Висновки до розділу 2.....	75
Розділ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ.....	77
3.1. Дослідження ефективності плівкоутворювача.....	77
3.2. Дослідження впливу наповнювачів на властивості спученого коксового шару епоксиамінних композицій.....	82
3.3. Дослідження залежності кратності спучення епоксиполімеру від природи та вмісту добавок.....	96
3.4. Висновки до розділу 3.....	118

Розділ 4. РОЗРОБКА СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ.....	120
4.1. Оптимізація складів інтумесцентних вогнезахисних покриттів.....	120
4.2. Дослідження вогнезахисної ефективності розробленого покриття.....	128
4.3. Розробка технологічної документації для впровадження у виробництво вогнезахисного покриття.....	131
4.3.1. Розробка принципової технологічної схеми виробництва....	131
4.3.2. Розрахунок собівартості виготовлення 1 т покриття.....	137
4.4. Висновки до розділу 4.....	139
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	143
ДОДАТОК А.....	158

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ІВП – інтумесцентне (реактивне) вогнезахисне покриття;

ІС – інтумесцентна система;

ПФА – поліфосфат амонію;

МА – меламін;

ПЕ – пентаеритрит;

ТГ – терморозширюваний графіт;

ІГ – інтеркальований графіт;

мас.ч. – масова частина;

КІ – кисневий індекс;

аеросил – колоїдний діоксид кремнію;

бура – десятиводний тетраборат натрію.

ВСТУП

Актуальність теми. Металеві будівельні конструкції широко використовуються в будівництві. Однак через невелику межу вогнестійкості вони потребують додаткового протипожежного захисту. Вогнестійкість забезпечується вогнезахистом конструкцій, застосуванням вогнестійких сталей та застосуванням зовнішніх несучих конструкцій. Кожен із цих методів має як свої переваги так і недоліки. Найбільш перспективним є спосіб вогнезахисту пов'язаний із застосуванням покриттів, що спучуються під впливом високих температур (інтумесцентні вогнезахисні покриття – ІВП).

Питанням розробки інтумесцентних вогнезахисних покриттів присвячено багато робіт Ліона Дж., Ванддерсала Х., Каміно Г., Вахітової Л.М., Ненахова С.А., Піменової В.П., Зибіної О.А., Яковлевої Р.А. та інших учених. Ними були розглянуті питання термохімії інтумесцентних систем та питання фізичних перетворень у конденсованій фазі, що визначають захисний ефект таких систем.

Представлені на сьогодні в Україні інтумесцентні вогнезахисні покриття (за даними Українського центру сталюого будівництва) забезпечують межу вогнестійкості сталюих конструкцій до 120 хв. з терміном експлуатації 8 - 30 років, однак більшість із використовуваних в Україні покриттів мають обмежені умови експлуатації. Зокрема у приміщеннях та з вологістю менше 75 %. Підвищена ж вологість часто знижує ефективність протипожежного захисту. Тому дослідження спрямовані на розробку нових інтумесцентних вогнезахисних покриттів з поліпшеними експлуатаційними властивостями є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконувалась у рамках науково-дослідної роботи № 0118U002016 «Розробка вогнезахисних інтумесцентних покриттів з покращеними властивостями».

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є розробка інтумесцентного покриття з покращеними експлуатаційними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні задачі:

- аналіз сучасних світових досягнень у сфері розробки та застосування вогнезахисних інтумесцентних покриттів для будівельних конструкцій;
- дослідження залежності експлуатаційних характеристик ІВП від природи плівкоутворювача;
- експериментальні дослідження залежності характеристик та структури спіненого коксового шару від складу інтумесцентної композиції;
- розробка математичних моделей залежності кратності спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів від їх складу;
- визначення оптимального складу вогнезахисного інтумесцентного покриття;
- оцінка ефективності вогнезахисту за допомогою інтумесцентного вогнезахисного покриття раціонального складу.

Об'єкт дослідження – ефективність протипожежного захисту металевих конструкцій.

Предмет дослідження – вогнезахисні покриття інтумесцентного типу.

Методи дослідження. Для досягнення мети та вирішення поставлених завдань були використані теоретичні та експериментальні стандартні методи досліджень. Підготовку та проведення досліджень здійснювали на основі математичного планування експерименту, а достовірність підтверджували їхньою статичною обробкою з використанням комп'ютерного програмного забезпечення.

Наукова новизна отриманих результатів.

Досліджено залежність кратності спучення (за лінійним коефіцієнтом спучення) епоксиполімерів, наповнених поліфосфатом амонію та бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію, десятиводним тетраборатом натрію, оксидом титану (IV), пентаеритритом, аеросилом і

терморозширюваним графітом за температур випробування 350°C, 400°C 450°C.

Вперше отримано математичні моделі, що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення вогнезахисних покриттів на основі епоксиолімерів наповнених системами поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморзширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморзширюваний графіт (ПФА: Al(OH)₃: ТГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: Al(OH)₃: аеросил).

Вперше для системи поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморзширюваний графіт встановлений раціональний вміст компонентів, що дозволяє отримати інтумесцентне вогнезахисне покриття з високим показником кратності спучення ($K_{\text{л}} = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними у порівнянні з сертифікованими в Україні вогнезахисними покриттями експлуатаційними властивостями.

Подальшого розвитку отримали експериментальні дослідження спрямовані на розробку інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиолімерів.

Практичне значення одержаних результатів:

- отримані математичні моделі дозволяють прогнозувати кратність спучення покриттів на основі епоксиолімерів в залежності від співвідношення між компонентами систем: поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморзширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморзширюваний графіт (ПФА: Al(OH)₃: ТГ), поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: Al(OH)₃: аеросил);
- розроблене інтумесцентне вогнезахисне покриття ПАГ-2 за ефективністю вогнезахисту металу у 1,3 рази вище за відомі аналоги та в 1,6 разів вище за ІВП на водній основі та має покращені експлуатаційні

властивості – адгезійну міцність до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7 \text{ МПа}$), водостійкість ($\Delta m_{\text{в}} = 4,1 \%$), стійкість до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_{\text{к}} = 4,7 \%$) та стійкість до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_{\text{л}} = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі;

- результати роботи впроваджено на підприємстві ТОВ «НВП «Біонік Хаус» (м. Київ та у навчальному процесі Національного університету цивільного захисту України при вивченні дисципліни «Стійкість будівель і споруд при пожежі» (тема 1.3. «Нормування вогнестійкості будівельних конструкцій») циклу професійної підготовки за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти галузь знань 26 «Цивільна безпека», спеціальність – 261 «Пожежна безпека» за освітньо-професійними програмами: «Пожежна безпека», «Аудит пожежної та техногенної безпеки», «Пожежогасіння та аварійно-рятувальні роботи».

Особистий внесок здобувача. Автору належать наукові ідеї роботи, постановка мети та завдань досліджень, вибір об'єктів та методів досліджень, а також проведення експериментальної частини роботи. Автор безпосередньо брав участь у інтерпретації отриманих у результаті експерименту даних, формулюванні та доведенні наукових положень, впровадженні результатів роботи. Аналіз та проведення включених до дисертації досліджень виконано у творчій співпраці з колегами за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи.

Апробація матеріалів дисертації. Основні наукові результати дисертаційного дослідження доповідалися на: Всеукраїнській науково-практичній конференції «Пожежна безпека: проблеми та перспективи» (м. Харків, 2018 р.), 20-й Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку» (м. Київ, 2018 р.), IX Міжнародній науково-практичній конференції «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій» (м. Черкаси,

2018 р.), науково-практичному семінарі «Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація» (м. Харків, 2019 р.), IV міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології в архітектурі і дизайні» (м. Харків, 2020 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій» (м. Харків, 2021 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 4 наукових статтях у фахових виданнях України та дві статті у наукових журналах країн Євросоюзу, що входять до бази даних Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

Загальний об'єм дисертації складає 157 сторінок та включає 41 рис., 29 табл. та 125 джерел використаної літератури.

РОЗДІЛ 1.

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВОГНЕЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

1.1. Засоби вогнезахисту будівельних конструкцій

Проблема забезпечення відповідного рівня межі вогнестійкості будівельних конструкцій, інженерних мереж та комунікацій, є важливою складовою в галузі будівництва, промисловості та транспорту.

Згідно [1] вогнестійкість конструкції (виробу) – здатність будівельних конструкцій і елементів зберігати свою несучу здатність, а також чинити опір виникненню наскрізних отворів чи прогріванню до критичних температур і поширенню вогню.

У сучасному будівництві широко застосовують будівельні конструкції із залізобетону, сталі та дерева. З точки зору пожежної безпеки ці матеріали мають свої переваги та недоліки. Так, будівельні матеріали та конструкції з деревини горючі. Під час пожежі вони поширюють полум'я своєю поверхнею. Вогнезахист дерев'яних будівельних конструкцій здійснюється за допомогою просочування та застосування вогнезахисних покриттів [2]. Конструкції із залізобетону під впливом високих температур втрачають свою міцність за рахунок так званого «крихкого руйнування» та дегідратації основних компонентів цементного каменю – алюмінатів та гідроксидів кальцію. Для вогнезахисту залізобетонних конструкцій найбільш поширено використовують облицювання, застосовують залізобетонні конструкції із заглибленим або потовщеним армуванням, застосуванням наповнювачів з приблизно однаковим з цементним каменем коефіцієнтом температурного розширення [3, 4]. Найбільш актуальним є вогнезахист металевих будівельних конструкцій.

Металеві конструкції широко використовуються на будівництві та в

промисловості. Сталеві будівельні конструкції, попри всі свої переваги, – відносно легкість, міцність, надійність та технологічність використання, – мають і суттєві недоліки. Одним із основних недоліків будівельних конструкцій із сталей є їх низька межа вогнестійкості [5], внаслідок високої теплопровідності і низької температури переходу в пластичний стан – критичної температури ($T_{кр}$). Критичною вважають температуру, за якої текучість сталі знижується на 40-50 % у порівнянні зі значенням текучості цієї ж марки сталі за нормальних умов [6, 7].

Під впливом високих температур та механічних навантажень у конструкціях наводяться деформації теплового розширення за рахунок великого значення термічного коефіцієнта лінійного розширення і повзучості [8]. В умовах пожежі, незахищені металеві конструкції втрачають свою несучу здатність протягом 0,1-0,4 годин [9], що призводить до руйнування будівель, ускладнення евакуації людей та роботи оперативно-рятувальних підрозділів служби цивільного захисту при ліквідації пожежі (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Руйнування будівлі внаслідок втрати несучої здатності металевих будівельних конструкцій під час пожежі.

Так, у залежності від марки сталей критична температура може різнитися і становити від 350°C для вуглецевих сталей, до 700°C для високолегованих [6].

Підвищення ступеня вогнестійкості будівлі, у якій у якості несучих елементів використовуються сталеві конструкції може бути досягнуто з використанням наступних способів [10]:

- здійсненням вогнезахисту будівельних конструкцій;
- використанням вогнестійких сталей;
- застосуванням зовнішніх несучих конструкцій.

У свою чергу засоби і способи вогнезахисту поділяються на дві підгрупи – активні та пасивні [11]. До активних належать засоби, що пов'язані з використанням систем пожежної сигналізації, автоматичних систем пожежогасіння, димовидалення та ін. Пасивні способи та засоби – безпосередній вогнезахист будівельних конструкцій шляхом створення термоізолюючого бар'єру між можливою зоною теплового впливу пожежі та конструкцією.

У роботах [6, 10] наведені основні способи пасивного вогнезахисту сталевих конструкцій. До них відносяться:

- використання захисних покриттів у вигляді тинькування, бетонування, напилювання вогнезахисних негорючих покриттів на основі вермикуліту чи мінеральних волокон, що спучуються під дією високих температур тонкошарових покриттів;
- облицювання теплоізоляційним вогнезахисними покриттями – панелями, стіновими матеріалами та керамічними елементами;
- заповнення конструкцій водою або бетоном.

Згідно [12, 14] вогнезахисні плити та листові волоконні матеріали можуть забезпечувати високу межу вогнестійкості (до R 300), є екологічно нейтральними, не викликають корозії металів, під час пожежі не виділяють токсичних продуктів згоряння. Такий спосіб вогнезахисту вимагає

улаштування спеціалізованих кріпильних систем та може застосовуватись для сталевих будівельних конструкцій простої конфігурації.

Вогнезахисне тинькування розчинами на основі гідравлічних та гіпсових в'язучих та бетонування забезпечують високу межу вогнестійкості (до R240), також є екологічно безпечними способами вогнезахисту. Не виділяють токсичних продуктів горіння під час пожежі. Порівняно дешеві. Поряд із позитивними якостями слід відмітити і те, що таке оброблення суттєво підвищує вагу конструкції, має погану адгезію до поверхні та не може бути застосована для оброблення будівельних конструкцій складної конфігурації. [12, 14].

Тонкошарові покриття інтумесцентного типу – інтумесцентні вогнезахисні покриття (ІВП) – у порівнянні із вищенаведеними способами вогнезахисту забезпечують дещо меншу межу вогнестійкості (до R90-120) [12, 14], мають обмеження щодо можливих зон експлуатації (можуть використовуватися лише всередині приміщень) та умов нанесення. Основні компоненти вогнезахисних фарб інтумесцентного типу (особливо, органорозчинних) є небезпечними під час нанесення – викликають подразнення шкіри, при тривалому впливі вражають легені. А також виділяють токсичні продукти горіння під час пожежі. Разом з тим вогнезахисні покриття інтумесцентного типу універсальні – вони можуть бути нанесені на поверхню будівельної конструкції будь-якої конфігурації. Слід також відмітити технологічність нанесення покриттів такого типу. Та головною перевагою покриттів інтумесцентного типу є те, що вони тонкошарові. Вони не обтяжують будівельну конструкцію понад міру.

Пасивний захист вважається ефективним, якщо через визначений проміжок часу захищена конструкція не досягає визначеного нормативного значення межі вогнестійкості за певними видами граничних станів за ознаками втрати несучої здатності (R), втрати цілісності (E) та втрати теплоізолювальної здатності (I). У залежності від ступеню вогнестійкості

будинку мінімальні значення класів вогнестійкості будівельних конструкцій наведені у ДБН В.1.1-7:2016 [15].

Найперспективнішим способом забезпечення нормативної межі вогнестійкості будівельних конструкцій, що не обтяжує будівельні конструкції та може застосовуватися для конструкцій складної конфігурації, є вогнезахист за допомогою реактивних (інтумесцентних) покриттів. Засоби цього типу утворюють на поверхні будівельної конструкції вогнезахисний покрив, який під дією полум'я спучується і утворює пористий теплоізолюючий шар [16].

Сертифіковані на сьогодні в Україні вогнезахисні покриття інтумесцентного типу наведено у табл. 1.1 [17].

Таблиця 1.1

Сертифіковані в Україні вогнезахисні покриття інтумесцентного типу

№	Назва	Тип	Країна-виробник
1.	2.	3.	4.
1.	Promopaint SC3	На водній основі	Україна
2.	Amotherm Steel WB	На водній основі	Італія
3.	Ammokote MW-90	На водній основі	Україна
4.	Interchar 1120	На водній основі	Україна
5.	Defens M	На водній основі	Україна
6.	Nullifire-SC801 Intumescent Basecoat	На водній основі	Великобританія
7.	Nullifire-S 707-60 C801 Waterborne Base	На водній основі	Великобританія
8.	Эндотерм 170205	На водній основі	Україна
9.	Эндотерм 400202	На органічному розчиннику	Україна

Продовження таблиці 1.1

1.	2.	3.	4.
10.	AK-121 Defender M Solvent	На органічному розчиннику	Російська Федерація
11.	Ammokote MS-90	На органічному розчиннику	Україна

Провівши аналіз способів вогнезахисту сталевих конструкцій можна зробити висновок, що найперспективнішим способом забезпечення нормативної межі вогнестійкості сталевих будівельних конструкцій, який не обтяжує будівельні конструкції та може застосовуватися для конструкцій складної конфігурації, є вогнезахист за допомогою реактивних (інтумесцентних) покриттів, що дозволяє забезпечити межу вогнестійкості за втратою несучої здатності (R) до 120 хвилин.

1.2. Загальні уявлення про вогнезахисні покриття інтумесцентного типу

Дослідження, що стосуються використання ефекту спучення наповнених полімерних складів під час теплового впливу з метою вогнезахисту відомі вже з кінця 30-х років ХХ століття та пов'язані з роботами Х. Трамма та його співавторів [18]. Однак, широке впровадження вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу (інша назва – реактивних покриттів) почалося вже починаючи з 80-х років ХХ століття після робіт Х. Вандерсала [19] та Каміно зі співавторами [20, 21].

Вогнезахисні покриття інтумесцентного типу, які використовуються на сьогодні з метою вогнезахисту будівельних конструкцій мають типовий склад [22] з деякими відмінностями (табл. 1.2).

Традиційні складові сучасних вогнезахисних покриттів
інтумесцентного типу [22]

№	Складова	Кількість (у % від маси), складових рецептури	
		На органічному розчиннику	На водній основі
1.	Розчинник органічний	26,3	-
2.	Вода	-	18,0
3.	Поліфосфат амонію	25,5	24,0
4.	Меламін (або карбамід)	8,5	8,0
5.	Пентаеритрит	8,5	8,0
6.	В'язуче	10,5	25,5
7.	Діоксид титану	9,5	11,5
8.	Хлорований парафін	4,5	-
9.	Інші добавки	6,7	5,0

Сучасні інтумесцентні покриття, що використовуються для вогнезахисту є багатокомпонентними системами, які, у загальному випадку, складаються із таких ключових компонентів [23, 24]:

- плівкоутворювача (в'язучого);
- неорганічних кислот або речовин, які їх виділяють при температурі 100-250°C – каталізаторів;
- сполук із великим вмістом вуглецю – коксоутворювачів (джерело вуглецю або карбонізуючий агент) – як правило, це багатоатомні спирти або полііоли);
- речовин, які здатні при термічній деструкції виділяти значну кількість негорючих газів – газоутворювачів (органічні аміни або аміді, деякі неорганічні солі, здатні при термічному розкладанні виділяти значну

кількість негорючих газів).

Типові приклади компонентів, що використовуються у якості складових вогнезахисних інтумесцентних покриттів, наведено у табл. 1.3 [25, 26, 27].

Таблиця 1.3

Приклади компонентів, що використовуються у якості складових вогнезахисних інтумесцентних покриттів

Каталізатор (джерело кислоти)	Джерело вуглецю (джерело вуглецю або коксуотворювач)	Газоутворювач
Фосфорна кислота Сірчана кислота Борна кислота Солі амонію Фосфати, поліфосфати Борати, поліборати Сульфати Фосфати аміну або аміду Продукти реакції карбаміду з фосфорними кислотами Меламін фосфат Продукт реакції аміаку з P_2O_5 Фосфорорганічні сполуки Трикрезил фосфат Алкілфосфати Галогеналкілфосфати	Крохмаль Декстрин Сорбіт, манітол Пентаеритрит (мономер, димер, тример) Фенолформальдегідні смоли Метилол-меламін Полімери, схильні до карбонізації, такі як поліаміди, поліуретани, полікарбонати, полімери на основі епоксидних смол	Сечовина (карбамід) Карбамідоформальдегідні смоли Дициандіамід Меламін Гліцин Гуанідин Хлорпарафін

Аналіз сучасного стану наукових досліджень, що стосується розробки нових вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу представлено у роботах [25, 28, 29]. Згідно [26] виділяють два типи інтумесцентних вогнезахисних покриттів:

- системи у яких в'язуче виконує функцію джерела вуглецю і спучується при нагріванні;
- системи, у яких спучення відбувається за рахунок добавок, що вводяться до складу композиції.

Недоліком покриттів першого типу є те, що з часом відбувається старіння полімерної плівки, що негативно впливає на її крихкість та призводить до втрати стабільності піноутворення при нагріванні. До недоліків покриттів другого типу відносять те, що вони є багатокomпонентними, тому під час експлуатації у системі відбуваються як хімічні реакції між складовими покриття, вологою повітря, так і фізичні процеси вимивання та вивітрювання, що негативно впливають на вогнезахисні характеристики покриттів при тривалому терміні їх використання. Крім того, вогнезахисні інтумесцентні покриття другого типу потребують ретельного підбору компонентів, оскільки навіть при незначній зміні їх співвідношення у рецептурі можливі небажані зміни у структурі пінококсу та утворення спученої піни з не оптимальними структурою та розмірами пор, яка характеризується гіршими теплоізоляційними властивостями.

Важливим при розробці рецептур вогнезахисних складів є вибір плівкоутворювача [30]. Плівкоутворювач, як складова інтумесцентних покриттів, виконує наступні функції [31]:

- є матрицею для рівномірного рівномірно розподілу інших компонентів композиції;
- забезпечує адгезію покриття до поверхні будівельної конструкції під час нанесення;

- газоподібні продукти термічної деструкції полімеру вносять додатковий незначний вклад в процес спінювання розплаву композиції;
- у залежності від хімічної природи полімерного в'язучого можуть брати участь в процесі карбонізації та, відповідно, в процесі структурування формувати пінококс (за рахунок зшивання полімерних ланцюгів по подвійних зв'язках, які утворилися в результаті термодеструкції).

У якості плівкоутворювачів [28, 32, 33] традиційно використовують акрилові дисперсії та кополімери, дисперсії на основі полівінілацетату та його кополімерів, силікосанові каучуки, фенол-формальдегідні та епоксидні смоли. Оскільки плівкоутворювачі [30, 34] розрізняються за в'язкістю, за показником плинності, адгезією, показниками міцності, термостійкості та горючості, то експлуатаційні та технологічні властивості, переваги та недоліки вогнезахисних покриттів залежать, у першу чергу, від природи полімерного в'язучого (плівкоутворювача).

Найбільш часто у якості плівкоутворювача для реактивних вогнезахисних покриттів використовують дисперсії на основі полівінілацетату та його кополімерів.

Джерело кислоти є важливою складовою вогнезахисних інтумесцентних композицій. До типових джерел кислоти відносять фосфорну кислоту, її естери та солі, наприклад, солі амонію, аміни та амідні, перш за все, меламінфосфат та поліфосфат амонію. Поширеними каталізаторами також є сольові сірчаної та борної кислот, у тому числі дисульфат *n*-нітроаніліну, сульфат амонію, борати лужних металів [26]. У більшості сучасних вогнезахисних реактивних покриттів у якості джерела кислоти використовується поліфосфат амонію (ПФА) [18] (рис. 1.2).

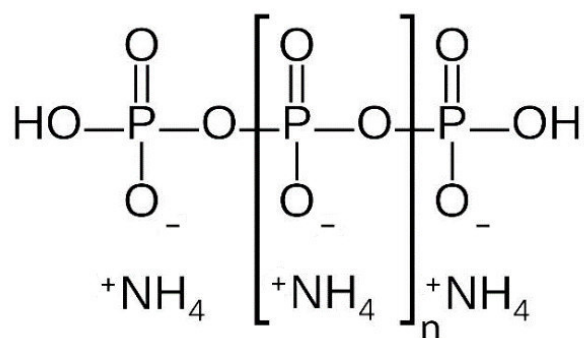


Рис. 1.2. Структурна формула поліфосфату амонію

Поліфосфат амонію – це антипіренна добавка, що не містить галогенів та найчастіше використовується як джерело кислоти (донор кислоти) в інтумесцентних покриттях. Він має дуже хорошу термостійкість (200 °С), доступний у двох кристалічних формах. ПФА у кристалічній формі I характеризується меншою довжиною лінійного ланцюга, має нижчу температуру розкладання (приблизно 150°C) і вищу розчинність у воді, ніж поліфосфат амонію кристалічної форми II. ПФА у кристалічній I має ступінь полімеризації $n = 100 \div 200$. Структура ПФА кристалічної форми II є зшитою. Молекулярна маса набагато вища за ПФА I зі значенням «n» вище 1000. ПФА II має вищу термостабільність (розкладання починається приблизно при 300 °С) і меншу розчинність у воді, ніж ПФА I. Поліфосфат амонію розкладається з утворенням поліфосфорних кислот та аміаку, які функціонують як каталізатор [18, 29]. Основним недоліком ПФА є його погана гідролітична стабільність. Для усунення цього обмеження застосовують поверхневу обробку або мікрокапсуляцію [35].

Останніми роками згідно досліджень [25] використовуються новітні підходи до каталізу процесів карбонізації в інтумесцентних системах за рахунок синтезу фосфорних кислот в процесі термічного розкладання компонентів композиції. Це забезпечується наступними рішеннями:

- синтезом нових молекули за принципом «все-в-одному» (IFR) у якому антипірен є джерелом кислоти, газоутворювачем та

коксуотворювачем одночасно,

- синтез кополімерів, в яких фосфор прищеплюється до полімерного ланцюга та при термодеструкції виділяється в інтумесцентну систему;
- синергізмом між фосфорними солями як основними добавками для полімерів.

Коксоутворювач (джерело вуглецю або карбонізуючий агент) – це сполуки із великим вмістом вуглецю та з великою кількістю хімічних зав’язків, як правило, гідроксильних груп, що потрібні для протікання реакції естерифікації. Для ефективного спінювання коксуотворювач повинен розкладатися при більш високій температурі ніж каталізатор (ПФА). Складний естер, який утворюється при реакції карбонізуючого агента з кислотою, розкладається, утворюючи великий об’єм коксу, при цьому виділяється велика кількість води, вуглекислого газу та інших газів. Ефективність потенційного джерела вуглецю залежить від вмісту вуглецю та кількості реакційноздатних гідроксильних ділянок. Кількість вуглецю визначає величину коксового залишку, тоді як вміст гідроксилу визначає швидкість його зневоднення, а отже і швидкість утворення піни [22]. Відповідними матеріалами є багатоатомні спирти (пентаеритрит, резорцин та сорбіт) та вуглеводи (глюкоза, мальтоза), білки, крохмаль [18, 29] , а також фенолформальдегіди [26].

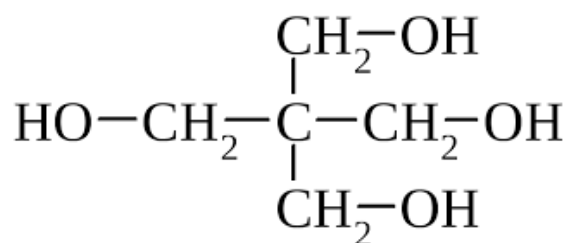


Рис. 1.3. Структурна формула пентаеритриту

Газоутворювачі – це органічні сполуки, які здатні при термічній деструкції виділяти значну кількість негорючих газів (аміаку, оксиду азоту, діоксиду вуглецю, водяної пари, хлориду водню, тощо) та спінювати багатий вуглецем розплав полімеру-плівкоутворювача, утворюючи товстий ізолюючий шар. Температура розкладання газоутворювача повинна потрапляти у певні межі, що залежать як від природи плівкоутворювача, так і від характеру складових інтумесцентної системи та визначається, як правило, експериментально.

Важливим є підбір оптимально кількості газоутворювача та його виду, оскільки від цього залежить швидкість газоутворення, а, отже, і якість спіненої маси – при занадто низькій швидкості висота спіненого шару буде недостатньою, щоб забезпечити скільки-небудь значимий теплоізоляційний ефект. Навпаки, при надмірній швидкості газоутворення утворюється спучений шар з великими діаметрами бульбашок або й, взагалі, утворюється, так званий, «міхур», які мають недостатні теплоізолюючі властивості для надійного захисту будівельних конструкцій від впливу температури. Найбільш широко вживані газоутворювачі наведено у табл. 1.3.

У багатьох рецептурах застосовують два газоутворювача з дещо різними температурами розкладання для збільшення тривалості виділення газу та більшої висоти піни [29]. Низькотемпературний піноутворювач, як правило, являє собою амід або амін, наприклад, диціандіамід, карбамід, гліцин, меламін або гуанідин, тоді як піноутворювачем з більш високою температурою розкладання зазвичай є хлорований парафін. Для ефективності розплав, що утворюється під час дегідратації поліолу, повинен спінюватися шляхом виділення негорючих газів. Газоутворювачі повинні розкладатися при належних температурах і виділяти велику кількість газоподібних матеріалів. Спучення повинно відбуватися після утворення розплаву і до моменту гелеутворення. У цьому випадку утворюється міцний вуглецевий каркас.

Найпоширенішим газоутворювачем у рецептурах реактивних вогнезахисних складів є меламін рис. 1.4.

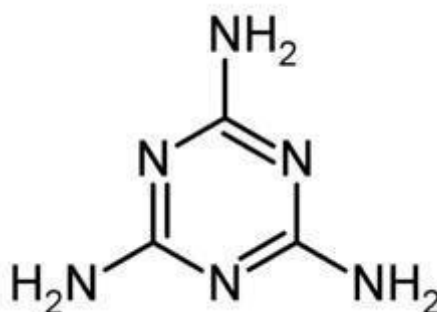


Рис. 1.4. Структурна формула меламіну

Аналіз літературних джерел [18, 22, 24, 25, 27], показує, що проводяться систематичні дослідження з вивчення процесу спучування, що відбувається при нагріванні інтумесцентних систем (ІС), що містять суміші коксоутворювачів, газоутворювачів з поліфосфатом амонію. Результати цих досліджень показують, що хімічна структура складових ІС сильно впливає на вихід сполук вуглецю, які у результаті утворюють вуглецевий каркас теплоізолюючого шару. Оскільки хімічні реакції відбуваються при нагріванні їх у суміші з поліфосфатом амонію, це може змінювати вихід вуглецевого залишку. У роботі [25] показано, що структура спученого коксового залишку залежить від хімічної структури карбонізуючого агента та від того, чи утворюється коксовий шар при термічному розкладанні поліфосфату амонію та інших наповнювачів, що утворюють інтумесцентну систему, окремо або в полімерній матриці.

На процес утворення міцного карбонізованого каркасу в інтумесцентних системах також великий вплив мають й інші складові, зокрема неорганічні наповнювачі та добавки. Наявність додаткового наповнювача може змінити хід протікання хімічних реакцій (реакційну здатність компонентів системи), на теплофізичні фізичні властивості спученого карбонізованого шару (кратність спучення, міцність каркасу та його

теплопровідність) та термостійкість зугленого (карбонізованого) шару під впливом температури джерела тепла. У сукупності це призводить до підвищення ефективності вогнезахисту [25].

Тому, при розробці нових вогнезахисних складів, необхідно враховувати їх вплив на кратність спучення та характеристики спіненого коксового шару. Однією із функцій добавок та наповнювачів у вогнезахисних покриттях, зокрема, є полегшення утворення зародків коксоутворення у парогазовій та конденсованій фазах. Очевидно, що отримання якісного однорідного шару пінококсу пов'язане із збільшенням питомої поверхні часток дисперсної фази, тобто їх дисперсністю, та рівномірним розподілом компонентів в об'ємі розплаву. Крім того, оксиди деяких металів за підвищених температур здатні взаємодіяти із продуктами термічного розкладання поліфосфату амонію та суттєво підвищувати вихід коксового залишку [18].

Підвищення вогнезахисної ефективності реактивних вогнезахисних покриттів досягають уведенням до складу композицій силіцій- та металовмісних сполук, оксидів та гідроксидів металів, зокрема оксидів металів перехідної валентності [36], карбонатів, силікатів металів, комплексних сполук. Вказані речовини можуть виконувати роль каталізаторів коксоутворення, слугувати синергістами сповільнювачів горіння, змінювати закономірності протікання процесів горіння у підготовчій зоні полум'я та бути джерелом газоутворення при термічному розкладанні [22, 37].

Згідно [26] певні лужні компоненти досить суттєво зменшують висоту спіненого коксового шару. Також відмічено, що діоксид титану у більшості інтумесцентних систем інертний і може бути використаний у якості пігменту. Крім того, як добавки у вогнезахисних складах можуть використовуватися оксид цинку, гіпс, барит, бланфікс, бентоніт, модифіковані монтморилонітові глини, вермикуліт, перліт, графіт, сполуки силіцію, різноманітні волокна. У якості сповільнювачів горіння ІВП можуть містити оксид стибію і його

суміші із SiO_2 , сполуки бору, цинку та ін.

Дослідженню впливу добавок на вогнезахисну ефективність «традиційних» інтумесцентних систем на основі поліфосфату амонію, пентаеритриту та меламіну присвячено ряд сучасних робіт [37, 38]. У результаті цих досліджень встановлено, що зниження кратності спучення вказаних систем при додаванні оксидів і гідроксидів металів є загальною тенденцією, що свідчить про їх участь в процесі інтумесценції. При цьому інтенсивність спучення для систем з домішками оксидів знижується в ряду: $\text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{CuO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CaO}$, а з домішками гідроксидів в ряду – $\text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Ca}(\text{OH})_2$. Гідроксиди металів ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) знижують спучення меншою мірою, ніж їх оксидні аналоги (Al_2O_3 , MgO , CaO). Позитивний вплив домішок цих антипіренів в композицію ПФА/ПЕ/МА проявляється у підвищенні маси коксового залишку в інтервалі температур 250 – 600°C. Найбільш ефективним серед оксидів металів, як випливає із результатів цих досліджень, є діоксид титану. Введення в інтумесцентну систему ПФА/ПЕ/МА монтморилоніту (ММТ), модифікованого четвертинними амонієвими солями, згідно з результатами досліджень [39, 40] також є ефективним.

Широковживаною добавкою, що покращує вогнезахисні характеристики інтумесцентних покриттів є графіт та його різновиди – фулерени, інтеркальований або терморозширюваний графіт [27, 41, 42].

Терморозширюваний графіт (ТГ), є похідним від інтеркальованих сполук графіту (ІГ), який отримують або шляхом окисненням хімічним реагентом, або електрохімічним способом в інтеркалюючій кислоті (H_2SO_4 , HNO_3 тощо) (рис. 1.5) [27]. Він є привабливим до використання у складі вогнезахисних інтумесцентних покриттів завдяки його властивості значно збільшувати свій об'єм під час нагрівання – коефіцієнт розширення більше 200 мл/г [25].

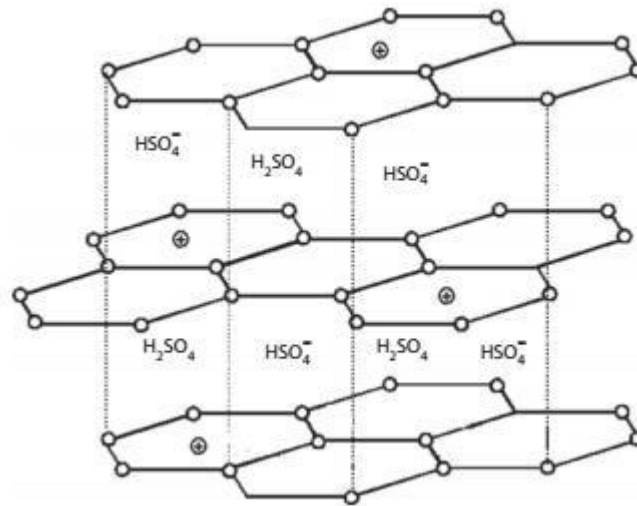


Рис. 1.5. Будова кристалічної решітки інтеркальованого H_2SO_4 графіту

Температура при якій графіт починає розширюватися, змінюється залежно від використовуваної для інтеркаляції кислоти. Під впливом тепла відбувається відшарування графіту, тобто його розширення. Відшарування відбувається вздовж осі кристалічної структури. При цьому об'єм графіту збільшується приблизно в сто разів.

Терморозширюваний графіт можна комбінувати з іншими антипіренними добавками, такими як, дигідроксид магнію, поліфосфат амонію, борат цинку, червоний фосфор та гідроксид алюмінію [25, 27, 43].

Використання нанорозмірних полімінеральних добавок, силікатів, зокрема діоксиду кремнію (SiO_2), у рецептуру інтумесцентних складів та їх вплив на вогнезахисні властивості покриттів, останніми роками викликають неабияку зацікавленість науковців [44-47]. Результати досліджень [44] дозволяють стверджувати про ефективність використання дрібнодисперсного діоксиду кремнію (SiO_2) у вогнезахисних складах. Вогнезахисний синергетичний ефект діоксиду кремнію в інтумесцентних системах пояснюється утворенням компактного обугленого шару, який запобігає розтріскуванню спученого коксового шару. При цьому надмірне введення цієї добавки не бажане, оскільки може обмежити утворення зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ в карбонізованому залишку та призводити до зменшення кратності

спучення композиції.

Отже, отримання ефективних вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу пов'язане із ретельним підбором компонентів композиції: плівкоутворювача (в'язучого), донор-кислоти, карбонізуючого агенту та газоутворювача. Технологічні та експлуатаційні властивості покриття будуть залежати, в першу чергу від плівкоутворювача. Регулювання вогнезахисних та експлуатаційних характеристик можливе при введенні до складу композицій наповнювачів та добавок. Найбільш ефективними добавками є діоксид титану (TiO_2), дрібнодисперсного діоксиду кремнію (SiO_2) та терморозширюваний графіт (ТГ).

1.3. Механізми вогнезахисної дії інтумесцентних покриттів.

Вогнезахисний ефект інтумесцентних покриттів пов'язаний з двома основними факторами – хімічним та фізичним [48]. Хімічний фактор пов'язаний із поглинанням енергії полум'я за рахунок ендотермічних хімічних реакцій та фазових перетворень з наступним утворенням теплоізолюючого фізичного бар'єру у вигляді спіненого коксового шару [48]. Фізичний фактор полягає у тому, що утворений коксовий шар діє як бар'єр, уповільнюючи тепло- і масообмін між газом і конденсованою фазою, тим самим захищаючи поверхню металу від дії тепла [25]. При цьому кратність спучення ІВП досягає значень 20-80.

Спрощено механізм утворення коксового шару представляють як сукупність послідовних і паралельних процесів [25, 26]: виділення неорганічної кислоти за температур, що залежать від природи джерела кислоти та інших компонентів покриття, етерифікація кислотою коксоутворювачів (плавлення композиції під час етерифікації або безпосередньо перед нею), розкладання складних естерів шляхом зневоднення та формування вуглецево-неорганічного залишку, спінювання в'язкої карбонізованої маси газоподібними продуктами деструкції,

гелеутворення та твердіння спіненого коксового шару за рахунок взаємодії з продуктами розкладання кислоти.

Процес спучення автори [7, 46, 49] розділяють на кілька етапів (рис. 1.6):



Рис. 1.6. Етапи спучення інтумесцентного вогнезахисного покриття

1 етап. Термічне розкладання (зона плавлення) – під впливом полум'я покриття досягає критичної температури, відбувається термічне розкладання неорганічної кислоти, плівка починає плавитися і перетворюється у в'язку рідину.

2 етап. Спучення (реакційна зона) – на цій стадії активується газоутворювач, починається його розкладання та виділення у в'язку масу газоподібних продуктів термічної деструкції. Оскільки реакція ендотермічна, то частина енергії витрачається на протікання цієї реакції, охолоджуючи реакційну зону. Частина газів, які утворилися під час розкладання, затримується у покритті, змушуючи розплавлену матрицю спучуватися та збільшувати товщину покриття до 100 разів від початкової товщини. При цьому утворюються пористі структури (бульбашки) з низькою щільністю та низькою теплопровідністю, які діють як тепловий бар'єр, що перешкоджає прогріванню структури всередину. Процес спучення триває до моменту, коли не вичерпається газоутворювач або вуглецева матриця не стане досить в'язкою, щоб продовжувати утримувати газові бульбашки.

3 етап. Утворення вуглецевого каркасу (зона коксування) – при підвищенні температури пористі утворення тверднуть і виділяють залишкові леткі сполуки з утворенням вуглецевого каркасу. На цій стадії структура каркасу містить велику кількість карбону і, зазвичай, характеризується чорно-сірим кольором поверхні.

4 етап. Структурні зміни у вуглецевому каркасі (зона деградації вуглецевого каркасу) – вуглецевий каркас окислюється з виділенням CO_2 . Ця стадія характеризується руйнуванням чорної та компактної структури вуглецевого каркасу з утворенням крихкої пилоподібної піни білого кольору.

Слід відмітити, що кожна складова інтумесцентної системи може по різному впливати на процеси утворення вуглецевого каркасу. Характер та узгодженість протікання реакцій та фізичних процесів є важливими, оскільки вони повинні відбуватися у певній послідовності та за визначених температур.

Температурні межі, за яких відбувається вказані етапи різняться у залежності від складу інтумесцентного вогнезахисного покриття. Умовне значення температурних меж для окремих етапів [7]:

1 етап. Термічне розкладання (зона плавлення) – $90-310^\circ\text{C}$;

2 етап. Спучення (реакційна зона) – $180-470^\circ\text{C}$.

3 етап. Утворення вуглецевого каркасу (зона коксування) – $220-690^\circ\text{C}$.

4 етап. Структурні зміни у вуглецевому каркасі (зона деградації вуглецевого каркасу) – $410-820^\circ\text{C}$.

Таким чином, встановлено, що вогнезахисний ефект інтумесцентних покриттів пов'язаний із фізичним та хімічним факторами, які визначаються характером протікання реакцій та фазових перетворень з наступним утворенням теплоізолюючого фізичного бар'єру у вигляді спіненого коксового шару та залежать від компонентів вогнезахисного покриття.

1.4. Сучасний стан розробок інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів

Як уже було зазначено вище у попередніх розділах, на технологічні та експлуатаційні властивості інтумесцентних вогнезахисних покриттів великий вплив має плівкоутворювач. Тому, важливим моментом при розробці вогнезахисних складів є вибір плівкоутворювача – полімерного в'язучого. У якості плівкоутворювачів [28, 32] традиційно використовують акрилові дисперсії та кополімери, дисперсії на основі полівінілацетату та його кополімерів, силікосанові каучуки, фенол-формальдегідні та епоксидні смоли. Переваги та недоліки вогнезахисних покриттів, у першу чергу, визначаються природою полімерного в'язучого.

Так у плівкоутворювачів на водній основі очевидними перевагами є їх екологічність. У роботі [30] наведено один із способів попередньої оцінки ефективності ІВП на водній основі, здійснено порівняння таких характеристик вогнезахисного покриття як втрата маси, коефіцієнт спучення, теплоізолювальна ефективність для полівінілацетатних, акрилових та стирол-акрилових водних дисперсій з фіксованим вмістом компонентів інтумесцентної системи (пентаеритриту, оксиду титану (IV) TiO_2 , поліфосфату амонію, меламіну). Результати досліджень свідчать про ефективність використання у якості вогнезахисних покриттів складів на основі полівінілацетатної дисперсії марки ДФ 51/10С, яка забезпечує кратність спучення до 84,6. Однак, ІВП на водній основі чутливі до кліматичних факторів під час нанесення і в період експлуатації, можуть викликати корозію металів при нанесенні на непідготовлену поверхню та схильні до вимивання компонентів системи, тому втрачають свої вогнезахисні властивості з часом [23].

Перевагами вогнезахисних покриттів на основі плівкоутворювачів на органічних розчинниках є можливість їх нанесення за низьких температур,

краща атмосферо- та водостійкості. Основним загальним недоліком вогнезахисних складів на основі поліфосфату амонію, пентаеритриту, меламіну та органічного плівкоутворювача є токсичність продуктів їхнього термічного розкладання за рахунок присутності галогеновмісних компонентів (зокрема хлорпарафінів) [28].

Окремо слід виділити вогнезахисні склади на основі епоксидних олігомерів. Якщо порівнювати інтумесцентні вогнезахисні покриття на основі епоксидних смол з іншими плівкоутворювачами, то можна стверджувати, що дані ІВП мають покращенні експлуатаційні властивості – високі міцнісні показники, хімічну та атмосферну стійкості, адгезію до багатьох матеріалів [50].

Епоксидні смоли – органічні сполуки, що містять у своїй будові дві або більше епоксидних (етиленоксидних, гліциділових) груп. Епоксидні смоли мають молекулярні маси 30000 та більше. Для отримання сітчастих зшитих макромолекул з великою макромолекулярною масою ці речовини повинні бути затверднені. Основними затвердниками епоксидних смол є поліаміни, тіоколи, ізоціанати, ангідриди, кислотні та карбоксифункціональні поліестери, поліфеноли, аміносмоли, фенольні смоли, каталітично затверджувані сполуки [50]. Перевагами використання композицій на основі епоксидних смол у якості ІВП є можливість регулювання у широких межах властивостей покриття завдяки підбору відповідного олігомеру та затвердника, а також його модифікування наповнювачами та добавками різної природи [51].

Разом з тим, не модифіковані епоксиолімери горючі – кисневий індекс (KI) становить 19,3-19,8 % [52, 53]. Отримання ІВП на їх основі можливе при модифікації епоксиолімерів антипіренами, у тому числі й галогеновмісними, мінеральними наповнювачами. Використання галогеновмісних антипіренів є ефективним та економічним способом зниження горючості епоксиолімерів. Кисневий індекс модифікованих галогеновмісними антипіренами

епоксиолімерів може досягати 29-34 % [54, 55]. Механізм дії галогеновмісних антипіренів пов'язаний з інгібуванням активних радикалів H^* та OH^* , що утворюються при термічному розкладанні полімеру, атомами галогенів [56]. Однак, галогеновмісні антипірени підвищують димоутворювальну здатність і токсичність продуктів горіння, погіршують технологічні та експлуатаційні властивості композиційних матеріалів на основі епоксидних смол [57]. Вплив хімічної природи та вмісту фосфатних наповнювачів та бромовмісних антипіренів на термостійкість, горючість та димоутворювальну здатність представлено у роботі [58], показано, що з точки зору горючості більш ефективними є бромовмісні антипірени. Однак, останнім часом, як у країнах ЄС, так і в Україні існують певні обмеження щодо використання галогеновмісних матеріалів, спрямованих на забезпечення безпеки людей та охорони навколишнього середовища. Тому використання галогеновмісних антипіренів для отримання ІВП на основі епоксидних матеріалів є не бажаним.

На відміну від галогенів, на думку авторів [59, 60], більш перспективним з метою розробки інтумесцентних вогнезахисних складів на базі епоксидних олігомерів є використання фосфоровмісних антипіренів.

В результаті аналізу наукової літератури встановлено, що вогнезахисні епоксиполімери (негалогеновмісні) отримують уведенням до їх складу фосфатів, пентаеритриту, меламіну, гідроксидів лужноземельних металів, графіту [23, 24, 28, 29, 53, 61-66].

У роботі [64] наводяться результати експериментальних досліджень вогнезахисних покриттів для деревини на основі епоксиамінних композицій. Вогнезахисні покриття отримували модифікацією композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 затвердненого моноціанетилдиетилентриаміном марки УП-0633М. Регулювання горючості та експлуатаційних властивостей здійснювали за допомогою карбаміду, карбамідо-формальдегідної смоли та амофосу з різним співвідношенням

добавок та їх поєднанням. Ефективність вогнезахисту оцінювалася методом «вогневої труби». За результатами досліджень встановлено, що ефективним антипіреном є амофос, що забезпечує віднесення композицій наповнених амофосом у кількості 15-30 мас.ч. до групи негорючих матеріалів при втраті маси зразка менше 0,8 % . При цьому горіння зразків не відбувається.

У роботі [61] проводилися дослідження для встановлення можливості використання таніну як карбонізуючого агенту в інтумесцентних вогнезахисних покриттях на основі новолачної смоли DEN 431, затвердненої диетилтолуендіаміном (diethyltoluenediamine – DETDA) зі співвідношення смоли до затвердника як 2:1. Інтумесцентна система, що забезпечувала спучення, складалася з фосфорорганічного антипірену 9,10-дигідро-9-окси-10-фосфафенантрен-10-оксид (9,10-dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthrene-10-oxide – DORO), триетаноламіну, борної кислоти, меламіну та таніну чорної акації у якості джерела вуглецю. Досліджувані покриття випробовували пальником, який забезпечував температуру полум'я 1150°C. Покриття наносили на сталеву пластину, а тепловий захист оцінювали шляхом впливу полум'я на зразок протягом 30 хв. Результатами досліджень встановлено, що використання меламіну та фосфорорганічної сполуки як піноутворювачів модифікує 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 зі сталеною пластиною без покриття.

Дослідження Suzanne Laik зі співавторами [67] присвячені дослідженню двох різних епоксидних систем: перша – на базі тетрагліцидилового (діамінодифеніл) метані (TGDDM), що являє собою ароматичний тетрафункціональний епоксидний форполімер з еквівалентною масою епоксидної смоли від 117 до 134 г/екв., та 4,4'метиленбісу (2,6-диетиланіліну) (MDEA) у якості затвердника; друга – на базі

двокомпонентної комерційної композиції MVR444 (Cytek, Великобританія). Для модифікації композицій використовували трисиланофеніл поліедрального олігомерного силсесквіоксану (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.

В роботі [68] для підвищення вогнезахисної ефективності епоксидних композицій, наповнених фосфоровмісним наповнювачем, додатково вводили коінтеркальований графіт, який отримали у присутності окиснювачів – персульфату калію (SP-пск) та біхромату калія (SP-бхк). У результаті досліджень вогнезахисної ефективності вказаних епоксиолімерів у режимі стандартної пожежі встановлено, що дане покриття товщиною 1-2 мм, нанесене на металеву пластину, дозволяє забезпечити межу вогнестійкості за втратою несучої здатності (R) до 45 хв.

В роботі [69] проведений аналіз результатів дослідження термічної та термоокиснювальної деструкції азотовмісних епоксиолімерів із додаванням (10 м.ч.) металовмісних добавок. Визначено основні параметри деструкції наповнених епоксиолімерів, 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.

Дослідження закономірностей термоокиснювальної деструкції та механізмів перебігу процесів коксоутворення інтумесцентних систем на основі епоксиолімерів представлені також у низці вітчизняних [70, 71] та закордонних джерел [72-74]. Однак, питанням, які стосуються процесів утворення коксового шару в епоксиамінних вогнезахисних композиціях уваги

приділено менше. Тому виникає необхідність у проведенні таких досліджень.

Слід зазначити, що кожна складова інтумесцентної системи може по різному впливати на процеси термоокиснювальної деструкції, що обумовлює вимоги до їх вибору. Так, плівкоутворювач, що виконує роль в'язучого, окрім основних своїх функцій, повинен розкладатися чи переходити у в'язкотекучий стан за таких же температур, при яких відбувається деструкція пінококсоутворюючих сполук. Введення до складу вогнезахисних покриттів добавок може змінювати як характер перебігу хімічних реакцій, так і реологічні властивості системи, що дозволяє у певних межах регулювати температуру переходу її до пластичного стану (температуру склування). Зміна температури склування залежить від фізичних, фізико-хімічних, хімічних взаємодій на межі розподілу фаз «полімер-наповнювач». У роботі [75] показано вплив металовмісних добавок на структуру наповненого полімеру за величиною модуля пружності у вискоеластичному стані, а також за концентрацією вузлів хімічної сітки або оберненої до неї величини молекулярної маси міжвузлового фрагменту (M_c), яку визначають за результатами термомеханічних досліджень.

Механізм перетворення вогнезахисних епоксидних композицій пов'язаний з їх схильністю до дегідратації під впливом температури полум'я унаслідок відриву атома водню від ароматичнонь та аліфатичнонь ланок ланцюга, з подальшою конденсацією вуглецевих залишків і утворенням квазіграфітової структури [76]. В роботі [76] наведено результати досліджень впливу модифікуючих добавок (трихлоретилфосфату (ТХЕФ), трикрезилфосфату (ТКФ) і поліфосфатів амонію (АРР-2)) на фізико-механічні властивості і на процеси піролізу та горіння епоксидного полімеру, що призводять до підвищеного виходу коксу. Досліджено температурний інтервал деструкції, початкову температуру піролізу, кисневий індекс, вихід карбонізованих структур та ін., але не приділено уваги показнику кратності спучення.

В роботі [77] наведено результати досліджень впливу різних концентрацій вогнезахисних реактивів (4 и 8 мас.%) на величину кисневого індексу, термічну стабільність і займистість епоксидної смоли. У якості вогнезахисних реактивів використовували фосфо-азотовмісні сполуки, активні в конденсованій фазі, газоутворювачі активні в конденсованій фазі, а також відомі як промотори вугілля органофосфати, активні переважно в конденсованій фазі. Встановлено, що вогнезахисні реактиви зменшують займистість композитів до 50%, не впливаючи на їх механічні властивості. Однак, не приділено уваги показнику кратності спучення.

Використання антипіренів та мінеральних наповнювачів дозволяє отримувати негорючі композиції з кисневим індексом 29-33 % [78]. Схильність вогнестійких епоксиполімерів до карбонізації дозволяє їх використовувати для вогнезахисту деревини [79-80] та металевих будівельних конструкцій [81], конструкцій нафтових платформ, що працюють в умовах впливу агресивних середовищ [82].

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 [63-65] 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. Для зниження горючості епоксиполімерів авторами [66] запропоновано використання сполук силіцію як шляхом введення у структуру епоксиполімерів атомів силіцію, так і наповненням інертними антипіренами на основі силіцію. У роботі [83] для модифікації епоксидних композиційних матеріалів авторами використовувався інертний кварцит та динас із високим вмістом SiO_2 . Горючість полімерів була оцінена за показником кисневого індексу.

З літературних джерел [84, 85] відомо, що інтумесцентні системи для

вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів зазвичай складаються із поліфосфату амонію чи амофосу у якості кислотного агента [61, 63, 84, 85] та широкого спектру наповнювачів як інертних (оксид кремнію) [68], базальтова луска [65], сполук металів [62, 81] так і таких, що інтенсифікують газоутворення (десятиводний тетраборат натрію (бура), гідроксид алюмінію) [61, 84] та є додатковим джерелом вуглецю [24, 61]. Для отримання інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиолімерів також використовують традиційні інтумесцентні системи, що містять поліфосфат амонію, пентаеритрит, меламін [86-88].

Проведений аналіз свідчить, що на особливу увагу заслуговують вогнезахисні фосфоразотовмісні епоксиолімери. Можливість застосування модифікованих негорючих епоксиолімерів у якості вогнезахисних покриттів для будівельних конструкцій викликає зацікавленість у вивченні такої характеристики ІВП, як кратність спучення.

1.5. Висновки до розділу 1

У розділі аналіз сучасних світових досягнень у сфері розробки та застосування вогнезахисних інтумесцентних покриттів для металевих конструкцій. Проведено огляд методів забезпечення нормативної межі вогнестійкості будівельних конструкцій. Встановлено, що найперспективнішим способом забезпечення нормативної межі вогнестійкості металу, який не обтяжує будівельні конструкції та може застосовуватися для конструкцій складної конфігурації, є вогнезахист за допомогою реактивних (інтумесцентних) покриттів, що дозволяє забезпечити межу вогнестійкості за втратою несучої здатності (R) до 120 хвилин.

Досліджено світові тенденції з розробки ефективних вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу. Визначено основні напрямки модифікації вогнезахисних покриттів та запропоновано способи для досягнення цього.

Встановлено, що ефективність реактивних вогнезахисних покриттів залежить від ретельного підбору компонентів композиції: плівкоутворювача (в'язучого), донор-кислоти, карбонізуючого агенту та газоутворювача. Технологічні та експлуатаційні властивості вогнезахисних покриттів визначаються, в основному, природою плівкоутворювача. Перспективним є використання акрилових, полівінілацетатних, стирольних дисперсій та їхніх сумішей, а також епоксидних та кремнійорганічних смол. Регулювання вогнезахисних та експлуатаційних характеристик можливе при додатковому введенні до складу композицій наповнювачів та добавок.

Встановлено, що вогнезахисний ефект інтумесцентних покриттів пов'язаний із фізичним та хімічним факторами, які визначаються характером протікання реакцій та фазових перетворень з наступним утворенням теплоізолюючого фізичного бар'єру у вигляді спіненого коксового шару та залежать від компонентів вогнезахисного покриття.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Матеріали досліджень

Як уже зазначалося у попередньому розділі, інтумесцентні вогнезахисні покриття є багатокомпонентними системами, основними компонентами яких є [23, 24] плівкоутворювач, каталізатор (джерело неорганічної кислоти), коксоутворювач та газоутворювач. На експлуатаційні та технологічні властивості вогнезахисних покриттів значний вплив має природа полімерного в'язучого (плівкоутворювача).

На першому етапі для дослідження залежностей експлуатаційних характеристик ІВП від природи плівкоутворювача, у якості об'єктів дослідження використовували склади на основі полівінілацетатної (Д51С), стирол-акрилової (Tritex SA50) та полімер-акрилової (Tritex PA50) дисперсій, а також композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ 2093-92) затверднені поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-214-00203312-2002).

Структурні формули епоксидного олігомеру та затвердника наведено на рис. 2.1 та 2.2.

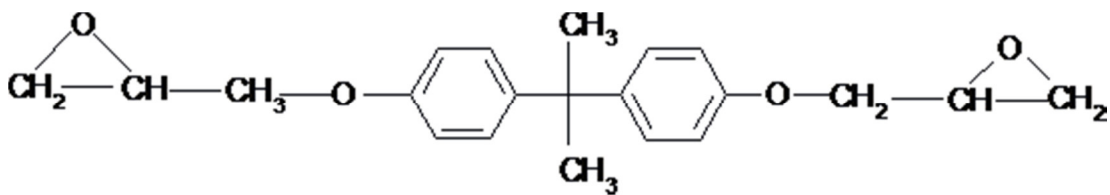


Рис. 2.1. Структурна формула епоксидного олігомеру ЕД-20

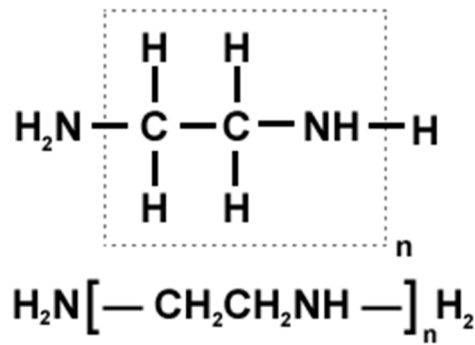


Рис. 2.2. Структурна формула затвердника поліетиленполіаміну (ПЕПА)

Основні характеристики дисперсій наведено у таблиці 2.1, епоксидного олігомеру ЕД-20 та затвердника – у таблиці 2.2.

Таблиця 2.1

Основні характеристики дисперсій, що використовувалися для досліджень

Показник	Дисперсія		
	Tritex SA50	Tritex PA50	Д51С
1.	2.	3.	4.
Зовнішній вигляд	Біла емульсія	Біла емульсія	В'язка рідина білого або злегка жовтуватого кольору
Масова доля сухого залишку, %, не менше	50 ± 2	50 ± 2	51
В'язкість за Брукфільдом, Па·с	1,0 – 3,0	0,8 – 3,0	1,0 – 3,0
Щільність, кг/м ³	1040 ± 50	1040 ± 50	1100 ± 50
рН	7 – 9	7 – 9	4,7 – 6,0
Розмір часток, мкм	0,05 – 0,12	0,05 – 0,12	1-3
Мінімальна температура плівкоутворення (МТП), °С	18 ± 2	16 ± 2	5

Продовження таблиці 2.1

1.	2.	3.	4.
Зовнішній вигляд плівки	Глянцевий, прозорий та не липкий	Світлий, глянцевий та прозорий	Гладка, прозора (допускається незначна каламутність)
Вільний мономер, %	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\leq 0,48$

Таблиця 2.2

Основні характеристики епоксидного олігомеру та затвердника, що використовувалися для досліджень

Характеристики	Назва	
	ЕД-20	Поліетиленполіамін
1.	2.	3.
Зовнішній вигляд	В'язка, прозора світло-жовта рідина без видимих механічних включень і слідів води	Рідина від світло-жовтого до темно-бурого кольору без механічних включень, з різким запахом аміаку.
Середня молекулярна маса, г/моль	390-430	—
Масова частка епоксидних груп, %	20,0-21,6	—
Масова частка летких речовин, %, не більше	0,2	—
Масова частка гідроксильних груп, %, не більше	1,6	—
Масова частка неорганічного хлору, %, не більша	0,001	—
Масова частка легко омилюваного хлору, %, не більше	0,1	—

Продовження таблиці 2.2

1.	2.	3.
Масова частка загального азоту, %	–	30
Динамічна в'язкість за температури 298 К, Па·с	16,0-19,0	0,9
Густина за температури 298 К, кг/м ³	1300	950 – 1010
Масова частка азоту, що титрується кислотою, %	–	19,5...22,0
Масова частка мінеральних домішок, %	–	0,2
Масова частка теоретичних аміногруп, %	–	5...9
Затверджувальна здатність, год	–	1,5
Час желатинізації, не менше, год	14-19	–

Для регулювання властивостей розроблюваних вогнезахисних інтумесцентних складів використовували антипірени та наповнювачі різної природи – поліфосфат амонію (ПФА), меламін (МА), пентаеритрит (ПЕ), гідроксид алюмінію (Al(OH)₃), десятиводний тетраборат натрію (бура), діоксид титану (TiO₂), колоїдний діоксид кремнію (аеросил) та терморозширюваний графіт (ТГ).

Поліфосфат амонію (ammonium polyphosphate) – високомолекулярна неорганічна сіль, використовують в якості антипірену в лакофарбових матеріалах.

Хімічна формула: (NH₄PO₃)_n.

Структурна формула ПФА наведена на рис 1.2.

Характеристики використовуваного у роботі поліфосфату амонію Exolit AP 422 наведено у таблиці 2.3.

Характеристики поліфосфату амонію

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий порошок
Хімічний склад	$[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$ ($n > 1000$)
Масовий вміст фосфору, %	31,0-32,0
Масовий вміст вологи, %, не більше	0,25
Масовий вміст нітрогену, %	14,0-15,0
Густина (25 °C), г/см ³	1,9
Насипна густина, г/см ³	0,7
В'язкість (25 °C) 10 %-ої суспензії у воді, Па·с, не більше	0,1
pH (25 °C) 10% суспензії у воді	5,5-7,5
Розчинність у воді (25 °C), г/100 мл води, не більше	0,5
Кислотне число, мг КОН/г, не більше	1,0
Температура термічної деструкції, °C, не нижче	275
Середній розмір частинок, D50, мкм	17
Масовий вміст частинок з розміром менше 50 мкм, % не менше	95,0

Меламін (2, 4, 6-триаміно-1, 3, 5-триазін) призначений для отримання синтетичних смол та клеїв.

Хімічна формула: $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$.

Структурна формула меламіну наведена на рис 1.4.

В дослідженнях використовували меламін вищого сорту ОКП 24 7833 0120 01 у відповідності до ГОСТ 7579-76 «Меламин. Технические условия». Основні характеристики меламіну наведено у таблиці 2.4.

Характеристики меламіну

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий дрібнокристалічний порошок без сторонніх включень
Масовий вміст меламіну,%, не менше	99,8
Молярна маса, г/моль	126,12
Густина, (25 °С), г/см ³	1,573
Температура плавлення, °С	343
Масовий вміст нерозчинних у воді речовин	Відсутні
Масовий вміст води,%, не більше	0,1
Масовий вміст заліза,%, не більше	0,0005
рН 2% -ного водного розчину	7,5-8,5

Пентаеритрит технічний (2,2-диметилпропандіол) призначений для виготовлення лакофарбової продукції, поліграфічних фарб, мастил, нітрації.

Хімічна формула: $C_5H_{12}O_4$.

Структурна формула пентаеритриту наведена на рис 1.3.

Відносна молекулярна маса – 136,15.

Температура плавлення – 252 °С.

У дослідженнях використовували пентаеритрит марки А вищого сорту відповідно до ГОСТ 9286-89 «Пентаэритрит технический. Технические условия» ОКП 24 2241 0120. Основні характеристики пентаеритриту наведено у таблиці 2.5.

Характеристики пентаеритриту

Фізико-хімічні характеристики	Марка А вищій сорт
Зовнішній вигляд	Білий кристалічний порошок без сторонніх домішок, видимих неозброєним оком. Допускається сіро-блакитний або жовтуватий відтінок
Масовий вміст монопентаеритриту, %, не менше	97
Температура плавлення, °С, не нижче	255(250)
Масовий вміст води і летких речовин, %, не більше	0,2
Масовий вміст золи, %, не більше	0,006(0,01)
Масовий вміст сахаристих речовин в перерахунку на глюкозу, %, не більше	0,01
Кольори плаву по платиново-кобальтової шкалою, не більше	100
Масова частка гідроксильних груп, %, не менше	49,5(49,3)
pH водного розчину пентаеритриту з масовим вмістом 5%	5,7-7,0
Масовий вміст продукту, що проходить через сито з сіткою 01К, %, не більше	Не нормується

Діоксид титану. Хімічно інертний і нерозчинний у слабких кислотах, лугах та органічних розчинниках пігмент білого кольору.

Хімічна формула: TiO_2 .

Марка діоксиду титану, що використовували під час досліджень – R-2041 (рутильна модифікація), призначений для виробництва лакофарбових матеріалів.

Температура плавлення – 1640°C (з розкладанням).

Густина: 4,26 г/см³ (рутильна модифікація).

Розчинність: У воді – не розчиняється; не розчиняється в органічних розчинниках, в розбавлених мінеральних кислотах (окрім плавикової) та розбавлених розчинах лугів. Повільно розчиняється в концентрованій сірчаній кислоті, концентрованих розчинах лугів, насиченому розчині KHCO_3 .

Структурна формула пігментного діоксиду титану наведена на рис 2.3.

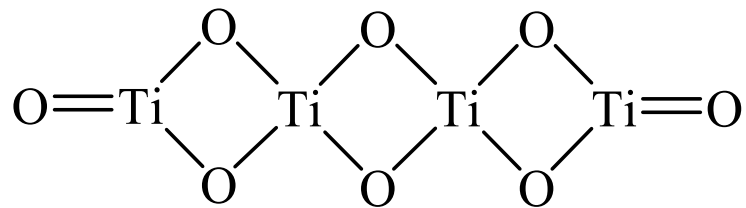


Рис. 2.3. Структурна формула пігментного діоксиду титану (рутильна модифікація)

Основні характеристики діоксиду титану марки R-2041 наведено у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

Характеристики діоксиду титану марки R-2041

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий порошок
Хімічний склад	діоксид титану, TiO_2 рутильної модифікації
Масовий вміст TiO_2 , %, не менше	94,0
Масовий вміст TiO_2 рутильної форми, %, не менше	97,0
Масовий вміст летких речовин, %, не більше	0,5
pH водної суспензії	6,5-8,0
Густина, г/см^3	4,26
Розмір первинних частинок, мкм, не більше	0,35
Світлостійкість	висока
Білизна, умовні од., не менш	97

Гідроксид алюмінію.

Хімічна формула: $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Структурна формула гідроксиду алюмінію наведена на рис 2.4.

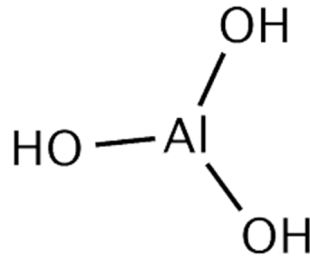


Рис. 2.4. Структурна формула гідроксиду алюмінію

В дослідженнях використовували гідроксиду алюмінію марки TS-303. Основні характеристики гідроксиду алюмінію марки TS-303 наведено у таблиці 2.7.

Таблиця 2.7

Характеристики гідроксиду алюмінію марки TS-303

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Порошок білого кольору або прозорий
Молярна маса, г/моль	78
Густина, г/см ³	2,42
Температура плавлення, °С	300
Масова частка води, %, не більше	0,3
Втрата маси при прожарюванні, %	33,0-34,5
Масова частка оксидів заліза, %, не більше	0,01
рН водної суспензії з масовою часткою 10 %, од., не більше	10
Середній розмір часток, мкм	3-5
Білизна, у.о., не менше	95

Аеросил (колоїдний діоксид кремнію).

Хімічна формула: SiO_2 .

Структурна формула діоксиду кремнію наведена на рис 2.5.

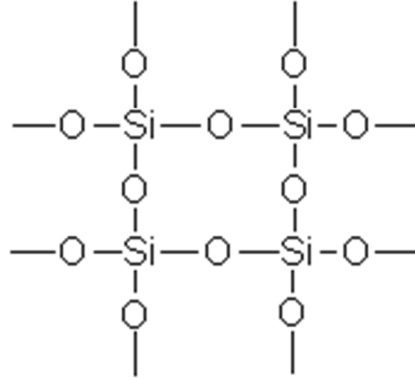


Рис. 2.5. Структурна формула діоксиду кремнію

В дослідженнях використовували аеросил марки А-300. Основні характеристики аеросилу марки А-300 наведено у таблиці 2.8.

Таблиця 2.8

Характеристики аеросилу марки А-300

Характеристики	Значення
1.	2.
Зовнішній вигляд: неуцільненого уцільненого	Пухкий блакитно-білий порошок Біла маса у вигляді пухких шматочків
Масовий вміст двоокису кремнію (SiO_2) в перерахунку на прожарену речовину,%, не менше	99,9
Масовий вміст оксиду заліза (Fe_2O_3),%, не більше	0,003
Масовий вміст оксиду алюмінію (Al_2O_3),%, не більше	0,05
Масовий вміст діоксиду титану (TiO_2),%, не більше	0,02
pH суспензії	3,6-4,3

Продовження таблиці 2.8

1.	2.
Масовий вміст вологи,%, не більше	1,5
Втрати маси при прожарюванні,%, не більше	2
Насипна щільність, г / л: неущільненого	40-60
ущільненого	110-140
Питома поверхня, м ² /г, за методом БЕТ	300±30
Масовий вміст великих часток, %, не більше	0,04

Графіт терморозширюваний.

Хімічна формула: С.

В дослідженнях використовували окислений терморозширюваний графіт марки GRAFT EG-350. Основні характеристики графіту марки GRAFT EG-350 наведено у таблиці 2.9.

Таблиця 2.9

Характеристики терморозширюваного графіту марки GRAFT EG-350

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Сріблясто-сірий пухкий порошок
Вміст вуглецю, %, не менше	98
Вміст сірки, %, не більше	0,05
Вміст золи, %, не більше	1
Вологість, %, не більше	1
Початкова температура розширення, °С	170
Ступінь розширення, мл/г	350
рН водної витяжки	6,7
Вміст летких речовин, %	11,3
Густина, г/см ³	2,09-2,23
Вміст часток розміром не більше 100 мкм, %, не менше	90

Десятиводний тетраборат натрію (бура).

Хімічна формула: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В дослідженнях використовували десятиводний тетраборат натрію марки А. Основні характеристики десятиводного тетраборату натрію марки А наведено у таблиці 2.10.

Таблиця 2.10

Характеристики десятиводного тетраборату натрію марки А

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий або прозорий дрібнокристалічний порошок
Масовий вміст десятиводного тетраборату натрію, %, не менше	99,5
Масовий вміст сульфатів, %, не більше	0,1
Масовий вміст карбонатів, %, не більше	0,1
Масовий вміст арсену, %, не більше	0,001
Масовий вміст залишку на ситі з розміром комірок	
більше 1,000 мм, %, не більше	1,0
менше 0,063 мм, %, не більше	4,0

Вогнезахисні покриття інтумесцентного типу є складними системами. Їх вогнезахисна ефективність та експлуатаційні характеристики будуть залежати від цілого ряду факторів, що визначаються шляхом проведення відповідних досліджень.

2.2. Методи дослідження

Розробка інтумесцентних вогнезахисних покриттів є складним завданням, оскільки введення як окремих компонентів, так і їх сукупності у

систему нерідко призводить до зміни технологічних чи експлуатаційних характеристик покриття. Тому розробка вогнезахисних покриттів супроводжується цілим комплексом експериментальних досліджень. Умовно методи досліджень, що використовувалися під час виконання роботи можна розділити на наступні групи:

- методи дослідження вогнезахисної ефективності;
- методи дослідження експлуатаційних властивостей;
- методи математичної обробки результатів досліджень.

2.2.1. Методи дослідження вогнезахисної ефективності

Одним із критеріїв ефективності вогнезахисних покриттів є кратність спучення. Для дослідження кратності спучення коксового шару під час термічного впливу проводилися випробування зразків з визначення лінійного коефіцієнту спучення K_L , що здійснювали на основі методики ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [89] та визначали втрату маси зразків після цих випробувань. Для достовірності даних, що отримувались у результаті експериментальних досліджень з визначення лінійного коефіцієнту спучення, випробування проводили на трьох зразках (проти двох, що визначено ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [89]).

Сутність методу визначення лінійного коефіцієнту спучення K_L полягає у визначенні співвідношення товщини покриття, нанесеного на сталеву пластину, розмірами $50 \times 50 \pm 1$ мм та товщиною $2,0 \pm 0,2$ мм, до та після температурного впливу. На відміну від ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010, дослідження проводили як за фіксованого значення температури 340°C , що визначено ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010, так і за температур 350°C , 400°C та $450^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

Для оцінки лінійного коефіцієнту K_L спучення використовувалося наступне співвідношення:

$$K_{\text{л}} = \frac{h_{c1} + h_{c2} + h_{c3} + h_{c4} + h_{c5}}{d_{\text{п}}} \quad (2.1)$$

де h_{c1}, \dots, h_{c5} – результати вимірювання товщини спученого покриття у відповідних точках, мм.

$d_{\text{п}}$ – товщина шару покриття до випробувань, визначена товщиноміром як середнє у п'яти точках для кожного зразка.

Підготовка зразків здійснювалась наступним чином: на сталеву підготовлену пластину наносили шар досліджуваного покриття з відповідним вмістом компонентів. Зразки висушували за температури $20 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 48 годин та за температури $70 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом трьох годин у відповідності з вимогами [89].

Підготовлені зразки витримували в печі протягом 20 хв, після чого їх встановлювали на негорючу поверхню для охолодження ще на 30 хв.

Вимірювання товщини нанесеного шару покриття здійснювали за допомогою товщиноміра Profiline TG-3210. Вимірювання товщини спученого шару після температурного впливу здійснювали за допомогою глибиноміра штангенциркуля Dnipro-M НР-15 у п'яти точках для кожного зразка, що розташовані: перша – в геометричному центрі зразка, а ще чотири – рівновіддалені від центральної точки по діагоналі, на відстані що дорівнює 0,25 довжини цієї діагоналі.

Похибка вимірювання при визначенні товщини покриття товщиноміром Profiline TG-3210 становила ± 2 мкм. При вимірювання товщини спученого коксового шару штангенциркулем Dnipro-M НР-15 похибка вимірювання становила ± 2 мкм.

Дослідження проводили в муфельній печі СНО30/1100И4ПР (рис. 2.6, а).



а.



б.

Рис. 2.6. Обладнання, що використовували для визначення лінійного коефіцієнту спучення K_L та втрати маси зразків Δm : а – муфельна піч СНО30/1100И4ПР; б – ваги REDWAG PS 4500.R2.M

Втрати маси зразків Δm (%) визначали за співвідношенням:

$$\Delta m = \left(1 - \frac{m_b + m_{pl}}{m_n + m_{пл}} \right) \cdot 100 \quad (2.2)$$

де m_b – маса пластини з покриттям після випробування, г

m_n – маса пластини з покриттям після сушки, г

$m_{пл}$ – маса пластини, г.

Визначення маси здійснювали з точністю до 0,01 г за допомогою вагів REDWAG PS 4500.R2.M (рис. 2.6, б).

Випробування K_L та Δm проводили на трьох зразках для кожного досліду та брали середнє арифметичне значення.

Вогнезахисна ефективність покриттів для протипожежного захисту металевих конструкцій також визначається часом від початку температурного впливу до моменту досягнення конструкції критичної температури. Критична температура для конструкцій з різних сталей в середньому складає 470 –

550°C, з алюмінієвих сплавів – 165–225°C для стандартного зразка конструкції з вогнезахисним матеріалом [90]. Згідно методу визначення вогнезахисної здатності вогнезахисних покривів для будівельних конструкцій з металу ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [89] критичною вважається температура, що перевищує початкове її значення на 480°C.

Для порівняльної оцінки вогнезахисної ефективності досліджуваних вогнезахисних покриттів використовували метод [89, 91, 92].

Суть методу полягає у визначенні часу прогрівання до критичної температури (500°C) зразка металеві пластина розміром 120×120×3 мм, що захищена досліджуваним вогнезахисним покриттям. Нагрівання пластина здійснюються у випробувальній печі, що оснащена електричними нагрівачами. Схема випробувальної печі наведена на рис. 2.7, а.

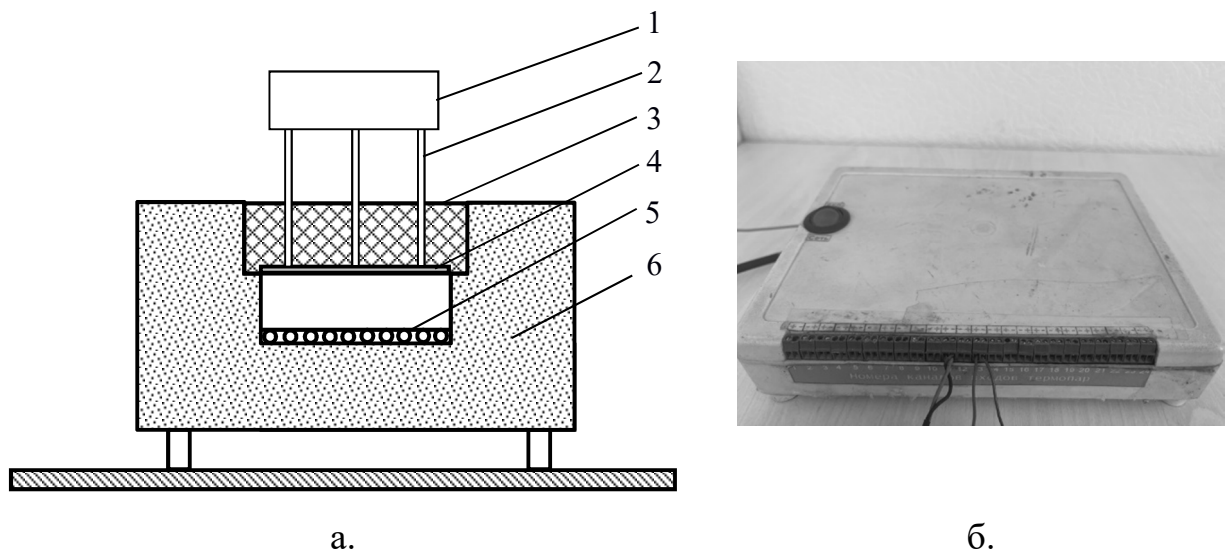


Рис. 2.7. Обладнання, що використовували для порівняльної оцінки вогнезахисної ефективності вогнезахисних покриттів: а – схема випробувальної печі: 1 – прилад для фіксації температури, 2 – термопари, 3 – блок утримувача зразка, 4 – дослідний зразок (пластина із нанесеним вогнезахисним покриттям), 5 – нагрівальний елемент, 6 – теплоізоляція; б – прилад фіксації температури

Зняття значень температури здійснювали за допомогою термопар типу L та двадцятичотирьохканального приладу фіксації температури (рис. 2.7, б). Для контролю температури всередині нагрівальної камери використовували одну термопару. Для контролю температури зворотного від нагрівальної камери боку пластинки використовували п'ять термопар, розміщених у п'яти точках: перша – в геометричному центрі зразка, а ще чотири – рівновіддалені від центральної точки по діагоналі, на відстані, що дорівнює 0,25 довжини цієї діагоналі.

Для побудови залежності температури зовнішньої сторони пластини від часу брали середнє арифметичне значення температури виміряне у п'яти точках.

2.2.2. Методи дослідження експлуатаційних властивостей

Інтумесцентні вогнезахисні покриття поряд із своїми позитивними якостями такими як забезпечення високого теплоізолюючого ефекту спученого коксового шару при порівняно невисокій товщині нанесеного покриття, мають і суттєві недоліки, головними із яких є обмеження щодо можливих зон експлуатації [93], що пов'язано із низькою стійкістю таких покриттів до атмосферної вологи, дії агресивних середовищ, невисокою адгезією до різних поверхонь та корозійною активністю. Це суттєво знижує область застосування вогнезахисних покриттів реактивного типу.

Тому при проведенні досліджень, спрямованих на розробку вогнезахисних покриттів потрібно враховувати ці характеристики.

У роботі проводили дослідження наступних експлуатаційних властивостей:

- часу висихання покриття;
- адгезійної міцності;
- водостійкості;

- стійкості до дії кислотного середовища;
- стійкості до дії лужного середовища.

Час висихання покриття досліджували згідно ДСТУ ISO 9117-5:2015 [94] з використанням модифікованого методу Бендоу-Вульфа. Суть методу полягає у визначенні мінімального проміжку часу за який можна отримати необхідну ступінь просихання потрібного шару фарби з врахуванням вибраних умов. У роботі проводили випробування з визначення часу висихання до ступеню 3 згідно [91].

Визначення ступеня висихання здійснювали наступним чином. На три підготовлені сталеві пластинки з розмірами 95×160 мм та товщиною 0,5 мм наносили шар досліджуваного покриття. Після витримки у приміщенні з температурою $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ та відносною вологістю 60-70% на тестову пластинку із покриттям розміщували паперовий диск діаметром 26 мм із густиною паперу в межах від 60 до 80 г/м². Зверху на паперовий диск розміщували гумовий диск діаметром 22 ± 1 мм та товщиною $5\pm 0,5$ мм. На гумовий диск по центру розміщували вантаж вагою 200 г. Після 60 с вантаж знімали, а тестову пластинку перевертали вертикально. Вважалось, що покриття досягло ступеню висихання 3 у тому випадку, якщо паперовий диск падав.

Важливою характеристикою лакофарбових матеріалів, у тому числі й протипожежного призначення є адгезія. Адгезію визначали двома методами – методом Х-подібного надрізу згідно ISO 16276-2 [95] та методом визначення міцності при відриві.

Визначення адгезії методом Х-подібного надрізу здійснювали у лабораторних умовах на сталевих пластинках з розмірами 95×160 мм та товщиною 0,5 мм з шаром нанесеного покриття. Перед випробуванням пластинка з покриттям витримувалася у приміщенні за температури $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ та відносної вологості 60-70% не менше 72 годин. Х-подібні надрізи виконували по пофарбованій поверхні однолезовим ріжучим предметом з довжиною кожного надрізу не менше 40 мм та кутом перетинання надрізів в

межах від 30 до 45°. На надріз розміщували клейку стрічку довжиною не менше 75 мм уздовж гострих кутів міцно притискаючи до покриття. Через 5 хвилин плавним рухом під кутом 60° здійснювали видалення стрічки разом із залишками фарби. Ступінь руйнування покриття у балах здійснювали візуально порівнюючи із маркерами наведеними у додатку А ISO 16276-2. Для кожної серії зразків дослід повторювали 5 разів.

Визначення адгезії методом визначення міцності при відриві здійснювали згідно ГОСТ 14760 [96]. В основу методу покладено визначення руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразка клейового з'єднання у стик зусиллям, що прикладені перпендикулярно до площини склеювання.

При дослідженні використовували розривну машину Р-5. Зразки, що призначені для випробувань готували шляхом склеювання досліджуваними покриттями двох виготовлених із сталі Ст3 частин діаметром $25 \pm 0,1$ мм та висотою $13 \pm 0,25$ мм. Підготовлені та витримані за температури $23 \pm 2^\circ\text{C}$ та відносної вологості 60-70% не менш як 72 години зразки розміщували у затискному пристрої машини та прикладали навантаження до моменту руйнування. При цьому фіксували найбільше навантаження, що досягнуто при випробуванні.

Адгезійну міцність при відриві $\sigma_{\text{відр}}$ (МПа) обчислювали за формулою:

$$\sigma_{\text{відр}} = \frac{P}{F_v}, \quad (2.3)$$

де P – руйнівне навантаження, кН; F_v – площа склеювання, мм^2 .

Водостійкість досліджуваних покриттів оцінювали випробуванням при статичному занурюванні у воду. Сутність методу полягає у тому, щоб дослідити зміну маси зразка вогнезахисного покриття після його витримки у воді протягом певного часу.

Досліджування проводилися на зразках покриття з розмірами $50 \times 50 \pm 1$ мм та товщиною $1 \pm 0,1$ мм, що виготовлялися шляхом їх формування у

заготовках з алюмінієвої фольги. Після формування заготовки витримувалися у приміщенні з температурою $23 \pm 2^\circ\text{C}$ та відносною вологістю до $50 \pm 5\%$ не менше як 88 годин без доступу світла. Після витримки зразки звільнялися від заготовок із алюмінієвої фольги, зважувалися із точністю до 0,001 г та визначалися лінійні розміри не менш як у 5 точках. Після чого зразки занурювали у ємність із 1 л дистильованої води на визначений термін. Після спливання визначеного терміну зразки виймали із ємності, протирали за допомогою фільтрувального паперу та висушували при температурі 40°C не менше 1 години, а потім масу зразків визначали повторно. Зміну маси зразків після випробувань при статичному занурюванні у воду Δm_v (%) визначали за формулою:

$$\Delta m_g = \frac{m_0 - m_d}{m_0}, \quad (2.4)$$

де m_0 – маса досліджуваного зразка покриття до випробувань, г; m_d – маса досліджуваного зразка покриття після випробувань, г.

Дослідження проводилися на п'яти зразках кожного покриття. Оцінку водостійкості здійснювали після 120 днів випробувань.

Стійкість до дії агресивних середовищ визначали згідно методики ISO 175 [97]. Сутність методу полягає у тому, щоб дослідити зміну маси зразка вогнезахисного покриття після його витримки у агресивному середовищі протягом певного часу. Досліджували стійкість до дії 10% розчину H_2SO_4 (Δm_k , %), та стійкість до дії 10% розчину NaOH (Δm_l , %).

Хід виконання дослідження, підготовка та випробування зразків проводили таким же чином, як і при досліджуванні водостійкості, з тією різницею, що замість води зразки занурювали у 10% розчин H_2SO_4 та 10% розчин NaOH .

Зміну маси зразків після випробувань при статичному занурюванні у 10% розчин H_2SO_4 ($\Delta m_k, \%$) та 10% розчин $NaOH$ Δm_l (%) визначали за формулою 2.4.

Дослідження проводилися на п'яти зразках кожного покриття. Оцінку стійкості до дії агресивних середовищ здійснювали після 120 днів випробувань.

2.2.3. Методи математичної обробки результатів досліджень

Для підбору складу компонентів реактивних (інтумесцентних) вогнезахисних покриттів використовували метод математичного планування експериментів з побудовою ортогонального композиційного плану другого порядку. Для отримання достовірної інформації про вплив компонентів та їх співвідношення на показник лінійного коефіцієнта спучення покриття під час термічного впливу, а також для оптимізації складу покриття використовували повний факторний експеримент (ПФЕ) [98]. Функцією відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_L , що визначали за методикою ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010.

Завдання дослідження полягає у визначенні та аналізі лінійного коефіцієнта спучення K_L як функції від наступних факторів:

$$K_L = f(C_1, C_2, C_3), \quad (2.5)$$

де K_L – значення коефіцієнта спучення K_L досліджуваного вогнезахисного покриття;

C_1, C_2, C_3 – вміст компонентів системи.

Експеримент проводився відповідно до принципів теорії планування експерименту. Обробка результатів плану експерименту містила обчислення оцінок коефіцієнтів регресії, перевірку їх значущості, оцінку відтворюваності

експериментів і встановлення адекватності отриманих рівнянь регресії. При цьому використовували статистичні критерії Кохрена, Стьюдента і Фішера (при довірчій ймовірності 95 %). Це дозволило побудувати квадратичні моделі, які адекватно описують вплив співвідношення компонентів на кратність спучення вогнезахисних покриттів.

Рівняння регресії, що описують залежність властивостей досліджуваних вогнезахисних покриттів від вмісту компонентів, були отримані у вигляді поліномів виду:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{j=1, i \neq j}^n b_{ij} \cdot x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} \cdot x_i^2, \quad (2.6)$$

где x_i, x_j – незалежні змінні (фактори); b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коефіцієнти регресії, які отримані у результаті експерименту.

Визначення коефіцієнтів регресії здійснювали за формулою 2.7:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iu} y_u}{\sum_{u=1}^n x_{iu}^2}, \quad (2.7)$$

де i – номер стовпчика у матриці планування; x_{iu} – елементи i -того стовпчика.

Конструювання ортогонального плану другого порядку полягає в додаванні експериментальних точок до ядру повного факторного експерименту (ПФЕ) – до нарощування точок, розташованих в центрі плану (на нульовому рівні факторів) і на деякій відстані від центру у «зіркових точках».

Інтервал варіювання вибирався відповідно до існуючої у наукових публікаціях та патентах інформації [9, 61, 81, 99-104], а також на підставі

даних, отриманих в ході попереднього експерименту [105, 106]. Кодування факторів здійснювалося за формулою:

$$x_i = \frac{X_i - x_i^0}{h_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, k, \quad (2.8)$$

де X_i – натуральне значення фактору; x_i^0 – основний рівень i -го фактору; h_i – інтервал варіювання того ж фактору.

Перевірка адекватності моделі виконувалася за допомогою критерію Фішера. Модель вважається адекватною, якщо виконується нерівність:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,005; f_{ад}; f_y)}, \quad (2.9)$$

де $S_{ад}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n (\bar{y}_u - y_u)^2}{f_{ад}}$ – дисперсія адекватності; y_u – розрахункове значення відгуку в u -му досліді; $F_{(0,005; f_{ад}; f_y)}$ – критерій Фішера при 5%-м рівні значимості; $f_{ад} = n - 0,5(k + 2)(k + 1)$ – кількість ступенів свободи при визначенні похибки дослідів

2.3. Висновки до розділу 2

Отже, у розділі було визначено матеріали та методи для проведення наукових досліджень спрямованих на розробку інтумесцентного покриття з покращеними експлуатаційними властивостями. Для проведення експериментальних досліджень запропоновано використовувати плівкоутворювачі на основі полівінілацетатної (Д51С), стирол-акрилової (Tritex SA50) та полімер-акрилової (Tritex PA50) дисперсій, а також

композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 затверднені поліетиленполіаміном (ПЕПА). Для регулювання властивостей досліджуваних вогнезахисних інтумесцентних складів запропоновано використовувати антипірени та наповнювачі різної природи – поліфосфат амонію, меламін, пентаеритрит, гідроксид алюмінію, десятиводний тетраборат натрію, діоксид титану, колоїдний діоксид кремнію (аеросил) та терморозширюваний графіт.

Під час виконання досліджень у якості критерію вогнезахисної ефективності покриттів використовували лінійний коефіцієнт спучення K_L , що вимірювали згідно методики ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Для порівняльної оцінки вогнезахисної ефективності використовували час прогрівання до критичної температури (500°C) зразка металевієї пластини, що захищена досліджуваним вогнезахисним покриттям.

Критеріями ефективності з точки зору експлуатаційних властивостей прийнято адгезійну міцність, водостійкість та стійкість до дії агресивних середовищ, що визначалися за відповідними методиками.

Для підбору та оптимізації складу компонентів реактивних (інтумесцентних) вогнезахисних покриттів використовували метод математичного планування експериментів з побудовою ортогонального композиційного плану другого порядку.

РОЗДІЛ 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ

3.1. Дослідження ефективності плівкоутворювача

Аналіз літературних джерел та патентної інформації показав, що найбільшого поширення набули вогнезахисні інтумесцентні покриття на основі фосфатів амонію (ФА), пентаеритриту (ПЕ) та меламіну (МА), що вводилися у різних пропорціях до водних або органічних розчинів полімерів [24, 48, 25, 29]: полівінілацетатних, вінілверсататних, полімеракрилових, стиролакрилових та їх сумішей. Основними недоліками цих покриттів є висока токсичність продуктів горіння за рахунок присутності галогеновмісних компонентів (зокрема хлорпарафінів) та низькі експлуатаційні властивості [28].

Останнім часом увага науковців спрямована на дослідження вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів на основі полімеракрилових та епоксидних смол, сумішей полімеракрилових і кремнійорганічних дисперсій [25, 61, 107], меламін-формальдегідних смол [108].

Важливим при розробці рецептур вогнезахисних складів є вибір плівкоутворювача. Тому на першому етапі дослідження було проведено порівняння експлуатаційних характеристик ІВП на основі плівкоутворювачів різної природи. Для цього було проведено випробування та порівняння характеристик прототипів ІВП, що містили фіксований вміст «традиційних» компонентів – поліфосфату амонію (ПФА), меламіну (МА) та пентаеритриту (ПЕ) у співвідношенні 3:1:1 відповідно. У якості плівкоутворювача використовували дисперсії – полімеракрилову Tritex PA50 (прототип П1) стиролакрилову Tritex SA50 (прототип П2), полівінілацетатну Д51С

(прототип П3) та епоксидну смолу ЕД-20 затверднену поліетиленполіаміном (прототип П4).

Прототипи покриттів із різним плівкоутворювачем для випробувань готували згідно з вимогами до методів випробувань, що наведені у розділі 2. Зразки прототипів покриттів, нанесених на металеву пластину із сталі Ст3 розмірами 150×150 мм та товщиною 2 мм. Зовнішній вигляд прототипів вогнезахисних покриттів, що різняться природою плівкоутворювача, нанесених на сталеву пластину показано на рис. 3.1.

Порівняння прототипів вогнезахисних покриттів, що містили фіксований вміст «традиційних» компонентів ІВП – поліфосфату амонію, меламіну та пентаеритриту у співвідношенні 3:1:1 відповідно, з різним плівкоутворювачами здійснювали за наступними характеристиками:

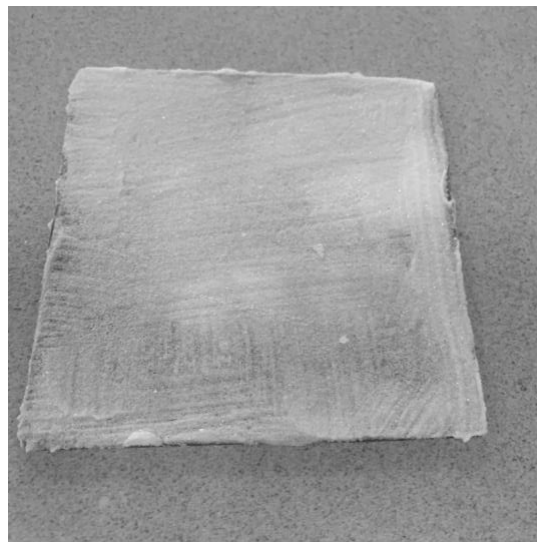
- часу висихання покриття до ступеня 3 згідно ДСТУ ISO 9117-5
- адгезії покриття згідно ДСТУ ISO 16276-2;
- адгезійної міцності методом рівномірного відриву згідно ГОСТ 14760;
- водостійкості за методикою, описаною у розділі 2.2.2;
- стійкості до дії кислотного середовища згідно ISO 175;
- стійкості до дії лужного середовища згідно ISO 175;
- лінійного коефіцієнта спучення за ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010.

Також розрахунковим шляхом визначали вміст летких органічних сполук (ЛОС) у досліджуваних вогнезахисних складах, їх густину та теоретичну витрату для товщини сухого шару 1мм.

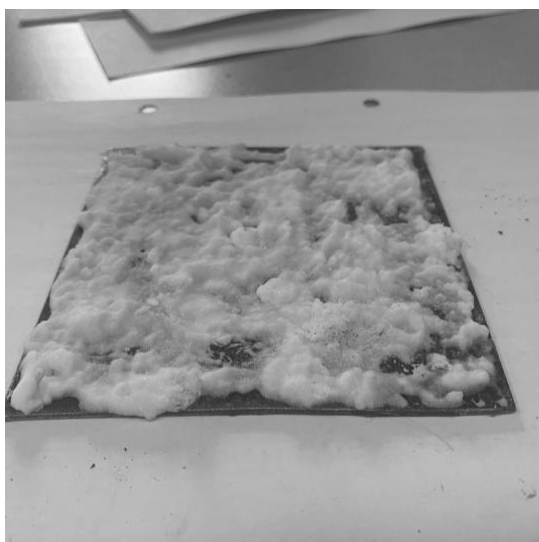
Порівняння характеристик прототипів вогнезахисних покриттів із існуючим та сертифікованим в Україні ІВП наведено у таблиці 3.1.



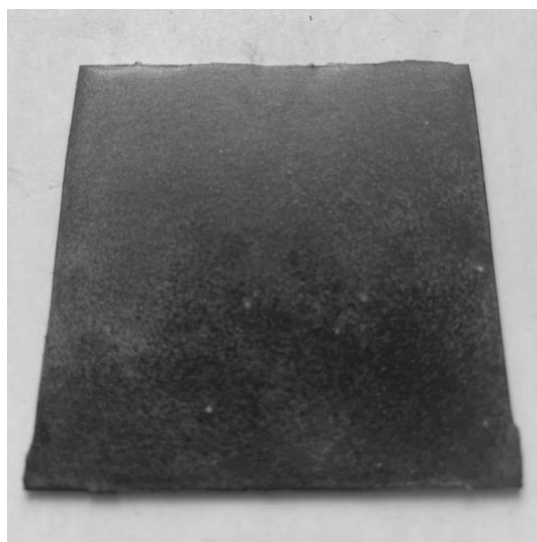
а.



б.



в.



г.

Рис. 3.1. Зразки прототипів вогнезахисного покриття з фіксованим вмістом поліфосфату амонію, меламіну та пентаеритриту у співвідношенні 3:1:1 відповідно на основі різних плівкоутворювачів: а – полімеракрилової дисперсії Tritex PA50 (П1); б – стиролакрилової дисперсії Tritex SA50 (П2); в – полівінілацетатної дисперсії Д51С (П3); г – епоксидного олігомеру ЕД-20 (П4)

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні, технологічні та експлуатаційні характеристики
інтумесцентних вогнезахисних покриттів

Характеристика	Аmmokote MW-90	Покриття на основі Tritex PA50 (П1)	Покриття на основі Tritex SA50 (П2)	Покриття на основі Д51С (П3)	Покриття на основі ЕД-20 (П4)
Колір	білий	білий	білий	білий	прозорий
Вміст нелетких речовин, не менше, %	69±2	88±2	88±2	89±2	96±2
Динамічна в'язкість (20°C), Па·с	20-30	-	-	-	-
Густина, г/см ³	1,27-1,39	1,21-1,25	1,21-1,25	1,45-1,50	1,55-1,65
Теоретична витрата для товщини сухого шару 1 мм, кг/м ²	1,7	1,5	1,5	1,55	1,6
Час висихання покриття до ступеня 3, не більше, год ДСТУ ISO 9117-5	2	2	2	12	12
Адгезія покриття згідно ДСТУ ISO 16276-2, не більше, бал	1	2	1	2	0
Адгезійна міцність методом рівномірного відриву, $\sigma_{\text{відр}}$, МПа	0,4	0,21	0,25	0,37	4,6
Водостійкість, $\Delta m_{\text{в}}$, % (120 діб)	8,4	9,1	9,3	12,7	5,2
Стійкість до дії 10% розчину H ₂ SO ₄ , $\Delta m_{\text{к}}$, % (120 діб)	12,1	13,2	13,9	16,1	5,8
Стійкість до дії 10% розчину NaOH, $\Delta m_{\text{л}}$, % (120 діб)	11,9	13,5	14,2	18,3	5,7
Лінійний коефіцієнт спучення (K _л) за ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010	20	22	21	25	27

Як видно із результатів випробувань (табл. 3.1), лінійний коефіцієнт спучення згідно ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 для усіх покриттів лежить у межах від 20 (для покриття Ammokote MW-90) до 27 для прототипу покриття П4 на основі епоксидного олігомери ЕД-20, що свідчить про перспективність використання таких складів з точки зору забезпечення протипожежного захисту будівельних конструкцій. Найкращі показники лінійного коефіцієнту спучення має композиція П4 ($K_{л} = 27$) та П3 ($K_{л} = 25$).

Проте такі показники як водостійкість, стійкість до дії кислотного та лужного середовищ, адгезія покриття та адгезійна міцність серед досліджуваних покриттів кращі для прототипу покриття на основі епоксидного олігомери ЕД-20 (П4). При чому адгезійна міцність за випробуваннями методом рівномірного відриву ($\sigma_{\text{відр}}$, МПа) для покриття П4 у 11,5 разів вища за адгезійну міцність сертифікованого покриття Ammokote MW-90. При порівнянні цього ж показника для покриття П4 з прототипами покриттів П1, П2 та П3, адгезійна міцність при випробуваннях методом рівномірного відриву у покриття П4 у 21,9, 18,4 та 12,4 разів вища за адгезійну міцність покриттів П1, П2 та П3 відповідно.

Кращі показники водостійкості при статичному занурюванні у воду теж має покриття П4 (табл.3.1). При чому втрата маси зразків ($\Delta m_{\text{в}}$, %) після 120 діб випробувань для покриття П4 у 1,62 разів менша у порівнянні з Ammokote MW-90, у порівнянні з П1 менша у 1,75, з П2 – у 1,79 та з П3 – у 2,44 рази.

Стійкість до дії 10% розчину сірчаної кислоти визначали згідно методики ISO 175. Втрата маси зразків ($\Delta m_{\text{к}}$, %) після 120 діб випробувань (занурювання у 10% розчин сірчаної кислоти) для покриття П4 у 2,09 разів менша у порівнянні з Ammokote MW-90, у порівнянні з П1 менша у 2,28, з П2 – у 2,40 та з П3 – у 2,78 разів.

Стійкість до дії 10% розчину NaOH визначали згідно методики ISO 175. Втрата маси зразків ($\Delta m_{\text{л}}$, %) після 120 діб випробувань (занурювання у 10%

розчин NaOH) для покриття П4 у 2,09 разів менша у порівнянні з Ammokote MW-90, у порівнянні з П1 менша у 2,39, з П2 – у 2,49 та з П3 – у 3,21 разів.

Час висихання покриття досліджували згідно ДСТУ ISO 9117-5:2015 [94] з використанням модифікованого методу Бендоу-Вульфа. Для покриттів Ammokote MW-90, П1 та П2 час висихання покриття до ступеня 3 становить не більше 2 годин, тоді як для покриттів П3 та П4 – не більше 12 годин. Що необхідно враховувати у подальшому при розробці технологій нанесення покриття на основі ПВА-дисперсій чи епоксидних смол на будівельні конструкції.

Таким чином, враховуючи результати порівняння характеристик прототипів вогнезахисних покриттів, що містили фіксований вміст «традиційних» компонентів ІВП та відрізнялись природою плівкоутворювача, можна стверджувати, що покриття на основі епоксидних смол мають кращі показники водостійкості та стійкості до дії агресивних середовищ та адгезійну міцність. Тому перевага була надана покриттям на основі епоксидної смоли. Подальші дослідження проводилися з композиціями на основі епоксидної смоли ЕД-20, затвердненої поліетиленполіаміном.

3.2. Дослідження впливу наповнювачів на властивості спученого коксового шару епоксидних композицій

Інтумесцентні вогнезахисні покриття на основі епоксидних смол у порівнянні з традиційними вогнезахисними складами, мають покращені експлуатаційні властивості – високі міцнісні показники, хімічну та атмосферну стійкості, адгезію до багатьох матеріалів. Проте не модифіковані епоксиолімери горючі і для отримання 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. Таким чином, дослідження залежності характеристик спученого коксового шару, а, особливо, кратності спучення від складу ІВП на основі епоксидних олігомерів є актуальними.

Розробка вогнезахисних покриттів, що спучуються під впливом високих температур є складним науково-практичним завданням, яке вимагає чіткого розуміння ролі кожного із компонентів у інтумесцентній системі. У [61, 63-69, 109, 110], наведено результати досліджень впливу основних компонентів епоксидних вогнезахисних покриттів, що дають уявлення про кратність спучення, горючість, експлуатаційні та технологічні характеристики епоксиамінних покриттів. Однак, ці дослідження проводилися у комплексі, що не дає змогу оцінити вплив кожного із компонентів на утворення захисного коксового шару. Слід відмітити, що кожна складова вогнезахисного інтумесцентного покриття по різному впливає на процеси коксоутворення, що обумовлює вимоги до їх вибору. Таким чином, метою цієї роботи є проведення експериментальних досліджень залежності характеристик спученого коксового шару від складу інтумесцентної епоксидної композиції.

За результатами попередніх досліджень [111], які проводилися з метою дослідження впливу металовмісних добавок на процеси спучення епоксиолімерів зниженої горючості на базі відомої епоксидної композиції [112], встановлено, що введення до складу композиції навіть незначної кількості добавок може значно впливати на кратність спучення покриття. Тому під час розробки ІВП необхідно досліджувати як вплив окремих добавок та наповнювачів на кратність спучення, так і їх вплив при застосуванні у комплексі.

У якості об'єкту дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ-2093-92), затверділі затвердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-214-00203312-2002). Для зниження горючості епоксиполімерів та для формування пористого коксового шару під час термічного впливу до їх складу вводили поліфосфат амонію (ammonium polyphosphate (ПФА)) у кількості 10-40 мас.ч. Модифікацію наповненої поліфосфатом амонію композиції для дослідження характеристик спученого коксового шару проводили введенням до її складу гідроксиду алюмінію (aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$)), десятиводним тетраборатом натрію (sodium tetraborate decahydrate (бура)), оксидом титану (IV) (titanium oxide (TiO_2)), пентаеритритом (pentaerythritol (ПЕ)), колоїдним діоксидом кремнію (pyrogenic silicon dioxide SiO_2 – aerosil (аеросил)) та терморозширюваним графітом (expandable graphite (ТГ)).

Для дослідження характеристик спученого коксового шару проводилися випробування зразків з визначення лінійного коефіцієнту спучення K_L , що здійснювали на основі методики ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [89] та визначали втрату маси зразків після цих випробувань. Порядок виконання досліджень наведено у розділі 2.2.1

Результати дослідження лінійного коефіцієнту спучення K_L та втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту поліфосфату амонію при випробуваннях за температури 350, 400 та 450°C представлено на рис. 3.2, 3.3.

З представлених на рис. 3.2 залежностей кратності спучення від вмісту поліфосфату амонію видно, що із збільшенням вмісту компоненту зростає і лінійний коефіцієнт спучення до значення 72 при вмісті поліфосфату амонію 25 мас.ч. та температури випробувань 450°C. За температур 350°C та 400°C максимальне значення K_L отримано при вмісті поліфосфату амонію 30 мас.ч. і становить 60 та 51 відповідно.

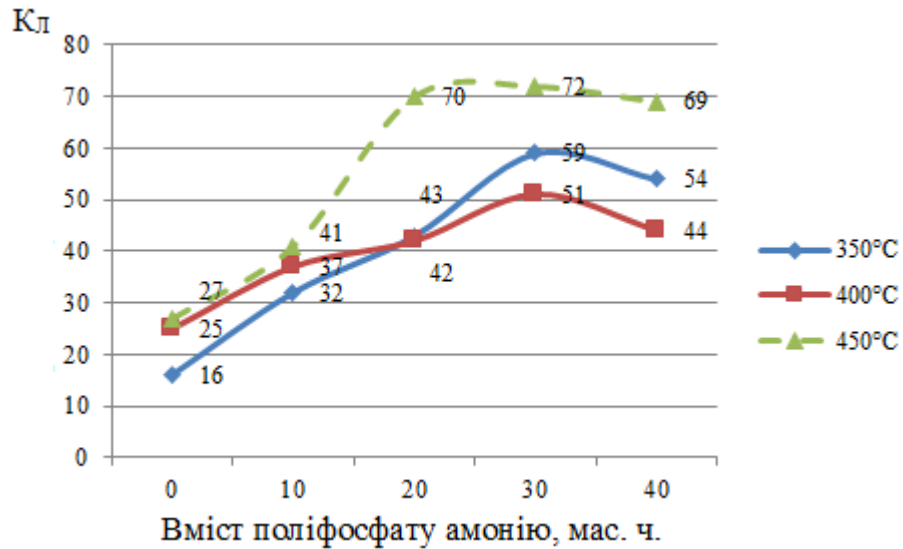


Рис. 3.2. Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L від вмісту поліфосфату амонію при випробуваннях за температури 350°C, 400°C та 450°C

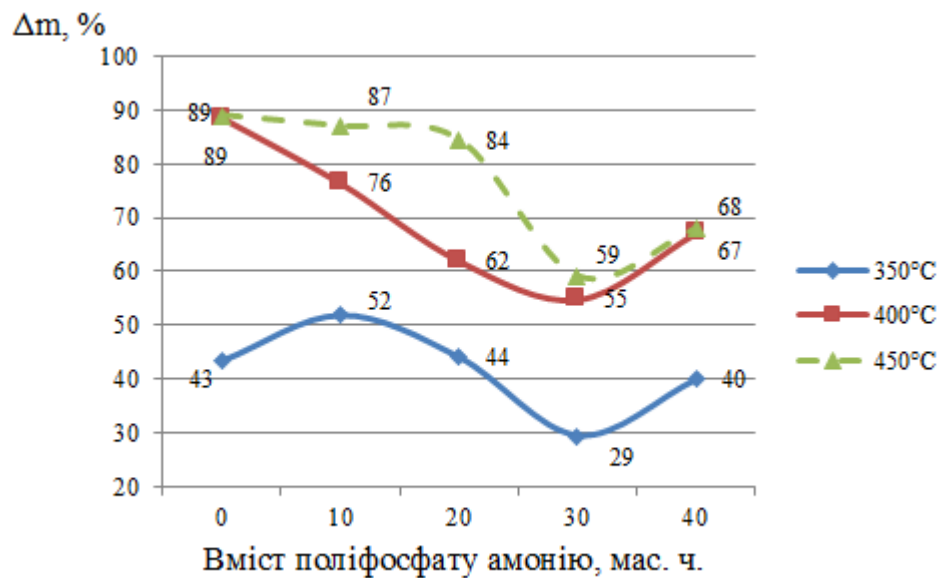


Рис. 3.3. Залежність втрати маси Δm (%) від вмісту поліфосфату амонію при випробуваннях за температури 350°C, 400°C та 450°C

Втрата маси досліджуваних зразків (рис. 3.3) зменшується із збільшенням вмісту поліфосфату амонію до 30 мас.ч. після чого відбувається незначний приріст втрати маси. Очікувано, що за вищих температур втрата

маси більша. При наповненні епоксиполімеру поліфосфатом амонію у кількості 30 мас.ч. спостерігаються найнижчі значення втрати маси 30, 54 та 54 % за температур 350, 400 та 450°C відповідно.

З рис. 3.2 та рис. 3,3 видно, що введення поліфосфату амонію в полімерну матрицю у кількості 20-30 мас.ч. дозволяє отримати покриття з найвищим значенням кратності спучення для всіх діапазонів досліджуваних температур. У роботі [64] наведено результати досліджень горючості епоксиполімерів за показником кисневого індексу від вмісту домішок. За результатами цих досліджень введення до складу епоксиполімеру амофосу (основний компонент – дигідрофосфат амонію) дозволяє отримати «самозатухаючу» композицію з кисневим індексом 26 та 31% при наповненні 20 і 30 мас.ч. відповідно.

Таким чином подальші дослідження проводились на бінарних сумішах, одним із компонентів яких обрали поліфосфат амонію у кількості 25 мас.ч. (композиція ЕПФ), а другим гідроксид алюмінію ($Al(OH)_3$), десятиводний тетраборат натрію (бура), діоксид титану (TiO_2), пентаеритрит (ПЕ) у кількостях 10-50 мас.ч. та колоїдний діоксид кремнію (аеросил) та терморозширюваний графіт (графіт) у кількості 2-10 мас.ч. Результати дослідження лінійного коефіцієнту спучення K_L та втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту вказаних компонентів при випробуваннях за температури 350, 400 та 450°C представлено на рис. 3.4-3.15.

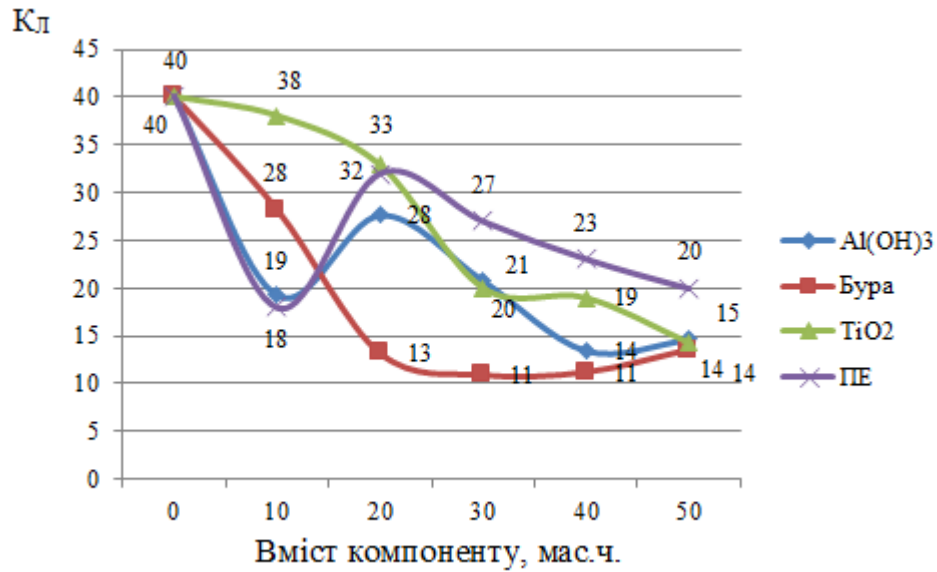


Рис. 3.4. Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту компоненту (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) при випробуваннях за температури $350^\circ C$

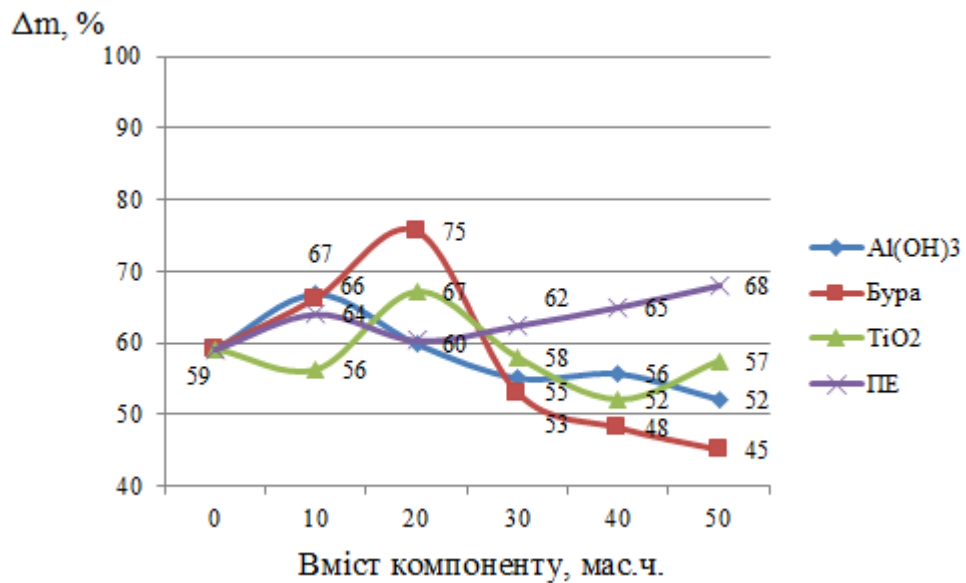


Рис.3.5. Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компоненту (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) при випробуваннях за температури $350^\circ C$

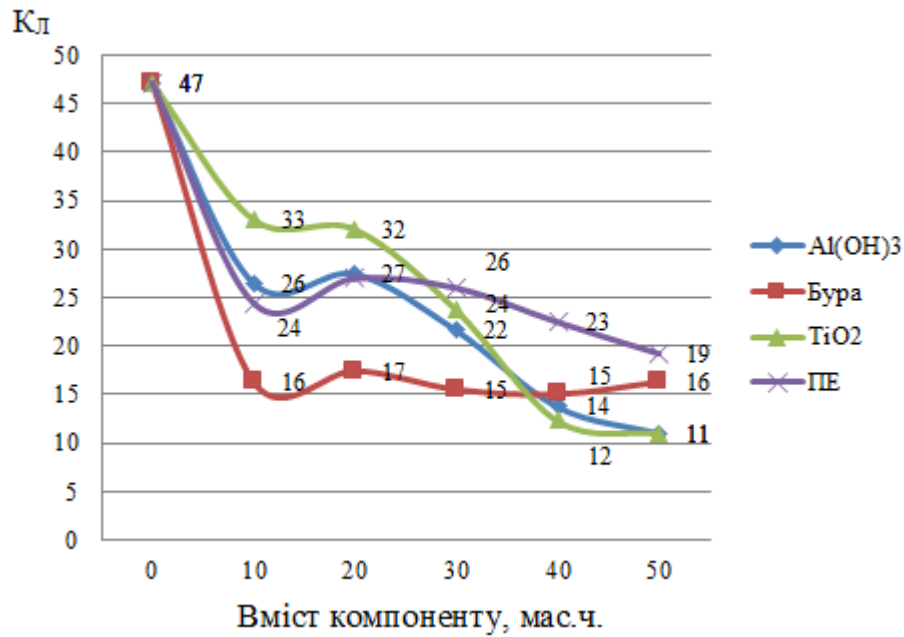


Рис. 3.6. Залежність лінійного коефіцієнта спучення КЛ епоксиполімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) при випробуваннях за температури 400°C

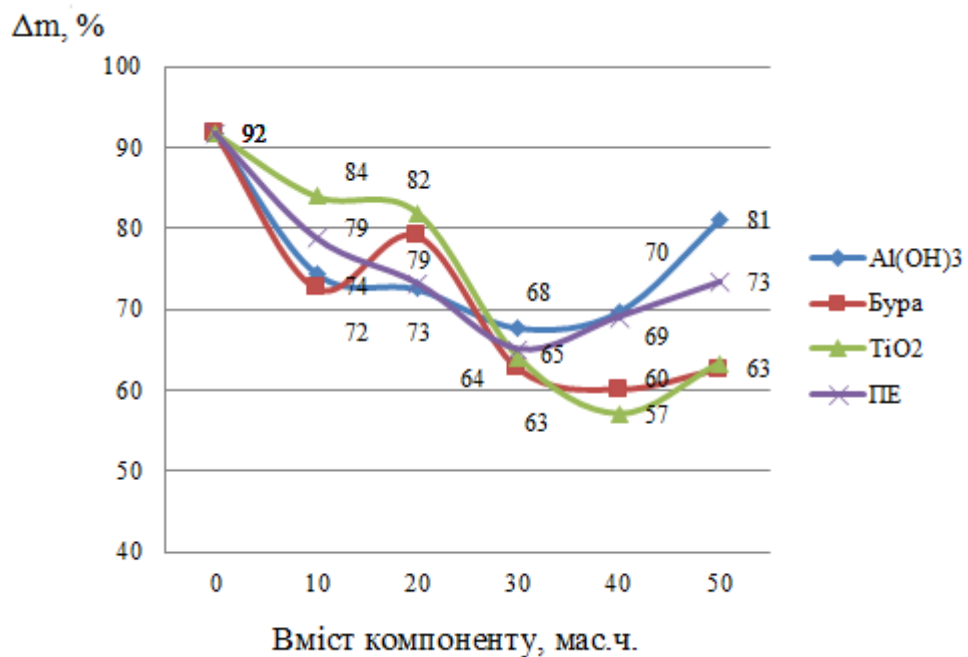


Рис. 3.7. Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) при випробуваннях за температури 400°C

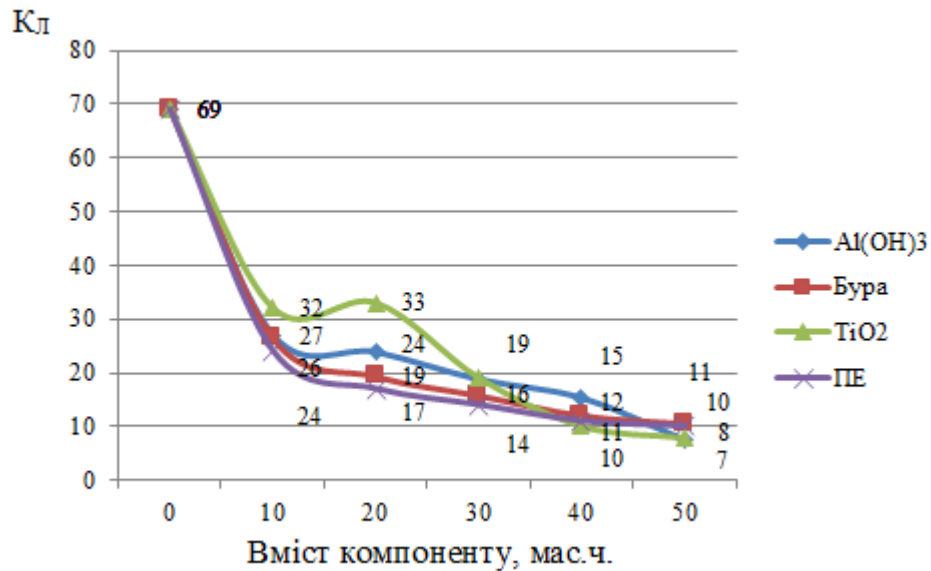


Рис. 3.8. Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L (епоксиолімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) при випробуваннях за температури 450°C

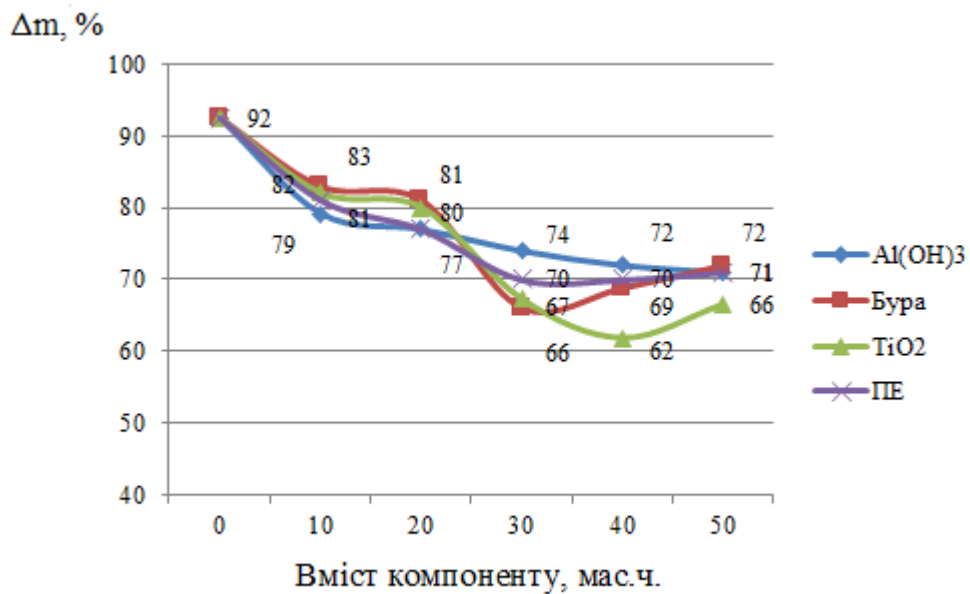


Рис. 3.9. Залежність втрати маси Δm (%) епоксиолімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) при випробуваннях за температури 450°C

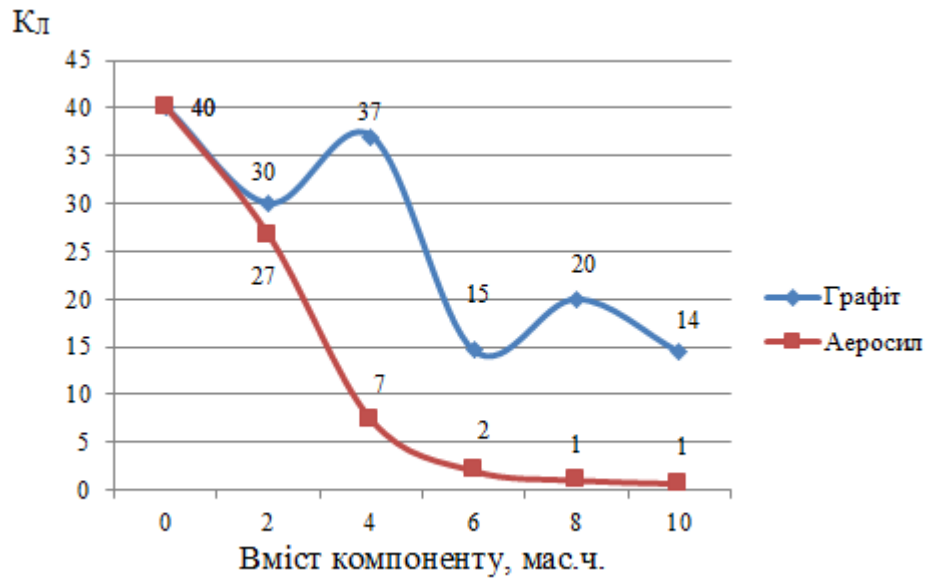


Рис. 3.10. Залежність лінійного коефіцієнта случення K_L епоксиполімеру від вмісту компоненту (терморозширюваного графіту та аеросилу) при випробуваннях за температури 350°C

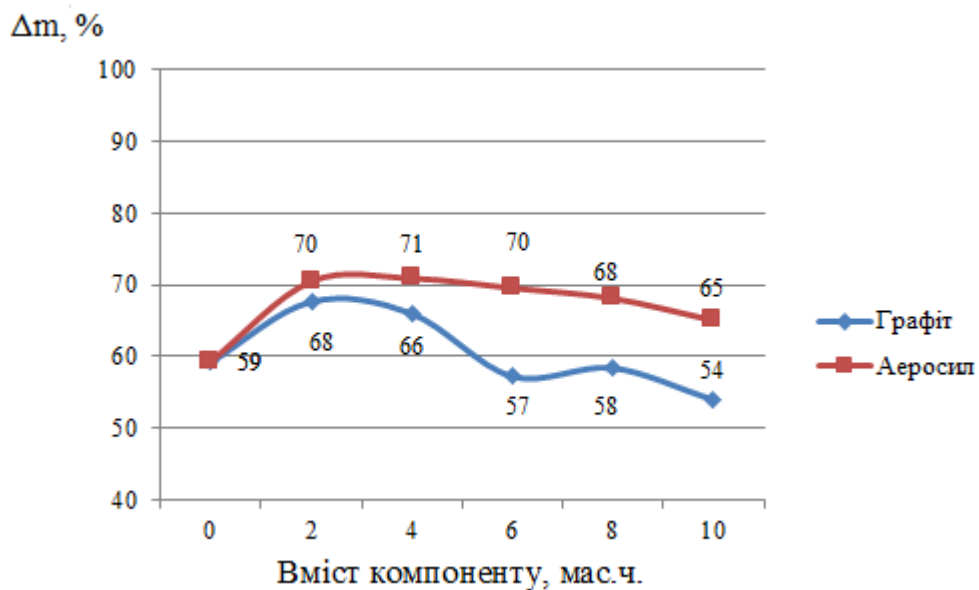


Рис. 3.11. Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компоненту (терморозширюваного графіту та аеросилу) при випробуваннях за температури 350°C

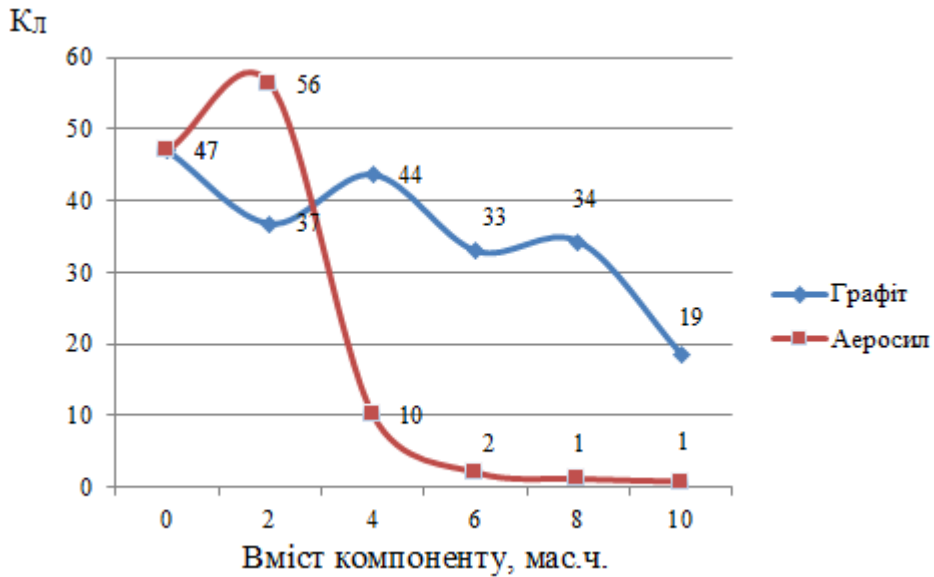


Рис. 3.12. Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту компоненту (терморозширюваного графіту та аеросилу) при випробуваннях за температури 400°C

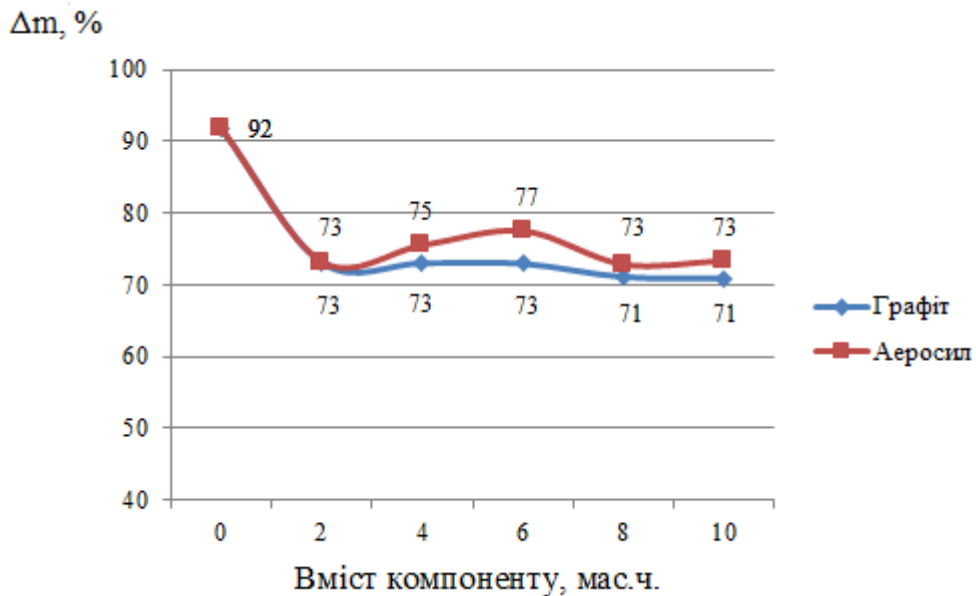


Рис. 3.13. Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компоненту (терморозширюваного графіту та аеросилу) при випробуваннях за температури 400°C

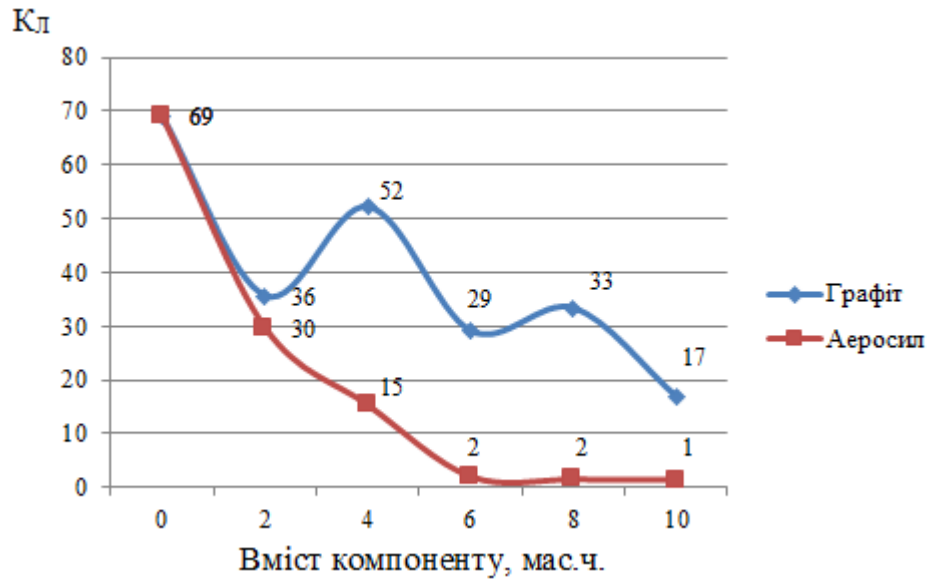


Рис. 3.14. Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту компоненту (терморозширюваного графіту та аеросилу) при випробуваннях за температури 450°C

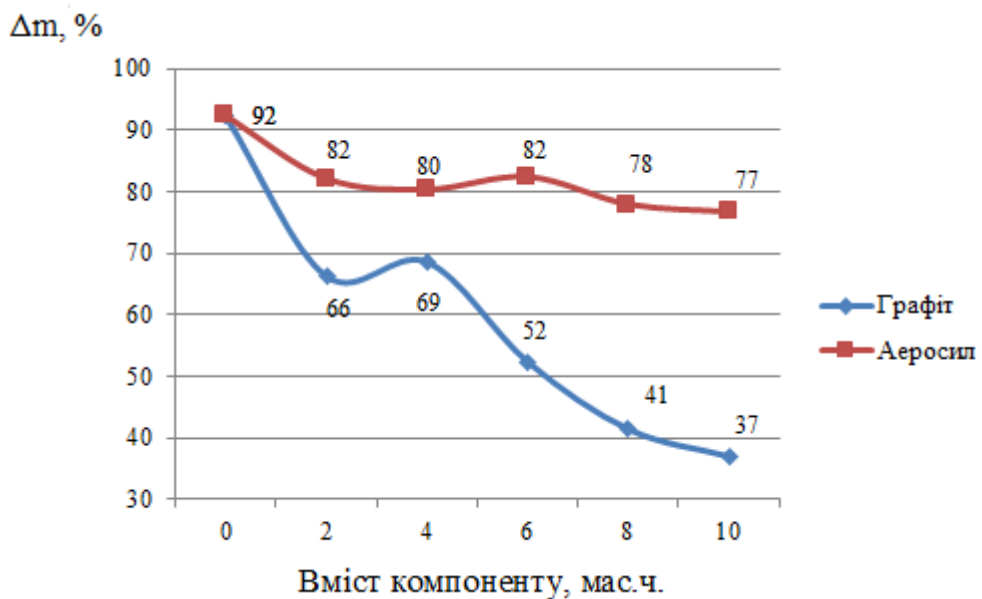
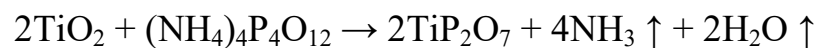


Рис. 3.15. Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компоненту (терморозширюваного графіту та аеросилу) при випробуваннях за температури 450°C

Аналіз результатів показав, що введення добавок призводить до зниження кратності спучення та до зростання втрати маси у порівнянні з наповненою лише поліфосфатом амонію композицією. Добавка TiO_2 у кількості 20 мас.ч. стабілізує K_L на рівні 30-32 у всьому інтервалі досліджуваних температур. Згідно [26] діоксид титану у більшості інтумесцентних систем інертний та використовується у якості пігменту. Однак, дослідження [29] показали, що взаємодія TiO_2 з продуктами розкладання поліфосфорних кислот призводить до стабілізації вуглецевого каркасу в широких температурних межах, що підтверджено результатами досліджень (рис. 3.4, 3.6, 3.8), що, очевидно, пов'язано із взаємодією діоксиду титану TiO_2 з поліфосфатом амонію чи продуктами його розкладання за наступною схемою [29]:



з утворенням термічно стабільного пірофосфату титану TiP_2O_7 , який, у свою чергу забезпечує стабільність вуглецевого захисного шару та покращує властивості вогнезахисного покриття.

Подібний ефект спостерігається і при додаванні 20 мас. ч. гідроксиду алюмінію для температур 350 та 400°C ($K_L = 27$), але вже за температури 450°C відбувається зниження показника K_L до 24. Введення у композицію ЕПФ пентаеритриту дозволяє отримати K_L до 32 при випробуванні за температури 350 °C, але з її ростом ефективність добавки знижується. Введення десятиводного тетраборату натрію (бури) призводить до істотного зниження кратності спучення досліджуваного епоксиполімеру.

Використання терморозширюваного графіту та аеросилу у кількості 2-10 мас.ч. стабілізує втрату маси зразків при випробуваннях за температур 350 та 400°C на рівні 55-75 % та 70-80 % відповідно. За температури 450°C втрата маси зразків наповнених терморозширюваним графітом зменшується із

збільшенням вмісту терморозширюваного графіту. При цьому кратність спучення досягає найвищих значень при введенні 4 мас.ч. терморозширюваного графіту. Введення аеросилу більше 2 % не доцільне, оскільки призводить до різкого зниження кратності спучення, хоча ефект стабілізації втрати маси зразка зберігається навіть за температури 450°C. Що, очевидно, пов'язано із збільшенням в'язкості розплаву епоксиполімеру під час нагрівання із введенням аеросилу.

Проте, при розробці інтумесцентних вогнезахисних покриттів слід звертати на той факт, що деякі компоненти ІВП можуть впливати на характер та структуру захисного вуглецевого шару. Тому у подальшому для досліджень необхідно враховувати цей фактор. На рис. 3.16 показано розрізи теплоізолюючих вуглецевих шарів за результатами досліджень, які наведені вище.

Як видно із рис. 3.16, утворення дрібнопористої піни, яка найкраще забезпечує міцність вуглецевого шару та теплоізолюючі властивості ІВП, спостерігається для композицій наповнених системами ПФА:Al(OH)₃, ПФА:ПЕ, ПФА:графіт. Для композицій наповнених системами ПФА, ПФА:TiO₂, ПФА:бура, ПФА:аеросил характер утвореного теплоізолюючого шару має вигляд «міхура», що не забезпечує достатньої теплоізолюючої дії.

По ефективності утворення дрібнодисперсної піни вуглецевого теплоізолюючого шару у епоксиполімерах наповнених поліфосфатом амонію досліджувані добавки можна розмістити у наступній послідовності:

графіт > ПЕ > Al(OH)₃ > TiO₂ > бура > аеросил.

Таким чином, дослідження показали, що отримання інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів можливе за умови їх наповнення поліфосфатом амонію у кількості більше 20 мас.ч.

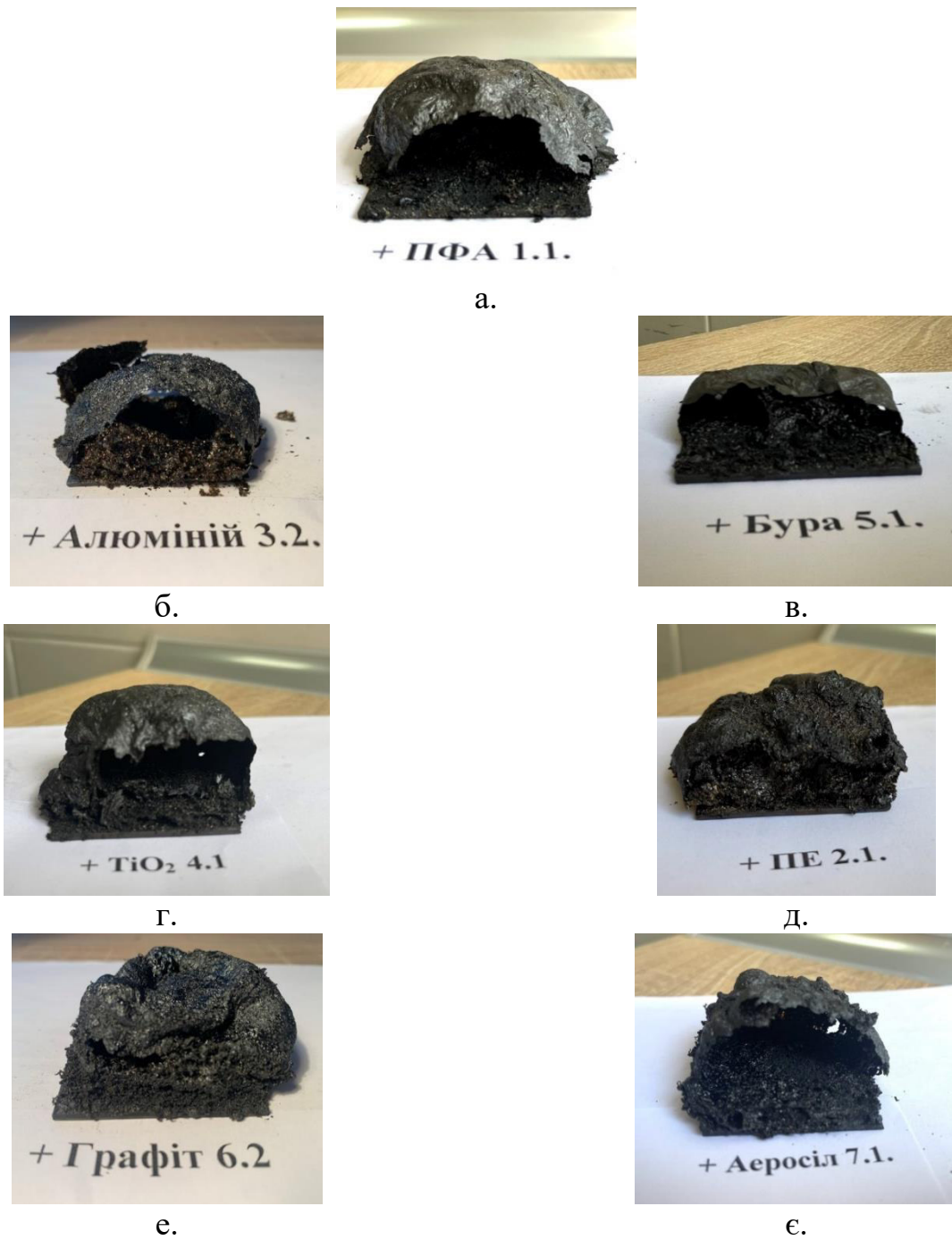


Рис. 3.16. Розрізи теплоізолюючих вуглецевих шарів при спученні ІВП за температури випробувань 350°C: а – епоксиполімеру з наповненням ПФА (25 мас. ч.); б – епоксиполімеру з наповненням ПФА: $Al(OH)_3$ (25:20 мас. ч.); в – епоксиполімеру з наповненням ПФА: бура (25:20 мас. ч.); г – епоксиполімеру з наповненням ПФА: TiO_2 (25:20 мас. ч.); д – епоксиполімеру з наповненням ПФА: ПЕ (25:20 мас. ч.); е – епоксиполімеру з наповненням ПФА: ТГ (25:2 мас. ч.); є – епоксиполімеру з наповненням ПФА: аеросил (25:2 мас. ч.).

Найбільш ефективними з точки зору кратності спучення є добавки оксиду титану (IV) та гідроксиду алюмінію у кількості по 20 мас.ч., що дозволяє отримати інтумесцентні вогнезахисні покриття з лінійним коефіцієнтом спучення 30-32 та 24-27 відповідно у всьому інтервалі досліджуваних температур. Однак, у композиціях наповнених системами ПФА:TiO₂, ПФА:бура, ПФА:аеросил характер утвореного теплоізолюючого шару має вигляд «міхура», що не забезпечує достатньої теплоізолюючої дії.

3.3. Дослідження залежності кратності спучення епоксиполімеру від природи та вмісту добавок

Як уже відзначалося раніше, 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. Процеси термічних перетворень цього типу покриттів супроводжуються цілим комплексом ендотермічних хімічних реакцій, в ході яких виділяються речовини, що уповільнюють процес горіння, спінюється полімерний розплав. Матеріал, що спучується утворює спінену масу або зуглений залишок. Під час нагрівання компоненти інтумесцентної системи утворюють щільний теплоізоляційний шар і оберігають конструкцію від температурного впливу. Саме від характеристик спученого коксового шару, основною характеристикою якого є кратність спучення, буде залежати вогнезахисна ефективність покриття [99].

Оскільки інтумесцентні (реактивні) вогнезахисні покриття – це багатокомпонентні системи, які повинні містити в собі 3 основних компоненти [25, 48]: сполук із великим вмістом вуглецю – коксоутворювачів; неорганічних кислот або речовин, які їх виділяють при температурі 100-250°C – каталізаторів; речовин, які здатні при термічній деструкції виділяти значну кількість негорючих газів – газоутворювачів, то і підбір таких

компонентів для того чи іншого плівкоутворювача є складною науково-практичною задачею, яку можна вирішити за допомогою теорії планування експериментів.

У розділі 3.2 були наведені результати експериментальних досліджень впливу поліфосфату амонію та бінарних сумішей поліфосфату амонію у кількості 25 мас. ч. з гідроксидом алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$), десятиводним тетраборатом натрію (бурою), діоксидом титану (TiO_2), пентаеритритом (ПЕ), колоїдним діоксидом кремнію (аеросилом) та терморозширюваним графітом. Функції, які виконують ці добавки у складі ІВП, різні. Так гідроксид алюмінію та десятиводний тетраборат натрію є типовими газоутворювачами, що під час нагрівання втрачають воду у вигляді водяної пари, тим самим спінюючи утворену під час нагрівання полімерну в'язку масу. Негорючі гази (водяна пара), які виділяється в зону горіння, викликає флегматизуючий ефект та знижує горючість полімеру.

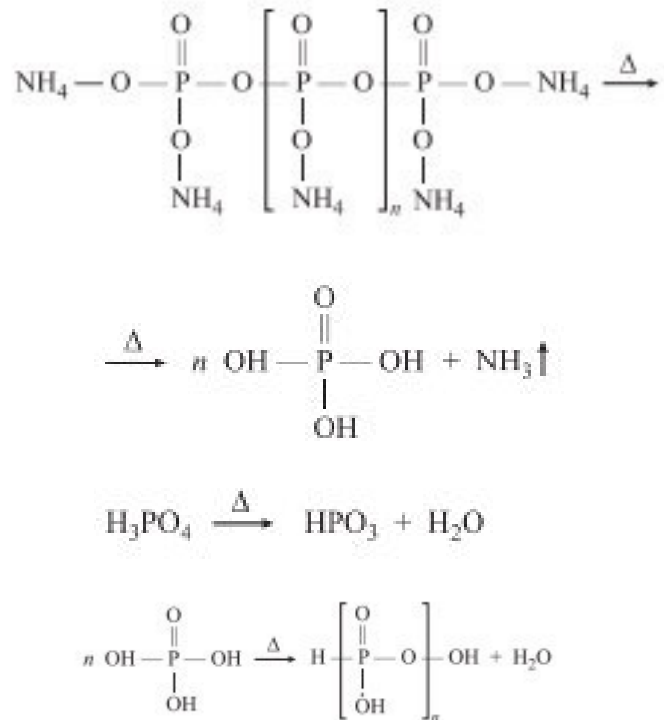
Пентаеритрит та терморозширюваний графіт у рецептурах інтумесцентних вогнезахисних покриттів, зазвичай, грають роль джерела вуглецю і є основою для формування вуглецевого каркасу. У випадку коли як плівкоуттворювач використовуються епоксидні смоли, що у своїй структурі мають достатньо атомів вуглецю, то сам плівкоуттворювач може бути джерелом вуглецю. Важливою з практичної точки зору є дослідження взаємного впливу коксоутворювачів різної природи у складі ІВП на кратність спучення покриття.

Колоїдний діоксид кремнію (аеросил) у інтумесцентних вогнезахисних системах, згідно досліджень [44, 45], дозволяє утворювати компактний вуглецевий каркас, який запобігає розтріскуванню спученого коксового шару. Проте, як зазначає автор [45], надмірне введення цієї добавки не бажане, оскільки може обмежити утворення звязків $\text{P} - \text{O} - \text{C}$, $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ в карбонізованому залишку та призводити до зменшення кратності спучення композиції. Вказані дослідження проводились для «традиційних» ІВП на

основі поліакрилатів та полівінілацетатів. Попередні дослідження [113] показали, що швидкість газовиділення в температурному інтервалі після переходу системи у в'язкотекучий стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння, визначає кратність спучування ІВП на основі епоксиполімерів. Важливо, щоб плівкоутворювач утворював розплав певної в'язкості за певних температур, що відповідають температурі інтенсивного газовиділення в інтумесцентній системі. Введення добавок та наповнювачів впливає на термомеханічні властивості покриття змінюючи як температуру переходу плівкоутворювача до пластичного стану (температуру склування), так і розширює температурні межі від моменту переходу системи у в'язкотекучий стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння. Аеросил є модифікатором реологічних властивостей та застосовується у складі ІВП на епоксидній основі [88] з цією метою. Однак його вплив на кратність спучення у складі інтумесцентних систем досліджено не достатньо. Тому дослідження впливу аеросилу на кратність спучення ІВП на основі епоксидних смол є також актуальним науково-практичним завданням.

Виникає зацікавленість у встановленні закономірностей впливу складу інтумесцентної композиції на основі епоксидних олігомерів на кратність спучення коксового шару.

У якості об'єкту дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ-2093-92), затверділі затвердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-357-00203447-99). Для зниження горючості і, одночасно, для прискорення утворення міцного коксового залишку до їх складу вводили поліфосфат амонію (ПФА) – джерело фосфорної кислоти. ПФА за умов температурного впливу розкладається з утворенням газоподібного аміаку фосфорної кислоти та води у вигляді пари за схемою [114]:



Як джерело вуглецю використовувався сам плівкоутворювач – епоксидна смола, а також додатково вводили пентаеритрит (ПЕ) та терморозширюваний графіт (ТГ). Як реологічна добавка – колоїдний діоксид кремнію (аеросил). Як додатковий газоутворювач – гідроксид алюмінію (Al(OH)₃).

Дослідження проводилися для трьох систем:

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

2 – поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт (ПФА: Al(OH)₃:ТГ) (композиція ПАГ);

3 – поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА:Al(OH)₃:аеросил) (композиція ПАА).

Оскільки продукти термічного розкладання поліфосфату амонію (аміак та вода у вигляді пари) газоподібні, то додаткового газоутворювача у систему поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширений графіт (ПФА:ПЕ:ТГ) не вводили.

У системі ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ як додаткове джерело вуглецю використовували терморозширений графіт та у якості газоутворювача гідроксид алюмінію.

У системі ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил у якості газоутворювача гідроксид алюмінію та у якості реологічної добавки – аеросил. Додаткове джерело вуглецю не вводили.

Дослідження проводилися згідно теорії планування експериментів з побудовою ортогонального композиційного плану другого порядку [94].

В результаті патентного аналізу та обробки даних наведених у науковій літературі, а також за результатами попередніх досліджень, які представлені у розділі 3.2, зроблено припущення про вміст компонентів у композиції системи ПФА:ПЕ:ТГ у межах, наведених у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

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

Фактори	Рівні варіювання		
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

Функцією відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_L , що визначали за методикою ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [89] при температурі камери муфельної печі $340 \pm 5^\circ\text{C}$.

Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА:ПЕ:ТГ (ППГ) наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Розширена матриця планування і результати експерименту композиції системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ) при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Дослід	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$K_{Л1}$	
								y_{u1}	y_{u2}
1	1	1	1	1	1	1	1	35	38
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	51	48
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	23	19
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	37	42
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	16	17
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	20	24
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	10	14
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	17	20
9	1	0	0	0	0	0	0	21	23
10	1	1,215	0	0	0	0	0	18	14
11	1	-1,215	0	0	0	0	0	4	7
12	1	0	1,215	0	0	0	0	41	37
13	1	0	-1,215	0	0	0	0	32	36
14	1	0	0	1,215	0	0	0	14	18
15	1	0	0	-1,215	0	0	0	27	30

Перевірку відтворюваності дослідів здійснювали за критерієм Кохрена. Після обробки експериментальних даних були отримані розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ) (табл. 3.4) та здійснено оцінку їх значущості за допомогою критерію Стьюдента.

Таблиця 3.4

Розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ)

№	Коефіцієнт регресії	Співвідношення факторів	Значення коефіцієнтів регресії
			$K_{Л1}$
1	b'_0	1	25,1
2	b_1	x_1	8,2398
3	b_2	x_2	3,61291
4	b_3	x_3	-5,3579
5	$b_{1'1}$	$x_1^2 - 11/15$	-6,6086
6	$b_{2'2}$	$x_2^2 - 11/15$	10,8243
7	$b_{3'3}$	$x_3^2 - 11/15$	1,177
8	b_{12}	$x_1 x_2$	2,1875
9	b_{13}	$x_1 x_3$	-2,4375
10	b_{23}	$x_2 x_3$	0,8125

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

Коефіцієнт вважається значимим, якщо виконується нерівність:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0,05; f_y)} \frac{s_y}{\sqrt{n}} \quad (3.1)$$

$$t_{(0,05; 15)} = 2,13.$$

$$\Delta b_i = 2,13 \frac{6,23^{0,5}}{\sqrt{15}} = 1,37.$$

Як видно із розрахунків, коефіцієнти регресії $b_{3'3}$ та b_{23} є не значимими оскільки перекриваються довірчими інтервалами, а, отже, дорівнюють нулю.

Оскільки було проведення перетворення квадратичної змінної, то щоб перейти до звичайної форми запису необхідно знайти величину b_0 за формулою:

$$b_0 = b'_0 - \sum_{1 \leq i \leq k} \varphi \cdot b_{ii} \cdot , \quad (3.2)$$

$$b_0 = 25,1 - \frac{11}{15}(-6,60856 + 10,82428 + 1,176983) = 21,15 .$$

У результаті отримали рівняння регресії, яке описує залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛЛ}$ від вмісту компонентів інтумесцентної композиції системи ПФА:ПЕ:ТГ (ППГ) на основі епоксидного олігомеру:

$$K_{ЛЛ} = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1^2 + 10,82x_2^2 \quad (3.3)$$

Критерій Кохрена:

$$G = 0,134 \leq G_{(0,05;15;1)} = 0,4709$$

Критерій Фішера:

$$F = 2,54 < F_{(0,05;5;15)} = 2,9013$$

Експеримент відтворюваний. Модель адекватна.

За рівняннями регресії побудовані поверхні відгуку (рис. 3.17-3.19), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛЛ}$ інтумесцентної композиції системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ) на основі епоксидного олігомеру від вмісту поліфосфату амонію (x_1), пентаеритриту (x_2) та терморозширюваного графіту (x_3).

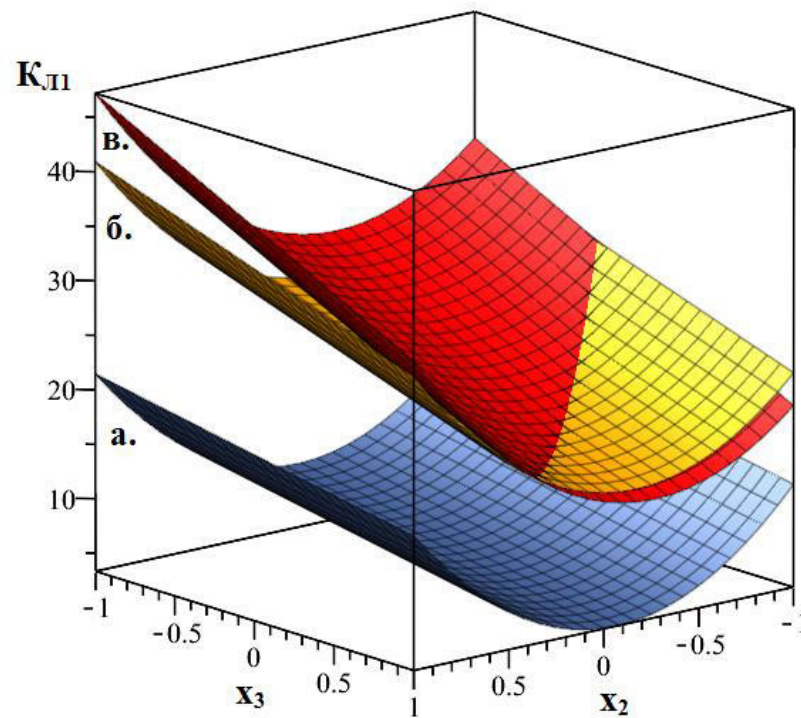


Рис. 3.17. Залежність кратності спучення $K_{Л1}$ зразка композиції ППГ від вмісту пентаеритриту x_2 та терморозширюваного графіту x_3 при кількості поліфосфату амонію x_1 : а – $x_1 = -1$; б – $x_1 = 0$; в – $x_1 = 1$

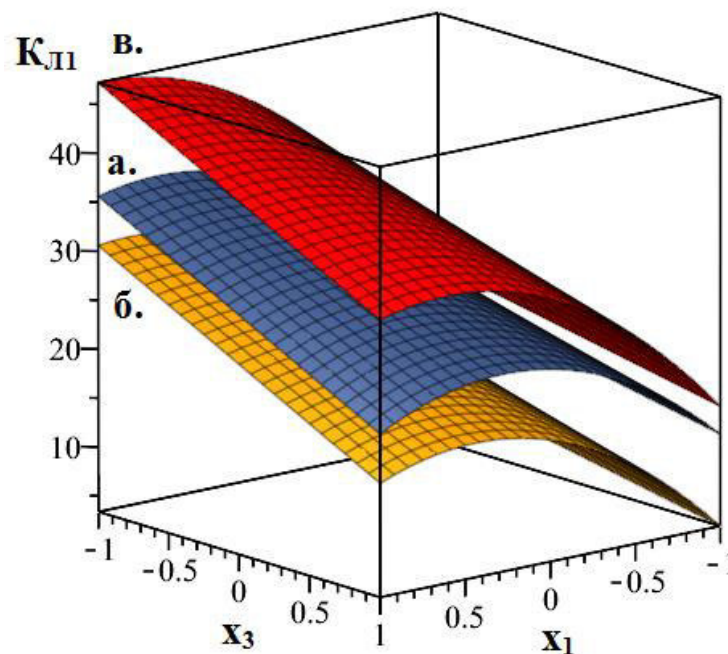


Рис. 3.18. Залежність кратності спучення $K_{Л1}$ зразка композиції ППГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та терморозширюваного графіту x_3 при кількості пентаеритриту x_2 : а – $x_2 = -1$; б – $x_2 = 0$; в – $x_2 = 1$

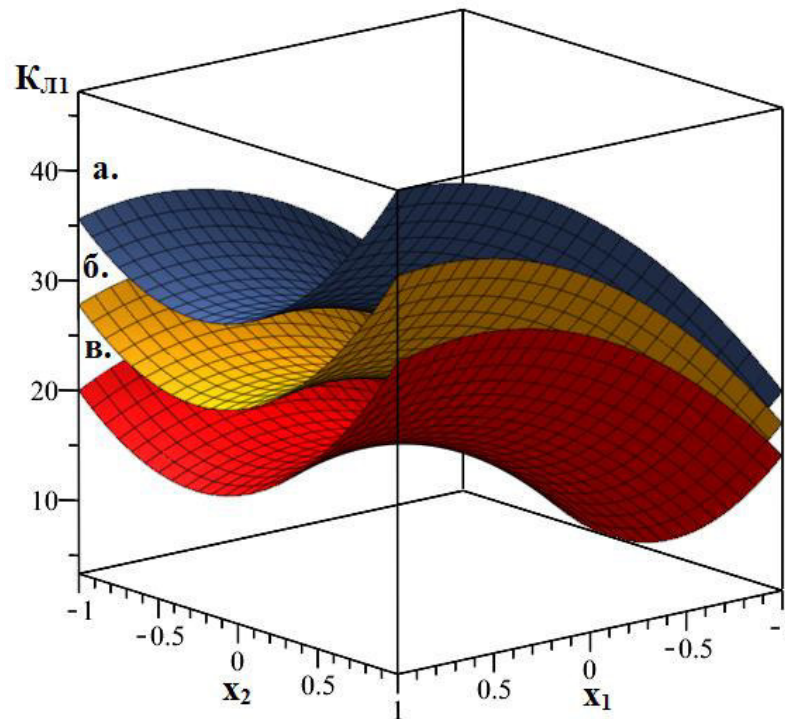


Рис. 3.19. Залежність кратності спучення $K_{ЛІ}$ зразка композиції ППГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та пентаеритриту x_2 при кількості терморозширюваного графіту x_3 : а – $x_3 = -1$; б – $x_3 = 0$; в – $x_3 = 1$

Як бачимо із рис. 3.17-3.19 (поверхня «в»), найкращі показники по кратності спучення ($K_{ЛІ} = 48$) досягаються при введенні максимальної кількості поліфосфату амонію та пентаеритриту та мінімальному значенні терморозширюваного графіту. При цьому екстремум поверхні відгуку знаходиться на межі варіювання поліфосфату амонію.

Аналіз поверхонь відгуку рис. 3.17-3.19 свідчить про недоцільність збільшення вмісту терморозширюваного графіту у композиції, оскільки це призводить до зменшення кратності спучення. Введення пентаеритриту у досліджуваних межах для композиції на основі епоксидної смоли модифікованої системою ПФА: ПЕ: ТГ призводить спочатку до зниження кратності спучення з мінімумом у межах наповнення 23-26 мас. ч. пентаеритриту, а потім до зростання $K_{ЛІ}$ до 46.

Порівнюючи отримані значення із результатами дослідження залежності лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л}$ епоксиолімеру від вмісту

поліфосфату амонію при випробуваннях за температури 350°C (рис. 3.2) бачимо, що відбулося 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.).

У порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА: ПЕ 25 та 30 мас.ч відповідно відбулося збільшення K_L на 77% (48 проти 27) (рис. 3.4). У порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА: ТГ (графіт) 25 та 3 мас.ч відповідно відбулося збільшення K_L на 45% (48 проти 33) (рис. 3.10). 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.

Дослідження системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (композиція ПАГ) проводили у такий же спосіб, як і для системи ПФА: ПЕ: ТГ. Інтервали варіювання та номінальні значення факторів визначалися з результатів літературного огляду та експериментальних досліджень, представлених у розділі 3.2. Значення факторів і їх інтервали варіювання композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) представлено у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Значення факторів і їх інтервали варіювання
композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ)

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 терморозширюваного графіту, мас.ч. (x_3)	2	4	6

Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) наведені у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Розширена матриця планування і результати експерименту композиції системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Дослід	x_0	x_1	x_4	x_3	x_1x_4	x_1x_3	x_4x_3	K_{L2}	
								y_{u1}	y_{u2}
1	1	1	1	1	1	1	1	49,5	47
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	57	54,5
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	21	19
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	19,5	17,5
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	30	31
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	52,5	51,5
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	57,5	55,5
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	62	63
9	1	0	0	0	0	0	0	57	55,5
10	1	1,215	0	0	0	0	0	34,5	36
11	1	-1,215	0	0	0	0	0	56	56,5
12	1	0	1,215	0	0	0	0	65	62,5
13	1	0	-1,215	0	0	0	0	52	51,5
14	1	0	0	1,215	0	0	0	42	40,5
15	1	0	0	-1,215	0	0	0	53	55

Значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) наведено у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА:Al(OH)₃:ТГ (ПАГ)

№	Коефіцієнт регресії	Співвідношення факторів	Значення коефіцієнтів регресії
			K _{Л2}
1	b' ₀	1	46,8333
2	b ₁	x ₁	-7,7159
3	b ₄	x ₄	3,9788
4	b ₃	x ₃	-4,4728
5	b _{1'1}	x ₁ ² - 11/15	-8,2495
6	b _{4'4}	x ₄ ² - 11/15	-0,1255
7	b _{3'3}	x ₃ ² - 11/15	-6,9801
8	b ₁₄	x ₁ x ₄	12,75
9	b ₁₃	x ₁ x ₃	2,6875
10	b ₄₃	x ₄ x ₃	-3,0625

Здійснимо оцінку значущості коефіцієнтів регресії за критерієм Стьюдента.

$$\Delta b_i = 2,13 \frac{1,5^{0,5}}{\sqrt{15}} = 0,67.$$

Як видно із розрахунків, коефіцієнт регресії b_{4'4} не значимий.

Для переходу до звичайної форми запису знаходимо величину b₀:

$$b_0 = 46,8333 - \frac{11}{15}(-8,2495 - 0,1255 - 6,9801) = 58,09.$$

У результаті отримали рівняння регресії, яке описує залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л2}$ від вмісту компонентів інтумесцентної композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) на основі епоксидного олігомеру:

$$K_{Л2} = 58,09 - 7,72x_1 + 3,98x_4 - 4,47x_3 + 12,75x_1x_4 + 2,69x_1x_3 - 3,06x_4x_3 - 8,25x_1^2 - 6,98x_3^2 \quad (3.4)$$

Критерій Кохрена:

$$G = 0,139 \leq G_{(0,05;15;1)} = 0,4709$$

Критерій Фішера:

$$F = 2,5 < F_{(0,05;5;15)} = 2,9013$$

Експеримент відтворюваний. Модель адекватна.

За рівняннями регресії побудовані поверхні відгуку (рис. 3.20-3.22), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л2}$ інтумесцентної композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) на основі епоксидного олігомеру від вмісту поліфосфату амонію (x_1), гідроксиду алюмінію (x_4) та терморозширюваного графіту (x_3).

Поверхні відгуку, представлені на рис. 3.20-3.22 показують складний взаємозв'язок між вмістом компонентів у епоксиолімері, наповненому системою ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ), та лінійним коефіцієнтом спучення $K_{Л2}$ при різному співвідношенні складових. Для системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) (рис. 3.21, поверхня «а») найкращі показники по кратності спучення ($K_{Л2} = 66$) досягаються при введенні поліфосфату амонію у кількості близькій до нижньої межі варіювання та вмісту графіту у межах 2,5-3,5 мас. ч. при мінімальному вмісті гідроксиду алюмінію.

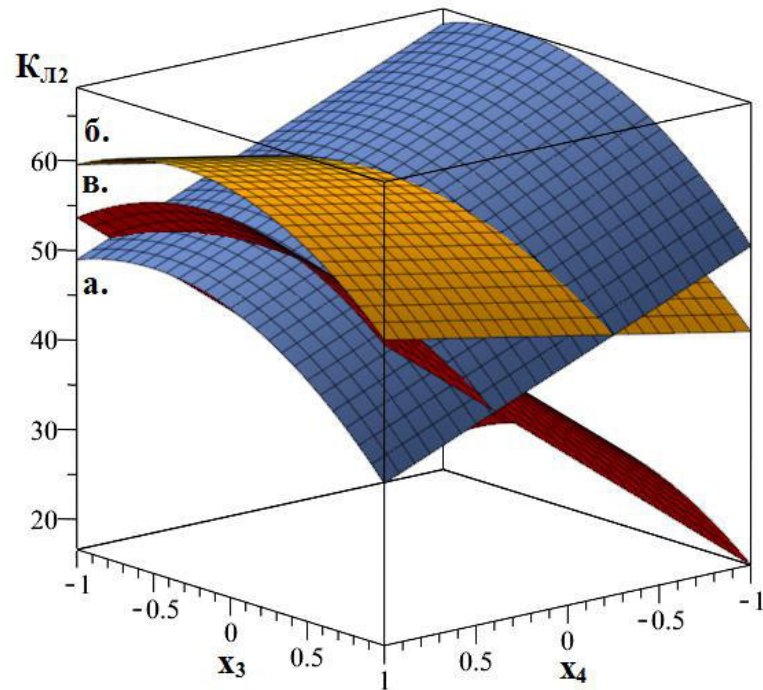


Рис. 3.20. Залежність кратності спучення $K_{Л2}$ зразка композиції ПАГ від вмісту гідроксиду алюмінію x_4 та терморозширюваного графіту x_3 при кількості поліфосфату амонію x_1 : а – $x_1 = -1$; б – $x_1 = 0$; в – $x_1 = 1$

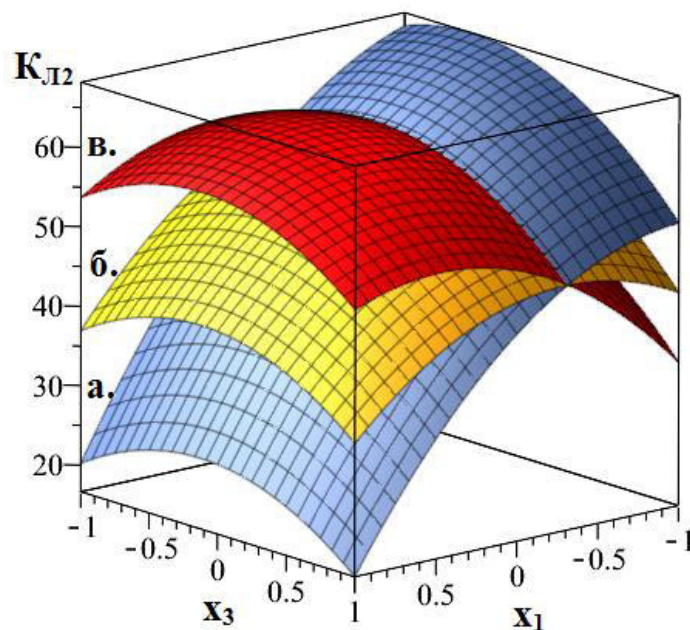


Рис. 3.21. Залежність кратності спучення $K_{Л2}$ зразка композиції ПАГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та терморозширюваного графіту x_3 при кількості гідроксиду алюмінію x_4 : а – $x_4 = -1$; б – $x_4 = 0$; в – $x_4 = 1$

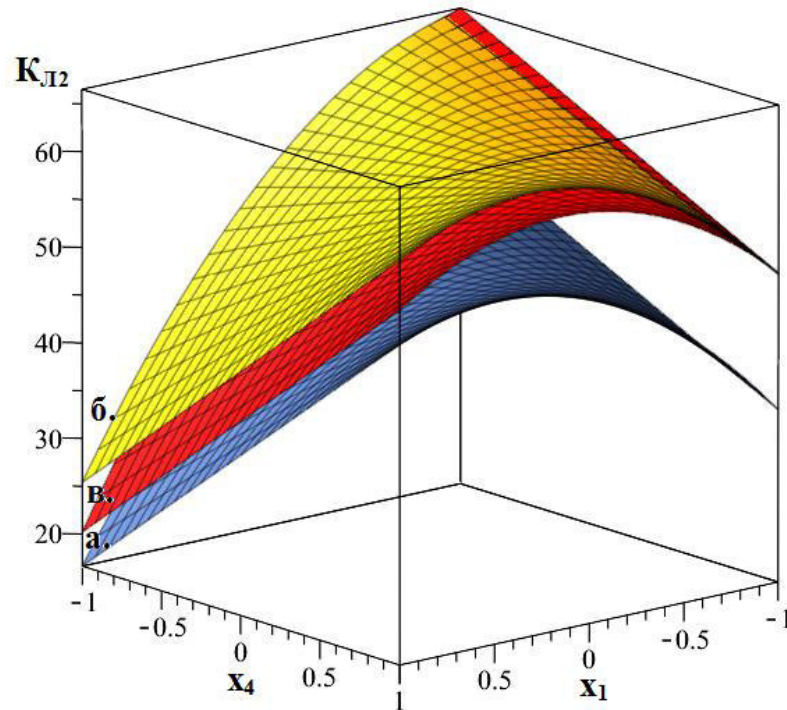


Рис. 3.22. Залежність кратності спучення K_{L12} зразка композиції ПАГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та гідроксиду алюмінію x_4 при кількості терморозширюваного графіту x_3 : а – $x_3 = -1$; б – $x_3 = 0$; в – $x_3 = 1$

Порівнюючи ці значення із результатами дослідження залежності лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту поліфосфату амонію при випробуваннях за температури 350°C (рис. 3.2) бачимо, що відбулося збільшення кратності спучення епоксиполімеру на 10 % (66 при вмісті ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) 20:15:3 мас. ч. відповідно, проти 60 при вмісті ПФА 30 мас.ч.). Отже, використання газотворювача є доцільним. Крім того структура утвореного пінококсу є дрібнопористою з незначним вкрапленням «бульбашок» з середнім діаметром (рис. 3.23), що позитивно впливає на теплоізолюючі властивості ІВП.

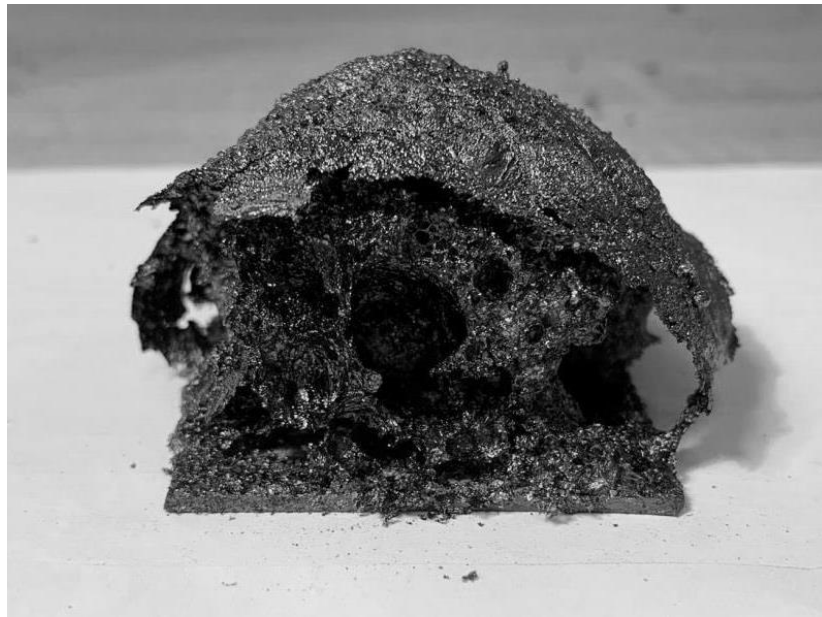


Рис. 3.23. Структура пінококсу зразка композиції епоксиполімеру системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) при вмісті компонентів 20:15:3 мас. ч. відповідно

Децо менша кратність спучення забезпечується при наповненні композиції системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) у межах ПФА – 26-28 мас.ч., $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 25 мас.ч., ТГ – 3,2-4,2 мас.ч. та становить $K_{\text{ЛД}} = 62$. Оскільки, у другому випадку у епоксиполімері вміст компонентів поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію вищий, то можна зробити припущення про нижчу горючість композиції епоксиполімеру системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ з таким співвідношенням компонентів.

Дослідження системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (композиція ПАА) проводили у такий же спосіб, як і для систем ПФА: ПЕ: ТГ та ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ. Інтервали варіювання та номінальні значення факторів визначалися з результатів літературного огляду та експериментальних досліджень, представлених у розділі 3.2. Значення факторів і їх інтервали варіювання композиції системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (ПАА) представлено у таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

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

Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) наведені у табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Розширена матриця планування і результати експерименту композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Дослід	x_0	x_1	x_4	x_5	x_1x_4	x_1x_5	x_4x_5	$K_{ЛЗ}$	
								Y_{u1}	Y_{u2}
1	1	1	1	1	1	1	1	32,5	31
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	54,5	56,5
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	22	19,5
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	20	22
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	20,5	18
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	43	44
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	47	45
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	52,5	54
9	1	0	0	0	0	0	0	41,5	43,5
10	1	1,215	0	0	0	0	0	25	27

Продовження таблиці 3.9

11	1	-1,215	0	0	0	0	0	32	30,5
12	1	0	1,215	0	0	0	0	49	50,5
13	1	0	-1,215	0	0	0	0	44,5	46,5
14	1	0	0	1,215	0	0	0	27,5	25
15	1	0	0	-1,215	0	0	0	47	44,5

Значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) наведено у таблиці 3.10.

Таблиця 3.10

Розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА)

№	Коефіцієнт регресії	Співвідношення факторів	Значення коефіцієнтів регресії
			$K_{ЛЗ}$
1	b'_0	1	37,2
2	b_1	x_1	-3,595
3	b_4	x_4	1,2931
4	b_5	x_5	-7,23
5	b_{1^1}	$x_1^2 - 11/15$	-7,706
6	b_{4^4}	$x_4^2 - 11/15$	5,157
7	b_{5^5}	$x_5^2 - 11/15$	-2,7131
8	b_{14}	x_1x_4	10,25
9	b_{15}	x_1x_5	0,9375
10	b_{45}	x_4x_5	-5,0625

Здійснимо оцінку значущості коефіцієнтів регресії за критерієм Стьюдента.

$$\Delta b_i = 2,13 \frac{1,97^{0,5}}{\sqrt{15}} = 0,77.$$

Як видно із розрахунків, усі коефіцієнти регресії значимі.

Для переходу до звичайної форми запису знаходимо величину b_0 :

$$b_0 = 37,2 - \frac{11}{15}(-7,7060 + 5,1570 - 2,7131) = 41,1.$$

У результаті отримали рівняння регресії, яке описує залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛЗ}$ від вмісту компонентів інтумесцентної композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) на основі епоксидного олігомеру:

$$\begin{aligned} K_{ЛЗ} = & 41,1 - 3,59x_1 + 1,29x_4 - 7,23x_5 + 10,25x_1x_4 + 0,94x_1x_5 - \\ & - 5,06x_4x_5 - 7,71x_1^2 + 5,16x_4^2 - 2,71x_5^2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Критерій Кохрена:

$$G = 0,106 \leq G_{(0,05;15;1)} = 0,4709$$

Критерій Фішера:

$$F = 2,89 < F_{(0,05;5;15)} = 2,9013$$

Експеримент відтворюваний. Модель адекватна.

За рівняннями регресії побудовані поверхні відгуку (рис. 3.24-3.26), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛЗ}$ інтумесцентної композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) на основі епоксидного олігомеру від вмісту поліфосфату амонію (x_1), гідроксиду алюмінію (x_4) та аеросилу (x_5).

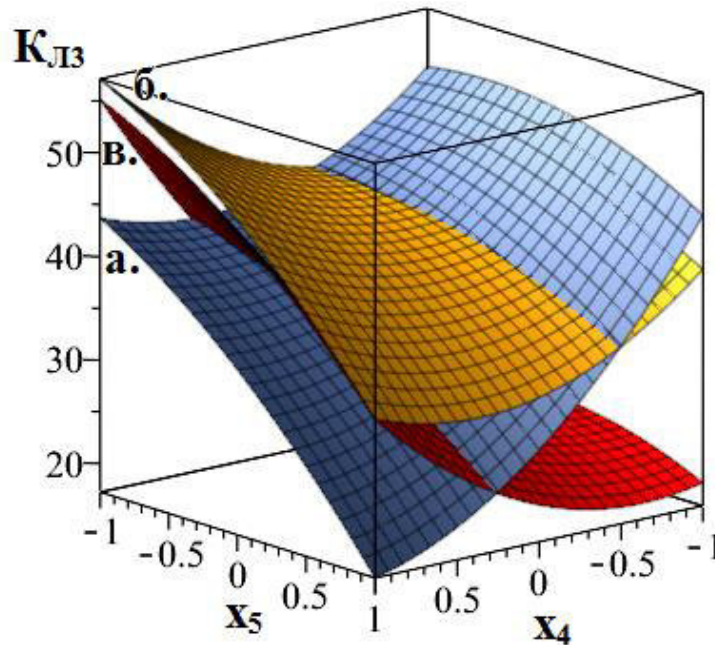


Рис. 3.24. Залежність кратності спучення $K_{ЛЗ}$ зразка композиції ПАА від вмісту гідроксиду алюмінію x_4 та аеросилу x_5 при кількості поліфосфату амонію x_1 : а – $x_1 = -1$; б – $x_1 = 0$; в – $x_1 = 1$

Поверхні відгуку, представлені на рис. 3.24-3.26 показують взаємозв'язок між вмістом компонентів у епоксиполімері, наповненому системою ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА), та лінійним коефіцієнтом спучення $K_{ЛЗ}$ при різному співвідношенні складових. Найбільше значення лінійного коефіцієнту спучення ($K_{ЛЗ} = 58$) досягається при вмісті поліфосфату амонію у межах 23-27 мас.ч., гідроксиду алюмінію – 25 мас. ч. та аеросилу – 1 мас.ч, що на 4 % менше за контрольний зразок (рис. 3.2), наповнений лише ПФА у кількості 30 мас.ч.

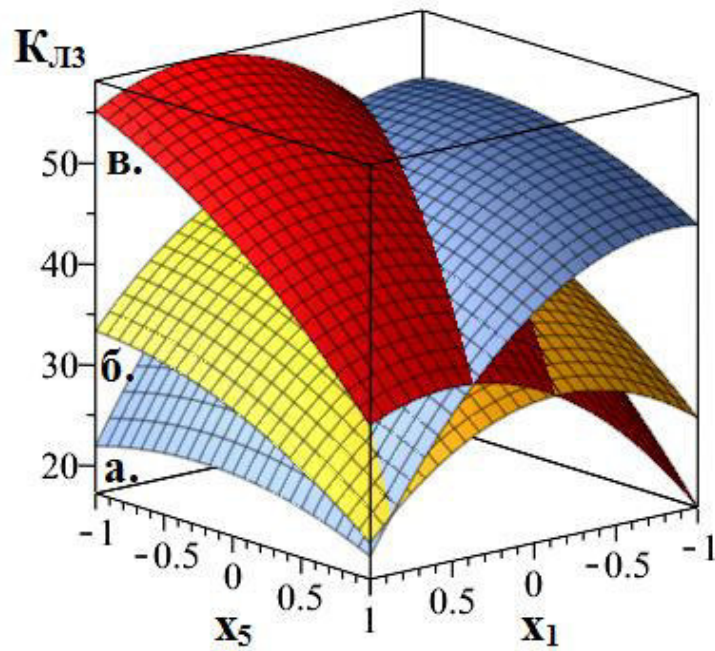


Рис. 3.25. Залежність кратності спучення $K_{ЛЗ}$ зразка композиції ПАА від вмісту поліфосфату амонію x_1 та аеросилу x_5 при кількості гідроксиду алюмінію x_4 : а – $x_4 = -1$; б – $x_4 = 0$; в – $x_4 = 1$

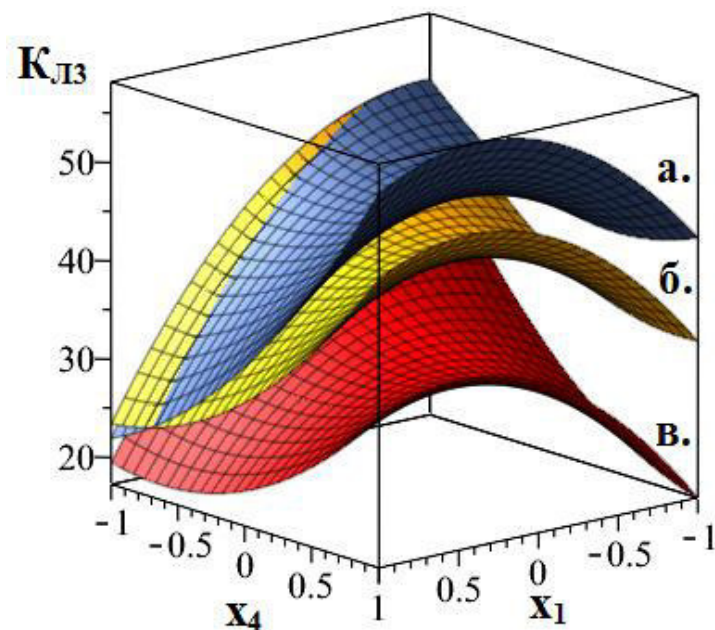


Рис. 3.26. Залежність кратності спучення $K_{ЛЗ}$ зразка композиції ПАА від вмісту поліфосфату амонію x_1 та гідроксиду алюмінію x_4 при кількості аеросилу x_5 : а – $x_5 = -1$; б – $x_5 = 0$; в – $x_5 = 1$

У порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 25 та 25 мас.ч відповідно відбулося збільшення K_L на 132 % (58 проти 25) (рис. 3.4). У порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА: аеросил 25 та 1 мас.ч відповідно відбулося збільшення K_L на 65% (58 проти 35) (рис. 3.10). Отже, сумісне введення у полімерну матрицю наповненого ПФА епоксиполімеру гідроксиду алюмінію як газоутворювача та реологічної добавки – аеросилу, дає позитивний ефект у збільшенні кратності спучення покриття в 1,6-2,3 рази у порівнянні з композиціями, наповненими ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ПФА: аеросил окремо. Кратність спучення при цьому у порівнянні з контрольним зразком, наповненим лише ПФА у кількості 30 мас.ч. (рис. 3.2) залишається, приблизно, на тому ж рівні 58 проти 60.

Отже, у результаті було здійснено дослідження закономірностей впливу складу інтумесцентної композиції на основі епоксидних олігомерів систем ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) та ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (ПАА) на кратність спучення коксового шару.

3.4. Висновки до розділу 3

Результати експериментальних досліджень представлені у даному розділі дозволяють отримати уявлення про вплив вмісту окремих складових композицій та їх сукупності на властивості вогнезахисного покриття як експлуатаційні, так і вогнезахисні. Аналіз та узагальнення отриманих під час виконання експериментів даних дозволили сформулювати наступні висновки:

1. Експлуатаційні характеристики вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу значною мірою залежать від природи використовуваного у системі плівкоутворювача. Встановлено, що серед досліджуваних вогнезахисних покриттів на основі полімеракрилової Tritex PA50, стиролакрилової Tritex SA50, полівінілацетатної дисперсії Д51С та епоксидної смоли ЕД-20, які мали фіксований вміст поліфосфату амонію,

меламіну та пентаеритриту у співвідношенні 3:1:1 відповідно, за сукупністю показників – адгезійною міцністю, водостійкістю та стійкостями до дії кислотного та лужного середовищ, – найкращими характеристиками володіють ІВП на епоксидній основі.

2. Встановлено залежності кратності спучення, втрати маси епоксиполімерів та досліджено структуру захисного вуглецевого шару у епоксиполімерах, наповнених поліфосфатом амонію та бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію, десятиводним тетраборатом натрію, оксидом титану (IV), пентаеритритом, аеросилом і терморозширюваним графітом при випробуваннях за температур 350°C, 400°C та 450°C. Встановлено, що найбільш ефективними з точки зору кратності спучення є добавки оксиду титану (IV) та гідроксиду алюмінію.

3. Встановлено, що за ефективністю утворення дрібнодисперсної піни вуглецевого теплоізолюючого шару у епоксиполімерах наповнених поліфосфатом амонію досліджувані добавки можна розмістити у наступній послідовності:

графіт > ПЕ > Al(OH)₃ > TiO₂ > бура > аеросил.

4. 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.

5. Показано, що при наповненні епоксиполімерів системою поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт відбувається зростання лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру при випробуваннях за температури 350°C у порівнянні з кратністю спучення епоксиполімерів наповнених бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію та поліфосфату амонію з терморозширюваним графітом.

РОЗДІЛ 4.

РОЗРОБКА СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

4.1. Оптимізація складів інтумесцентних вогнезахисних покриттів

Розробка ефективних вогнезахисних покриттів з покращеними експлуатаційними властивостями не повинна іти у розріз із основною їх функцією – забезпеченням нормативної межі вогнестійкості для будівельних конструкцій. Як уже зазначалося у попередніх розділах, одним із критерієм ефективності вогнезахисного покриття є кратність спучення, яка визначається згідно із методиками наведеними у ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Попередні дослідження, представлені у розділі 3, дозволили встановити закономірності, що дозволяють цілеспрямовано регулювати кратність спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів наповнених системами ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ) та ПФА: Al(OH)₃: аеросил (ПАА). Для встановлення оптимального вмісту зазначених компонентів необхідно вирішити оптимізаційну задачу знаходження екстремуму функцій для відповідних математичних моделей.

Дослідимо на умовні екстремуми функції, що описуються рівняннями регресії залежності лінійного коефіцієнта спучення K_L від вмісту компонентів інтумесцентної композиції.

Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л1}$ композиції на основі епоксидного олігомеру від вмісту компонентів системи поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморзширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ) (композиція ППГ) описується рівнянням регресії 3.3:

$$K_{Л1} = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1^2 + 10,82x_2^2$$

Використання програмного пакету SMath Studio Cloud дозволяє отримати значення факторів варіювання та значення функції у точці екстремуму.

Для композиції ППГ:

$$47.20463313, \{ [\{ x_1 = 0.9735249622, x_2 = 1., x_3 = -1. \}, 47.20463313] \}$$

Як бачимо із результатів оптимізації, екстремум функції 3.3 лежить на верхній межі варіювання фактору x_2 (пентаеритрит), на нижній межі варіювання фактору x_3 (терморозширюваний графіт) та за x_1 (поліфосфат амонію), що дорівнює 0,97. При цьому функція $K_{Л1}$ досягає значення 47,2.

При перерахунку із кодованих значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{Л1} = 47,2$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 29,9 мас.ч.;

Пентаеритриту (x_2) – 30 мас. ч.;

Терморозширюваного графіту (x_3) – 3 мас.ч.

Вогнезахисне епоксидне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ППГ.

Покриття ППГ з оптимальним вмістом компонентів має не достатньо високий лінійний коефіцієнт спучення (47,2).

Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л2}$ композиції на основі епоксидного олігомеру від вмісту компонентів системи поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт (ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ) (композиція ПАГ) описується рівнянням регресії 3.4:

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

Для композиції ПАГ значення факторів варіювання та значення функції

у точці екстремуму:

$$68.16616046, \{ [\{ x_1 = -1., x_3 = -0.5128939828, x_4 = -1. \}, 68.16616046] \}$$

Отже, екстремум функції 3.4 знаходиться на межі варіювання x_1 та x_4 при мінімальному вмісті цих компонентів та за x_3 що дорівнює $-0,51$. При цьому значення функції $K_{Л2}$ досягає значення $68,1$.

При перерахунку із кодованих значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{Л2} = 68,1$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 20 мас.ч.;

Гідроксиду алюмінію (x_4) – 15 мас. ч.;

Терморозширюваного графіту (x_3) – 3 мас.ч.

Вогнезахисне епоксiamінне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ПАГ-1.

Дослідження [104] показали, що низький вміст поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію у епоксиолімерах (20 і 15 мас.ч. відповідно) не забезпечує вимоги щодо не горючості покриття. Кисневий індекс при такому співвідношенні компонентів становить лише 27 %, тоді як для того щоб виконувалась умова «самозгасання» – тобто покриття не підтримувало горіння – кисневий індекс повинен мати значення не менше 29 %.

Як видно із рис. 3.20-3.22 при наповненні композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) у межах ПФА – 25-29 мас.ч., $Al(OH)_3$ – 25 мас.ч., ТГ – 3,2-4,2 мас.ч. спостерігається екстремум із дещо меншим значенням функції $K_{Л2}$, що досягає 63. Тому було проведено дослідження функції на визначення локального екстремуму для значень вмісту поліфосфату амонію більше 25 мас. ч. (межі варіювання x_1 від 0 до 1) при значеннях терморозширюваного графіту x_3 та гідроксиду алюмінію x_4 у межах варіювання від -1 до 1.

Значення факторів варіювання та значення функції у точці екстремуму композиції ПАГ у визначених межах варіювання:

63.32932571, { [{x₁ = 0.2608403529, x₃ = -0.2699383561, x₄ = 1.}, 63.32932571] }

Отже, локальний екстремум функції 3.4 для заданих меж варіювання знаходиться при значеннях факторів змінних $x_1 = 0,26$, $x_3 = -0,27$ та $x_4 = 1$. При цьому значення функції $K_{Л2}$ досягає величини 63,3.

При перерахунку із кодованих значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{Л2} = 63,3$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 26,3 мас.ч.;

Гідроксиду алюмінію (x_4) – 25 мас. ч.;

Терморозширюваного графіту (x_3) – 3,5 мас.ч.;

Вогнезахисне епоксiamінне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ПАГ-2.

Кисневий індекс при такому співвідношенні поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію згідно досліджень [104] становить 31 %.

Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л3}$ композиції на основі епоксидного олігомеру від вмісту компонентів системи поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: Al(OH)₃: аеросил) (композиція ПАА) описується рівнянням регресії 3.5:

$$K_{Л3} = 41,1 - 3,59x_1 + 1,29x_4 - 7,23x_5 + 10,25x_1x_4 + 0,94x_1x_5 - \\ - 5,06x_4x_5 - 7,71x_1^2 + 5,16x_4^2 - 2,71x_5^2$$

Для композиції ПАА значення факторів варіювання та значення функції у точці екстремуму:

$$56.57328145, \{ [\{x_1 = -0.9584954604, x_4 = -1., x_5 = -1.}, 56.57328145] \}$$

Отже, екстремум функції 3,5 знаходиться на нижніх межах варіювання x_4 та x_5 при мінімальному вмісті цих компонентів та за x_1 що дорівнює -0,96. При цьому значення функції $K_{Л3}$ досягає значення 56,6.

При перерахунку із кодованих значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{ЛЗ} = 56,6$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 20,2 мас.ч.;

Гідроксиду алюмінію (x_4) – 15 мас. ч.;

Колоїдного діоксиду кремнію (аеросилу) (x_5) – 1 мас.ч.

Вогнезахисне епоксидне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ПАА.

Покриття ПАА з оптимальним вмістом компонентів має порівняно високий лінійний коефіцієнт спучення (56,6), проте низький вміст поліфосфату амонію (20,2 мас.ч.) та гідроксиду алюмінію (15 мас.ч.) в композиції ПАА оптимального складу дозволяє зробити припущення про горючість цього покриття.

Узагальнені результати оптимізації складів ІВП на основі епоксиолімерів систем ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ) та ПФА: Al(OH)₃: аеросил (ПАА) зручно представити у вигляді таблиці (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Результати оптимізації складів ІВП на основі епоксиолімерів систем ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ) та ПФА: Al(OH)₃: аеросил (ПАА)

Епоксиолімер	ППГ	ПАГ		ПАА
		ПАГ-1 (оптимальний склад)	ПАГ-2 (раціональний склад)	
1.	2.	3.		4.
Рівняння регресії	$K_{Л1} = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1x_1 + 10,82x_2x_2$	$K_{Л2} = 58,09 - 7,72x_1 + 3,98x_4 - 4,47x_3 + 12,75x_1x_4 + 2,69x_1x_3 - 3,06x_4x_3 - 8,25x_1x_1 - 6,98x_3x_3$	$K_{Л2} = 41,1 - 3,59x_1 + 1,29x_4 - 7,23x_5 + 10,25x_1x_4 + 0,94x_1x_5 - 5,06x_4x_5 - 7,71x_1x_1 + 5,16x_4x_4 - 2,71x_5x_5$	

Продовження таблиці 4.1

	1.	2.	3.		4.
Вміст компоненту, мас.ч.	x ₁ (ПФА)	29,9	20	26,3	20,2
	x ₂ (ПЕ)	30	-	-	-
	x ₃ (ТГ)	3	3	3,5	-
	x ₄ (Al(OH) ₃)	-	15	25	15
	x ₅ (аеросил)	-	-	-	1
Значення функції K _л	47,2	68,1	63,3	56,6	

За результатами оптимізації вогнезахисних складів встановлено, що серед досліджуваних композицій епоксиполімерів наповнених системами ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ) та ПФА: Al(OH)₃: аеросил (ПАА), найкращі показники кратності спучення (лінійний коефіцієнт спучення) має композиція ПАГ. При оптимальному вмісті компонентів епоксиполімеру ПАГ (композиція ПАГ-1) лінійний коефіцієнт спучення K_л досягає 68,1, що на 44 та 20 % більше у порівнянні із композиціями ППГ та ПАА оптимального складу відповідно. Проте низький вміст поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію у епоксиполімерах (20 і 15 мас.ч. відповідно) не забезпечує вимоги щодо не горючості покриття ПАГ-1. При вмісті компонентів композиції ПАГ поліфосфату амонію 26,3 мас.ч., гідроксиду алюмінію 25 мас. ч. та терморозширюваного графіту 3,5 мас.ч. (композиція ПАГ-2) досягається значення лінійного коефіцієнта спучення, що дорівнює 63,3, що на 34 та 12 % більше у порівнянні із композиціями ППГ та ПАА оптимального складу відповідно.

Подальші дослідження проводилися на композиції ПАГ-2 з раціональним вмістом компонентів: поліфосфату амонію 26,3 мас.ч., гідроксиду алюмінію 25 мас. ч. та терморозширюваного графіту 3,5 мас.ч.

Зробимо порівняння характеристик інтумесцентних вогнезахисних

покриттів із визначеними в результаті досліджень функції пропорціями компонентів з характеристиками відомих ІВП. Результати порівняння характеристик ІВП на основі епоксидних олігомерів ПАГ-1 та ПАГ-2 системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) з характеристиками відомих ІВП наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Порівняння характеристик ІВП на основі епоксидних олігомерів складів
ПАГ-1 та ПАГ-2 системи ПФА: $Al(OH)_3$:ТГ (ПАГ)
з відомими вогнезахисними складами

Показник	Вогнезахисне покриття						Покриття на основі МАФ+ИГАК (25+5)*	Покриття на основі МАФ+ИГАК (35+10)*	Аммокоте MW-90
	ПАГ-1			ПАГ-2					
	ПФА (x_1)	ТГ (x_3)	$Al(OH)_3$ (x_4)	ПФА (x_1)	ТГ (x_3)	$Al(OH)_3$ (x_4)			
Кодовані значення	-1	-0,51	-1	0,26	-0,27	1			
Нормальні значення	20	3	15	26,3	3,5	25			
1.	2.			3.			4.	5.	6.
Лінійний коефіцієнт спучення, K_L (розрахунковий)	68,2			63,3					-
Лінійний коефіцієнт спучення, K_L (дослід)	70			64			80	30	29
Кисневий індекс, КІ, %	28			33			25	33,5	-
Адгезія покриття методом Х-надрізу	0			0			-	-	1
Адгезійна міцність методом рівномірного відриву, $\sigma_{відр}$, МПа	7,3			6,7			8,7	-	0,4

Продовження таблиці 4.2

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Водостійкість, Δm_v , % (120 діб)	3,6	4,1	3,8	-	8,4
Стійкість до дії 10% розчину H_2SO_4 , Δm_k , % (120 діб)	4,1	4,4	3,5	-	12,1
Стійкість до дії 10% розчину $NaOH$, Δm_l , % (120 діб)	3,9	4,7	3,9	-	11,9

* – за результатами досліджень [91].

Як бачимо із результатів досліджень розроблені вогнезахисні покриття ПАГ-1 та ПАГ-2, що відрізняються вмістом основних компонентів поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та терморозширюваного графіту, мають переваги за експлуатаційними показниками перед відомими покриттями, у тому числі й на основі епоксиполімерів. Зокрема покриття ПАГ-2 відрізняється високим показником кратності спучення ($K_L = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33\%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{відр.} = 6,7$ МПа), водостійкістю ($\Delta m_v = 4,1\%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_k = 4,7\%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину $NaOH$ ($\Delta m_l = 4,4\%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі. У порівнянні із відомим аналогом покриття на основі епоксиполімеру МАФ+ИГАК (25+5) [91, 115] покриття ПАГ-2 має дещо нижчий показник лінійного коефіцієнту спучення (на 25%), проте має нижчу на 32% горючість (за показником кисневого індексу $KI = 33\%$ проти 25%). У порівнянні з покриттям на основі епоксиполімеру МАФ+ИГАК (35+10) [88] горючість покриття ПАГ-2 істотно не відрізняються (у межах похибки досліду), але показник лінійного коефіцієнту спучення у покриття ПАГ-2 істотно вище (на 213%). Порівняння експлуатаційних властивостей покриття на основі епоксиполімеру МАФ+ИГАК (25+5) [99] та

покриття ПАГ-2 показує, що остання має дещо гірші показники: адгезійна міцність до сталі марки Ст.3 на 30 %, водостійкість на 8 %, стійкість до дії 10%-го розчину H_2SO_4 на 26 % та стійкість до дії 10%-го розчину $NaOH$ на 21 %.

Таким чином, вогнезахисне покриття інтумесцентного типу з раціональним вмістом компонентів поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та терморзширюваного графіту ПАГ-2, має переваги перед наведеними покриттями на основі епоксидного олігомеру за показниками горючості та лінійного коефіцієнта спучення, а перед покриттями на водній основі – за показниками горючості, лінійного коефіцієнта спучення та експлуатаційними характеристиками.

4.2. Дослідження вогнезахисної ефективності розробленого покриття

Підвищення ефективності вогнезахисту металевих конструкцій за допомогою реактивних вогнезахисних покриттів є актуальним науково-технічним завданням. Ефективність покриттів для протипожежного захисту металевих конструкцій визначається часом від початку температурного впливу до моменту досягнення конструкції критичної температури. Методи, що застосовуються для класифікації вогнезахисної здатності інтумесцентних покриттів для несучих металевих конструкцій у Європі [116] та в Україні [89, 117], дозволяють оцінити вогнезахисну ефективність реактивних покриттів в умовах стандартного температурного режиму пожежі.

Разом з тим, випробування за наведеними методами є дуже трудомісткими і такими, що вимагають значних затрат на створення стандартизованих зразків і проведення досліджень.

В той же час, ряд експериментальних досліджень [118-122] присвячено визначенню процесів теплопровідності інтумесцентних вогнезахисних покриттів при нестандартних режимах пожеж. В цих дослідженнях

використовували вогневі печі різної конфігурації та з різних матеріалів. Проте використання цих печей має ряд недоліків такі як потужні конвекційні потоки, в першому випадку, що можуть пошкодити шар спіненого коксу на експериментальному зразку та трудомісткість підготовки експериментальних зразків, в другому випадку.

Тому для прискорення та спрощення проведення експериментальних досліджень використовували метод, що описано в [88, 89]. Перевага методу полягає у простоті підготовки експерименту. Ефективність досліджуваних покриттів визначалась шляхом порівняння часу прогрівання до критичної температури (500°C) зразка металеві пластини, що захищена досліджуваним та відомими вогнезахисним покриттями. Опис методу наведено у розділі 2.

Ефективність вогнезахисного покриття визначали шляхом порівняння часу досягнення критичної температури (500°C) на зовнішній стороні металеві пластини, що захищена вогнезахисними покриттями. Для захисту пластини використовували ІВП «Протерм Стіл», покриття на основі епоксидного полімеру наповненого МАФ+ИГАК та розроблене у результаті досліджень покриття ПАГ-2. Покриття наносили товщиною в 1 мм. Для контролю температури зворотного від нагрівальної камери боку пластини використовували п'ять термопар, розміщених у п'яти точках: перша – в геометричному центрі зразка, а ще чотири – рівновіддалені від центральної точки по діагоналі, на відстані що дорівнює 0,25 довжини цієї діагоналі. Для побудови залежності температури зовнішньої сторони пластини від часу брали середнє арифметичне значення температури виміряне у п'яти точках.

Залежність зміни температури всередині дослідної установки, на зовнішній стороні металеві пластини, а також на зовнішній стороні металеві пластини, захищеної вогнезахисним складом «Протерм Стіл», епоксиполімером, наповненим МАФ+ИГАК [91] та розробленим ІВП на основі епоксиполімеру раціонального складу ПАГ-2 представлено на рис. 4.1.

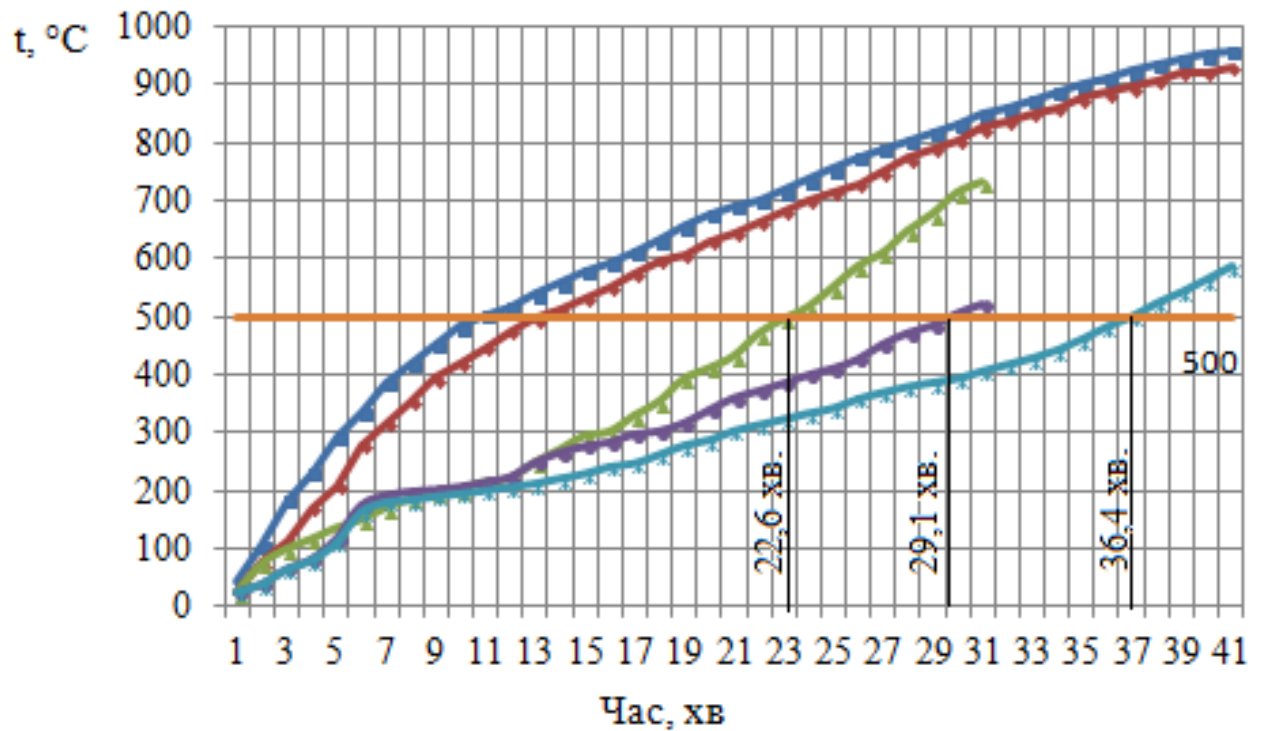


Рис. 4.1. Залежність зміни температури всередині дослідної установки (1), на зовнішній стороні металевої пластини (2), а також на зовнішній стороні металевої пластини, захищеної вогнезахисним складом «Протерм Стил» (3), епоксиполімером, наповненим МАФ+ИГАК [91] (4) та розробленим ІВП на основі епоксиполімеру раціонального складу ПАГ-2 (5).

Як видно із результатів досліджень, час прогрівання зовнішньої сторони незахищеної металевої пластини становить близько 12 хвилин, тоді як використання ІВП дозволяє відтермінувати цей час до 22,6 хв при використанні для вогнезахисту покриття «Протерм Стил». При використанні відомого вогнезахисного покриття на основі епоксиполімеру, наповненого МАФ+ИГАК, час досягнення критичної температури становить 29,1 хв. Використання з метою вогнезахисту розробленого покриття ПАГ-2 дозволяє збільшити час прогрівання металевої пластини до 36,4 хв. Таким чином, ефективність вогнезахисту металу розробленим інтумесцентним вогнезахисним покриттям на епоксидній основі ПАГ-2 у 1,3 рази вище за відомі аналоги та в 1,6 разів вище за ІВП на водній основі.

Крім того, за результатами випробувань ефективності ІВП вдалося встановити, що міцність коксового вогнезахисного шару для покриттів на епоксидній основі – епоксиполімер, наповнений МАФ+ИГАК та покриття ПАГ-2 – значно вище ніж у захисного шару вогнезахисного покриття «Протерм Стил».

4.3. Розробка технологічної документації для впровадження у виробництво вогнезахисного покриття

Вогнезахисне покриття ПАГ-2, що отримане у результаті проведення досліджень, відрізняється від аналогів на епоксидному в'язучому за покращеними показниками горючості та лінійного коефіцієнта спучення, а перед покриттями на водній основі – за показниками горючості, лінійного коефіцієнта спучення та експлуатаційними характеристиками. Ефективність вогнезахисту металу розробленим покриттям ПАГ-2 у 1,3 рази вище за відомі аналоги та в 1,6 разів вище за ІВП на водній основі. Покриття характеризується стійкістю до дії води та агресивних середовищ, що робить можливим її застосування для вогнезахисту будівельних конструкцій у приміщеннях із відповідним середовищем та в умовах атмосферних впливів.

Для прискорення впровадження результатів дослідження потрібна розробка технічної документації для виробництва та рекомендацій із застосування вогнезахисного покриття.

4.3.1. Розробка принципової технологічної схеми виробництва

Основними етапами технологічного процесу виробництва епоксидної композиції для отримання вогнезахисного покриття з покращеними експлуатаційними характеристиками є [123]:

- прийом та підготовка сировини;

- дозування та диспергування сипучих компонентів інтумесцентної системи (поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію, терморозширюваного графіту);
- виготовлення суспензії епоксидної смоли та інтумесцентної системи (пасти);
- фільтрування та фасування пасти (компонент А) ;
- фасування затвердника (компонент Б);
- комплектація складових покриття і відправка на склад готової продукції.

Принципова технологічна схема виробництва інтумесцентного вогнезахисного покриття ПАГ-2 наведена на рис. 4.2.

Композиція виготовляється як двокомпонентна суміш. Перший компонент – компонент А – суміш епоксидної смоли із складовими інтумесцентної системи, що складається із поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію, терморозширюваного графіту у визначених пропорціях та, безпосередньо, із епоксидної смоли. Друга – компонент Б – амінний затвердник. Компоненти споживачам відвантажуються у комплекті. Перед застосуванням безпосередньо перед нанесенням на поверхню, що потребує вогнезахисту, компоненти покриття змішуються у відповідній пропорції.

Під час прийому сировини перевіряється кількість та відповідність вихідних компонентів покриття сертифікату відповідності на сировину за відповідними ознаками.

Епоксидна смола, затвердник та компоненти інтумесцентної системи повинні відповідати характеристикам, що вказані у розділі 2.

У якості плівкоутворювача рекомендується використовувати епоксидну смолу ЕД-20 (ДСТУ 2093-92), у якості затвердника – поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 2413-214-00203312-2002).



Рис. 4.2. Принципова технологічна схема виробництва інтумесцентного вогнезахисного покриття ПАГ-2

Як складові інтумесцентної системи рекомендується використовувати поліфосфат амонію марки Exolit AP 422, гідроксид алюмінію марки TS-303 та терморозширюваний графіт марки GRAFT EG-350.

Складові покриття ПАГ-2 мають співвідношення, наведені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Рецептура інтумесцентного вогнезахисного покриття ПАГ-2

Компонент	Назва складової	Вміст, мас.ч.
Компонент А	Епоксидна смола ЕД-20	100
	Терморозширюваний графіт	3,5
	Пліфосфат амонію	26,3
	Гідроксид алюмінію	25
Компонент Б	Поліетиленполіамін	15

Дозування сипучих компонентів здійснюється за масою із похибкою не більше $\pm 0,5$. Сипучі компоненти дозуються за допомогою платформних ваг.

Диспергування сипучих складових компоненту А здійснюється у бісерному млині МТ-140, що обладнаний водяною сорочкою охолодження та валом зі сталевими дисками. Млин заповнений кульками (бісером) діаметром 2-4 мм, що виготовлені зі скла спеціальної марки. Диспергування наповнювачів здійснюється у рідкому середовищі. Дисперсним середовищем є епоксидна смола, що подається у диспергатор у кількості 40 % від загального об'єму смоли у складі покриття. Заповнення диспергатора сипучими компонентами здійснюється вручну, епоксидної смоли – за допомогою мірника-витратоміра. Температура пасти всередині млина повинна бути у межах 45 ± 2 °С. Ступінь дисперсності пасти після бісерного млина має бути в межах 10-20 мкм.

Після диспергування підготовлена паста пропускається через фільтр з розміром комірки 50 мкм та подається у діжу змішувача, де відбувається її змішування із епоксидною смолою. Дозування епоксидної смоли здійснюється за допомогою мірника-витратоміра.

Після завантаження діжі змішувача здійснюють перемішування протягом однієї години та перевіряють композицію на відповідність до вимог нормативно-технічної документації. При цьому контролюють наступні показники: ступінь дисперсності, загальний вміст твердого залишку та в'язкість. За необхідністю здійснюють корегування складу шляхом додавання смоли чи пасти.

Готовий компонент А інтумесцентного вогнезахисного покриття ПАГ-2 подається для фільтрації, а потім у фасувальний змішувач із якірною мішалкою. Зі змішувача компонент А фасується в ємності об'ємом 20, 10, 5 або 1,5 літри на автоматичній лінії для фасування готової продукції.

Фасування компоненту Б здійснюється за допомогою мірника-витратоміра.

Фасування компоненту А та компоненту Б здійснюється в окремі ємності із розрахунку 10 до 1 відповідно.

Заключним етапом виробництва є комплектація складових покриття і відправка на склад готової продукції.

Готова продукція повинна відповідати вимогам та нормам, що наведені у табл. 4.4.

Інтумесцентне вогнезахисне покриття ПАГ-2 виготовляється як двокомпонентна суміш компонентів А (напівфабрикат покриття) та Б (затвердник), що поставляються у комплекті. Покриття готується безпосередньо перед використанням на місці проведення робіт із вогнезахисту. Перед застосуванням до напівфабрикату покриття (компонент А) додають затвердник (компонент Б) з розрахунку на 100 частин напівфабрикату покриття – 10 частин затвердника по масі.

Технологічні та експлуатаційні характеристики інтумесцентного
вогнезахисного покриття ПАГ-2

№ п/п	Показник	Характеристика
У не затверділому стані		
1.	Зовнішній вигляд	Однорідна в'язка рідина чорного кольору
2.	Життєздатність за температури 20-25 °С, год	1,0-1.5
3.	Умовна в'язкість за температури 25±0,5 °С, Па·с	20-30
4.	Час висихання до ступеня 3 за температури 20±2 °С,	12
5.	Дисперсність, мкм, не менше	50
У затверділому стані		
6.	Кисневий індекс, %, не менше	30
7.	Лінійний коефіцієнт спучення, не менше	60
8.	Адгезія покриття методом Х-надрізу	0
9.	Водостійкість, Δm_v , % (120 діб)	4,1
10.	Стійкість до дії 10% розчину H_2SO_4 , Δm_k , % (120 діб)	4,4
11.	Стійкість до дії 10% розчину $NaOH$, Δm_d , % (120 діб)	4,7

Для розведення покриття ПАГ-2 до робочої в'язкості застосовують розчинник Р-5 В'язкість композиції за. за віскозиметром ВЗ-4 при 20,0±0,5°С повинна становити 20-30 Па·с.

Покриття може наноситися на поверхню як вручну (за допомогою кисті, валика, шпателя), так і за допомогою промислових пульверизаторів.

Перед нанесенням покриття на поверхню будівельну конструкцію необхідно провести її механічне або ручне очищення з подальшим знежиренням вайт-спіритом, бензином або іншим розчинником.

Покриття наносити на підготовлену поверхню рівномірними рухами кисті вздовж та впоперек площини.

Якість робіт забезпечується проведенням виробничого контролю всіх стадій їх виконання. При вхідному контролі перевіряється наявність робочої документації (технічних інструкцій тощо) та відповідність матеріалів технічним умовам та стандартам.

Поопераційний контроль передбачає:

- перевірку підготовки поверхні;
- якість приготованих композицій проводиться зовнішнім оглядом, композиції мають бути добре перемішані, однорідні, не допускається розшарування.

При роботі з цим покриттям та його компонентами слід забезпечити безпечні для працюючих умови відповідно до вимог ГОСТ 12.1.005-88.

Під час роботи з покриттям необхідно дотримуватись вимог «Правила пожежної безпеки в Україні» НАПБ А.01.001-2014.

4.3.2. Розрахунок собівартості виготовлення 1 т покриття

Результати дисертаційних досліджень впроваджені на підприємстві, що спеціалізуються на виготовленні лако-фарбової продукції ТОВ «НВП «Біонік Хаус» (м. Київ) (додаток А.1). Розрахунок собівартості виготовлення 1 т продукції здійснювали з урахуванням особливостей ведення технологічного процесу підприємства.

Норми витрат сировини й матеріалів на виготовлення 1 т продукції наведено у табл. 4.5.

Таблиця вартості сировини й матеріалів для виробництва покриття на епоксидній основі ПАГ-2

Найменування сировини	Норми витрат, кг/т	Ціна, грн. /т	Вартість на 1т, грн. /т
Епоксидна смола ЕД-20	597,24	280000	167227,2
Терморозширюваний графіт	22,12	55000	1216,6
Пліфосфат амонію	148,56	62000	9210,72
Гідроксид алюмінію	156,70	40000	6268
Поліетиленполіамін	88,41	128000	11316,48
Разом	1013,03		195239

Розрахунок матеріальних ресурсів на виробництво 1 т продукту (S_M) [124, 125], урахуваючи дані таблиці 4.4 та коефіцієнт на транспортно-заготівельні витрати (згідно із даними підприємства становить 1,15):

$$S_M = 195239 \cdot 1,15 = 2245249 \text{ грн/т.}$$

Структура собівартості вогнезахисної фарби на підприємстві та розрахунок витрат по статтям калькуляції наведені в таблиці 4.6

Таким чином собівартість виробництва 1 т покриття ПАГ-2 становить 263711,6 грн.

З урахуванням рентабельності (7 %) та ПДВ (20 %) відпускна роздрібна ціна становить:

$$C = 263711,6 \cdot \left(1 + \frac{7}{100}\right) \cdot 1,2 = 338606 \text{ грн/т або } 338,6 \text{ грн/кг.}$$

Калькуляція собівартості 1 т покриття на епоксидній основі ПАГ-2

Статті калькуляції	Витрати	
	Питома вага, %	Величина, грн./т
1. Сировина та матеріали	85,14	224524,9
2. Паливо і енергія на технологічні цілі	8,4	22151,9
3. Заробітна плата виробничих робітників (основна і додаткова)	2,72	7172,0
4. Витрати на утримання та експлуатацію обладнання	1,71	4509,5
5. Загальновиробничі витрати	0,21	553,8
6. Інші виробничі витрати	0,24	632,9
7. Адміністративні витрати	0,2	527,4
8. Витрати на збут	1,38	3639,2
Разом собівартість	100	263711,6

Закордонний аналог вогнезахисного покриття на епоксидній основі Chartek 7 має роздрібну ціну 370 грн/кг. Отже, розроблене вогнезахисне покриття ПАГ-2 має на 8,5 % меншу роздрібну вартість у порівнянні із закордонним аналогом.

4.4. Висновки до розділу 4

1. Проведено оптимізацію досліджуваних вогнезахисних складів систем ППГ, ПАГ та ПАА за лінійним коефіцієнтом спучення. Визначено оптимальний вміст компонентів указаних систем.
2. Визначено раціональний за лінійним коефіцієнтом спучення вміст компонентів ПФА, $Al(OH)_3$ та ТГ у епоксиолімері системи ПАГ, що

дозволяє отримати інтумесцентне вогнезахисне покриття з високим показником кратності спучення ($K_L = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7$ МПа), водостійкістю ($\Delta m_v = 4,1 \%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_k = 4,7 \%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_l = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі.

3. Встановлено, що використання з метою вогнезахисту розробленого покриття ПАГ-2 дозволяє забезпечити захист від прогрівання металевієї пластини до температури $500 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 36,4 хв. Ефективність вогнезахисту металу покриттям на епоксидній основі ПАГ-2, оцінена шляхом порівняння часу прогрівання металевієї пластини, у 1,3 рази вище за відомі аналоги на епоксидній основі та в 1,6 разів вище за ІВП на водній основі.
4. Розроблено принципову технологічну схему виробництва інтумесцентного вогнезахисного покриття ПАГ-2.
5. Проведено розрахунок собівартості виготовлення 1 т покриття. Встановлено, що покриття ПАГ-2 має на 8,5 % меншу роздрібну вартість у порівнянні із закордонним аналогом.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Під час виконання роботи були отримані науково обґрунтовані результати, що дозволили вирішити мету дисертаційних досліджень та поставлені задачі:

1. Проведено аналіз сучасних світових досягнень у сфері розробки та застосування вогнезахисних інтумесцентних покриттів для металевих конструкцій. Визначено основні напрямки модифікації вогнезахисних покриттів та запропоновано способи для досягнення цього.
2. Досліджено залежність експлуатаційних характеристик інтумесцентних вогнезахисних покриттів від природи плівкоутворювача. Встановлено, що за сукупністю показників – адгезійною міцністю, водостійкістю та стійкостями до дії кислотного та лужного середовищ, – найкращими характеристиками володіють ІВП на епоксидній основі.
3. Встановлено, залежності кратності спучення, втрати маси епоксиполімерів та досліджено структуру захисного вуглецевого шару у епоксиполімерах, наповнених поліфосфатом амонію та бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію, десятиводним тетраборатом натрію, оксидом титану (IV), пентаеритритом, аеросилом і терморозширюваним графітом при випробуваннях за температур 350°C, 400°C 450°C. Встановлено, що найбільш ефективними з точки зору кратності спучення є добавки оксиду титану (IV) та гідроксиду алюмінію у кількості по 20 мас.ч., що дозволяє отримати інтумесцентні вогнезахисні покриття з лінійним коефіцієнтом спучення 30-32 та 24-27 відповідно у всьому інтервалі досліджуваних температур. За ефективністю утворення дрібнодисперсної піни вуглецевого теплоізолюючого шару у епоксиполімерах наповнених поліфосфатом амонію досліджувані добавки можна розмістити у наступній

послідовності:

графіт > ПЕ > Al(OH)₃ > TiO₂ > бура > аеросил.

4. Встановлено закономірності, 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.
5. Визначений раціональний за лінійним коефіцієнтом спучення вміст компонентів ПФА, Al(OH)₃ та ТГ у епоксиполімері, що дозволяє отримати інтумесцентне вогнезахисне покриття з високим показником кратності спучення ($K_L = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7$ МПа), водостійкістю ($\Delta m_v = 4,1 \%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H₂SO₄ ($\Delta m_k = 4,7 \%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_l = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі.
6. Встановлено, що ефективність вогнезахисту металу розробленим інтумесцентним вогнезахисним покриттям на епоксидній основі у 1,3 рази вище за відомі аналоги та в 1,6 разів вище за ІВП на водній основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Правила з вогнезахисту Наказ МВС №1064 від 26.12.2018. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0259-19#Text> (дата звернення 10.06.2021).
2. Коровнікова Н.І. Олійник В.В. Аналіз вогнезахисту матеріалів на основі деревини // Пожежна безпека. 2020. №48. С. 71-75.
3. Терлецька І.М., Чорномаз Н.Ю. Підвищення вогнестійкості залізобетонних конструкцій // Матеріали VII науково-технічної конференції «Інформаційні моделі, системи та технології». Тернопіль, 2020. С.197-197.
4. S.H. Okba, A.I.I. Helmy, K.M.M. Morsy. Fire protection of reinforced concrete columns retrofitted using advanced composite materials // 10th international colloquium on structural and geotechnical engineering. Cairo, 2003. pp. 685-694.
5. Пазен О.Ю., Вовк С.Я., Башинський О.І., Пелешко М.З. Визначення ефективності вогнезахисного покриття на основі поліметилфенілсилоксану для сталевих будівельних конструкцій // Пожежна безпека. 2018. №32. С. 55-62.
6. Вахитова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащита стальных конструкций: метод. рекомендации, Київ. 2013. 150 с.
7. Lucherini A., Maluk C. Intumescent coatings used for the fire-safe design of steel structures: A review // Journal of Constructional Steel Research. 2019. №162.– pp.105712
8. Артеменко В.В., Яковчук Р.С., Міллер О.В., Харчук А.І. Підвищення межі вогнестійкості металевих конструкцій вогнезахисними речовинами // Науковий вісник НЛТУ України. 2015. №25(5). С.178-183.

9. Трифонова О.Н. Оптимизация огнезащиты металлических конструкций // *Пожаровзрывобезопасность*. 2013. Т. 22. №. 1. С. 58-62.
10. Шналь Т.М. Вогнестійкість та вогнезахист металевих конструкцій: навч. Посібник. Львів, 2010. 176 с.
11. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Основы огнезащиты стальных конструкций // *Промислове будівництво та інженерні споруди*. 2015. № 2. С. 23-27.
12. Katarzyna Mróz, Izabela Hager, Kinga Korniejenko. Material solutions for passive fire protection of buildings and structures and their performances testing // *Procedia Engineering*. 2016. Volume 151. pp. 284 -291.
13. Morozov, Y. D., Chevskaya, O. N., Filippov, G. A., & Muratov, A. N. Fire-resistant structural steels // *Metallurgist*. 2007. № 51(7). pp.356-366.
14. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащита стальных конструкций. Київ, 2014. 151 с.
15. ДБН В.1.1-7:2016. Пожежна безпека об'єктів будівництва. Загальні вимоги. Київ, 2016. 39 с.
16. Пушкаренко А.С., Васильченко О.В., Квітковський Ю.В., Миргород О.В. Вогнезахисне оброблення будівельних матеріалів і конструкцій. Харків, 2011. 176 с.
17. Вахітова Л. Н., Калафат К. В. Аналитический обзор средств огнезащиты стальных конструкций 2021-2022. Київ, 2020. 200 с.
18. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // *Пожаровзрывоопасность*. 2010. №19.8. С.11-58.
19. Vandersall H. L., Intumescent Coating Systems. Their Development and Chemistry // *J. Fire and Flamm*. 1971. No. 2. pp. 97-140.
20. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II. Mechanism of action in

- polypropylene–ammonium polyphosphate–pentaerythritol mixtures // *Polymer Degradation and Stability*. 1984. Volume 7, pp.25-31.
21. Bertelli G., Goberti P., Marchetti E., Camino G., Di Cortemiglia L. M., Costa L. Structure-Char Forming Relationship in Intumescent Fire Retardant Systems // *Fire Safety Science – Proceedings of the Third International Symposium.*(2006, February) – Routledge, 2006. – pp. 537-546.
22. Завьялов, Д. Е. Повышение эффективности огнезащитных вспучивающихся композиций: дис. ... кандидата техн. наук. Санкт-Петербург, 2013. 118 с .
23. Вахітова Л.М., Таран Н.А., Дріжд В.Л., Придятько С.П. Вогнезахисна ефективність інтумесцентного покриття з домішками нанодисперсних речовин за умов гідротермального старіння // *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2015. Т. 20. №. 2 (54). С. 83-92.
24. Зыбина О.А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов: дис. ... доктора техн. наук. Санкт-Петербург, 2015. 260 с.
25. Alongi Jenny, Zhidong Han, Serge Bourbigot. Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review // *Progress in Polymer Science*. 2015. № 51. pp. 28-73.
26. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. Органические покрытия пониженной горю чести. Ленинград, 1989. 184 с.
27. Morgan Alexander B., Charles A. Wilkie. *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*. Boston, 2014. 403 p.
28. Андрющенко Л.А., Борисенко В.Г., Кудін О.М., Горнескуль М.М. Інтумесцентні вогнезахисні покриття у сучасному будівництві (огляд) // *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2019. № 1(29). С. 121-138.
29. Mariappan Thirumal. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review // *Journal of fire sciences*. 2006. № 34.2. pp. 120-163.

30. Балакин В.М., Селезнёв А.М., Белоногов К.В. Первичная оценка огнезащитных свойств вспучивающихся покрытий на основе различных водных дисперсий // *Пожаровзрывобезопасность*. 2009. №19.6. С. 12-18.
31. Зыбина О. А., Варламов А.В., Мнацаканов С.С. Проблемы технологии коксообразующих огнезащитных покрытий: монография. Новосибирск, 2010. 50 с.
32. Крутолапов А.С., Коробейникова Е.Г. Анализ отечественных патентов изобретения (1994-2016 гг.) в области создания огнезащитных покрытий // *Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России»*. 2018. № 3. С. 31-38.
33. Афанасенко К.А., Билым П.А., Михайлюк А.П. Снижение показателей пожарной опасности полимерных композиционных материалов путем применения связующих, склонных к карбонизации // *Проблемы пожарной безопасности*. 2013. №34. С. 12-17.
34. Натеева В.И., Кельдышева Л.И. Исследование вспучивающихся огнезащитных покрытий на основе водо- и органорастворимых пленкообразователей с дешевым наполнителем // *Вестник Казанского технологического университета*. 2007. Т. 20, № 15. С. 50-53.
35. Liu Z. et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019. Т. 16. №1. pp. 135-145.
36. Григоренко О.М., Карпець К.М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених епоксиполімерів // *Проблемы пожарной безопасности*. 2014. № 35. С. 50–60.

37. Таран Н. А., Вахітова Л. М., Придятько С. П., Бессарабов В. І., Прудченко А. П., Попов А. Ф. Регулювання хімічної структури компонентів вогнезахисних композицій // Вісті Донецького гірничого інституту. 2017. № 1. С. 234-242.
38. Таран Н.А. Влияние оксидов и гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность интумесцентной полимерной композиции // Наукові праці Донецького національного технічного університету. 2013. – Сер.: Хімія і хімічна технологія. С.102-108.
39. Вахітова Л. М. Интумесцентні композиції. Вплив наносполук на структуру коксового шару // Хімічна промисловість України: наукововиробничий журнал. 2013. № 5. С. 9-15.
40. Вахитова Л.Н., Таран Н.А., Дрижд В.Л., Лапушкин М.П., Рыбак В.В., Попов А.Ф. Органомодифицированный монтмориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем // Хімічна промисловість України: науково-виробничий журнал. 2014. № 1. С. 57-62.
41. Zyбина O., Gravit M., Stein Y. Influence of carbon additives on operational properties of the intumescent coatings for the fire protection of building constructions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2017. Vol. 90(1). pp. 012227.
42. Ustinov A., Zyбина O., Tanklevsky L., Lebedev V., Andreev A. Intumescent coatings with improved properties for high-rise construction // E3S Web of Conferences. 2018. № 33. P. 02039.
43. Xiaolang Chen, Hong Wu, Zhu Luo, Bo Yang, Shaoyun Guo. Jie Yu. Synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide on the flame retardancy and thermal properties of polypropylene // Polymer Engineering & Science. 2007. № 47.11. pp. 1756-1760.

44. Ye Lei, Qianghua Wu, and Baojun Qu. Synergistic effects of fumed silica on intumescent flame-retardant polypropylene // *Journal of applied polymer science*. 2010. №115.6. pp. 3508-3515.
45. Mohamad W. F., Ahmad F., Ullah S. Effect of inorganic fillers on thermal performance and char morphology of intumescent fire retardant coating // *Asian J. Sci. Res.* 2013. Volume 6. №. 2. pp. 263-271.
46. Puri Ravindra G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017. 14.1. pp. 1-20.
47. 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. Volume 3. № 132. pp. 634-637.
48. Вахітова Л.М. Калафат К.В., Дріжд В.Л., Таран Н.А. Хімічні рішення проблем вогнезахисту // *Наука та інновації*. 2015. Т.11. № 6. С. 47-56.
49. L. Wang, Y. Dong, C. Zhang, D. Zhang. Experimental study of heat transfer in intumescent coatings exposed to non-standard furnace curves // *Fire Technol.* 2015. № 51.3. pp. 627-643.
50. Freitag, Werner, and Dieter Stoye, eds. *Paints, coatings and solvents*. John Wiley & Sons, 2008. – P. 403
51. Пархоменко В.-П.О, Лавренюк Е.И., Мыхаличко Б.М. Трудногорючие эпоксиаминные композиции: принципы формирования и регулирования показателей пожарной опасности // *Вестник Кокшетауского технического института*. 2018. Т.1. № 29. С. 56.
52. В. Ф. Каблов, А. А. Живаев, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, Е.С. Осипова. Применение гидропрофильного наполнителя для повышения огнестойкости эпоксидных композитов // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2014. №22. С. 97-99.

53. В.А. Ушков, А.В. Копытин, Е.А. Шувалова, В.А. Смирнов. Горючесть и дымообразующая способность композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. 2017. Т.26. №6. С. 31-42.
54. 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.
55. В. А. Ушков, А.В. Копытин, В.А. Селезнев, В.А. Смирнов. Эффективность броморганических антипиренов в эпоксидных композиционных материалах // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. 2017. Т. 26. №. 7. С. 5-15.
56. Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 73-84.
57. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Визначення групи горючості епоксіамінних композицій, модифікованих солями купрум (II) // Проблеми пожарной безопасности. 2017. Вып. 41. С. 124-128.
58. Ушков В. А. Воспламеняемость и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов // Вестник МГСУ. 2017. Т.12. № 8. С. 897-903.
59. Huo Siqi, Song Pingan, Yu Bin, Ran Shiya, Chevali Venkata, Liu Lei, Fang Zhengping and Wang Hao. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives // Progress in Polymer Science. 2021. T. 114. pp. 1-36.
60. Hsiue G. H., Liu Y. L., Tsiao J. Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy: Synergistic effect of phosphorus–silicon on flame retardancy // Journal of Applied Polymer Science. 2000. Volume 78. № 1. pp. 1-7.

61. Silveira M. R. D., Peres R. S., Moritz V. F., Ferreira C. A. Intumescent Coatings Based on Tannins for Fire Protection. // *Materials Research Porto Alegre, RS, Brasi.* 2019. № 22. pp. 1-9.
62. O. Hryhorenko, Ye. Zolkina, N. Saienko, Y. Popov, R. Bikov. Investigation of adhesive-strength characteristics of fire-retardant epoxy polymers modified with metal-containing additives // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng.* K 907.1, Kharkiv, 2020. – pp. 1-6.
63. O. Hryhorenko, N. Saienko, V. Lypovyi, S. Harbuz. Research of effectiveness of wood fire protection by modified epoxy polymers *Int. Sci. Conf. on WFS -2020.* pp. 125-128.
64. Малодика І.Г. Експериментальні дослідження вогнезахисних покриттів для деревини на основі епоксидних композицій, модифікованих неорганічними солями // *Науковий вісник будівництва.* 2006. Вип. 37. С. 180-188.
65. Яковлева Р.А., Попов Ю.В., Саенко Н.В., Шевцова Е.Ю. Огнестойкие эпоксидные композиции для защиты древесины // *Успехи в химии и химической технологии.* 2007. № 6(21). С. 23-28.
66. Яковлева Р. А., Спирина-Смилка Е.Ю., Саенко Н. В., Попов Ю. В., Новак С. В., Коваленко В. В., Шафран Л. М. Влияние антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимерных материалов // *Проблемы пожарной безопасности.* 2011. № 29. С. 175-181.
67. Laik. Suzanne, et al. Fire-retardant epoxy matrices designed for composite materials processed by infusion. // *ECCM16 - 16TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Seville, Spain, 2014.* pp. 1-8.
68. Спирина-Смилка Е.Ю., Яковлева Р.А., Саенко Н.В., Довбиш А.В., Рыбка Е.А. Повышение огнезащитной эффективности вспучивающихся эпоксидных составов // *Проблемы пожарной безопасности.* 2011. №30. С. 247-252.

69. Григоренко, О.М., Карпець К.М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених епоксиполімерів // Проблемы пожарной безопасности. 2014. № 35. С. 50–60.
70. Таран Н.А. Влияние оксидов и гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность интумесцентной полимерной композиции // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2013. № 2 (21). С. 102-108.
71. L. Vakhitova, V. Drizhd, N. Taran, K. Kalafat, V. Bessarabov. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2016. № 6 (10). С. 10-16.
72. Yew M. C., Sulong N. H. R. Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel // Materials & Design. 2012. Volume 34. pp. 719-724.
73. Zhang, Y., Wang, Y. C., Bailey, C. G., & Taylor, A. P. Global modelling of fire protection performance of intumescent coating under different cone calorimeter heating conditions // Fire Safety Journal. 2012. № 50. pp. 51-62.
74. Ullah S., Ahmad F., Yusoff P. S. M. Effect of boric acid and melamine on the intumescent fire-retardant coating composition for the fire protection of structural steel substrates // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 128. №. 5. pp. 2983-2993.
75. Яковлева Р.А., Саенко Н.В., Быков Р.А., Зафтонова Н.Н. Влияние дисперсных минеральных наполнителей на термомеханические свойства и структуру эпоксиполимеров // Науковий вісник будівництва. 2011. №. 63. С. 68-73
76. 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.

77. 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. pp. 1192-1204.
78. La Rosa A. D., Recca A., Carter J. T., McGrail P. T. An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems // *Polymer*. 1999. 40.14. pp. 4093-4098.
79. Григоренко О.М. Исследование эффективности огнезащиты древесины эпоксидными композициями с пониженной дымообразующей способностью // *Проблемы пожарной безопасности*. 2012. №32. С. 57-61.
80. Андронов В.А., Данченко Ю.М., Саенко Н.В., Коссе А.Г., Плисюк Т.И. Оценка эффективности применения эпоксидных полимерных композиций для огнезащиты клееной древесины // *Проблемы пожарной безопасности*. 2014. №36. С. 10-16.
81. Weil E. D. Fire-protective and flame-retardant coatings-A state-of-the-art review // *Journal of fire sciences*. 2011. Vol.29. № 3. pp. 259-296.
82. Ciret Jérémy. Investigation of intumescent coatings for fire protection: application to jet-fire. Diss. Lille, 2010.
83. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій // *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2017. № 15. С. 94-100.
84. Danchenko Y. M., Popov Y. V., Varabash E. S. Influence of acid-base properties of the surface of polymineral fillers on the structure and characteristics of epoxy composites // *Вопросы химии и химической технологии*. 2016. №3 (107). С. 53-60.
85. C.J. Anderson, J. Dziuk, W. Mallow, J. Buckmaster. Intumescent Reaction // *Mechanisms. Journ. of Fire Sci*. 1985. №3. pp. 161-194.

- 86.Образующая изоляционный слой композиция и ее применение: пат. 2650148 Российская федерация. № 2015129322; заявл. 11.12.2013; опубл. 09.04.2018, Бюл. № 10. 25 с.
- 87.Вспучивающаяся композиция: пат. 2524600 Российская федерация. № 2011122488/05; заявл. 06.11.2009; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21. 23 с.
- 88.Композиция вспучивающегося покрытия: пат. 2678046 Российская федерация. № 2017135042; заявл. 22.04.2016; опубл. 22.01.2019, Бюл. № 3. 18 с.
- 89.ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Захист від пожежі. Вогнезахисне оброблення будівельних конструкцій. Загальні вимоги та методи контролювання. Київ, 2011. 9 с.
- 90.Новак С.В., Дріжд В.Л., Добростан О.В. Аналіз сучасних Європейських методів оцінювання вогнезахисної здатності вогнезахисних матеріалів для будівельних конструкцій // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека. 2018. № 1 (5). С.74-84.
- 91.Безуглый А.М. Повышение эффективности вспучивающихся огнезащитных составов на основе эпоксиполимеров: дис. ... кандидата техн. наук. Харьков, 2008. 205 с.
- 92.Определение теплоизолирующих свойств огнезащитных покрытий по металлу: Методика /ВНИИПО. Москва: Изд. ВНИИПО, 1998. 19 с.
- 93.ДСТУ EN 16623:2015 Фарби та лаки. Реакційні покриття для вогнезахисту металевих поверхонь. Визначення, вимоги, властивості та маркування (EN 16623:2015, IDT). Київ, 2016. 19 с.
- 94.ДСТУ ISO 9117-5:2015 Фарби та лаки. Контроль висихання. Частина 5. Модифікований метод Бендоу-Вульфа (ISO 9117-5:2012, IDT). Київ, 2015. 8 с.
- 95.ISO 16276-2:2007 Corrosion protection of steel structures by protective paint systems – Assessment of, and acceptance criteria for, the

- adhesion/cohesion (fracture strength) of a coating – Part 2: Cross-cut testing and X-cut testing.
- 96.ГОСТ 14760–69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве. Москва, 1984. 7 с.
- 97.ISO 175:2010. Plastics. Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals.
- 98.Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Київ, 1975. 168 с.
- 99.Григоренко О.М. Підвищення ефективності протипожежного захисту деревини з використанням епоксидних композицій зі зниженим димоутворенням: монографія. Харків, 2014. 96 с.
100. Zhuang R.C., Yang J., Wang D.Y., Huang Y.X. Simultaneously enhancing the flame retardancy and toughness of epoxy by lamellar dodecylammonium dihydrogen phosphate. *RSC advances*. 2015. Vol. 5(121). P. 100049-100053.
101. Jian Rong-Kun, et al. Single component phosphamide-based intumescent flame retardant with potential reactivity towards low flammability and smoke epoxy resins. *Journal of hazardous materials*. 2019. Vol. 371. P. 529-539.
- 102.** Evtushenko Yu. M., et al. Effect of aluminum hydroxide on the fireproofing properties of ammonium polyphosphate–pentaerythritol-based intumescent coating. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019. 16 (5). P. 1389-1398.
103. Vahabi Henri, et al. Short-lasting fire in partially and completely cured epoxy coatings containing expandable graphite and halloysite nanotube additives. *Progress in Organic Coatings*. 2018. 123. P. 160-167.
104. Григоренко О.М., Липовий В.О., Пишняк А.М. Дослідження впливу амофосу та тригідрату оксиду алюмінію на горючість та

- кратність спучування епоксиполімерів // Проблемы пожарной безопасности. 2016. Выпуск 39. С. 73-77.
105. Григоренко О.М., Золкіна Є.С., Попов Ю.В., Саєнко Н.В. Дослідження впливу наповнювачів на властивості спученого коксового шару епоксиамінних композицій. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 20 травня 2021 р. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2021. С. 28–30.
106. O Hryhorenko, Ye Zolkina, N Saienko, Yu Popov. 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, pp 539-546.
107. Price, Erik J., et al. Intumescent, Epoxy-Based Flame-Retardant Coatings Based on Poly (acrylic acid) Compositions. ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. № 12(16). P.18997–19005.
108. Gravit Marina, et al. Estimation of the pores dimensions of intumescent coatings for increase the fire resistance of building structures. Procedia engineering. 2015. №117. P. 119-125.
109. Пархоменко В.-П.О., Кочубей В.В., Михальчко Б.М., Лавренюк О.І. Павловський Ю.П. Вплив купрум (II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксіамінних композицій // Пожежна безпека. 2017. №30. С. 132-136.
110. Bessarabov, Volodymyr & Taran, Nadezhda & Pridatko, Svitlana & Vakhitova, Liubov & Prudchenko, Anatoliy. (2019). Розроблення вогнезахисного покриття для умов вуглеводневої пожежі з покращеними реологічними характеристиками. 1. 103-115.
111. Золкіна Є.С., Григоренко О.М. Дослідження спучування вогнезахисних епоксіамінних покриттів, модифікованих

- металовмісними добавками // Проблемы пожарной безопасности. 2018. Вып. 43. С. 31-37.
112. Епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням: пат. 84988 Україна. № а 2007 05094; заяв. 08.05.2007; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 23. 8 с.
113. Золкіна Є.С., Григоренко О.М., Михайлюк О.П. Дослідження впливу зміни термомеханічних властивостей на спучування вогнезахисних епоксиамінних покриттів // Проблемы пожарной безопасности. 2018. Вып. 44. С. 15-19.
114. Wang Zhenyu, Enhou Han, Wei Ke. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating // Progress in Organic Coatings. 2005. 53.1. pp. 29-37.
115. Яковлева Р.А., Фомин С.Л., Сафонов Н.А., Безуглый А.М. Новые огнезащитные покрытия по металлу и идентификация их теплофизических свойств // Науковий вісник будівництва. 2008. № 48. С. 250-268.
116. EN 13381-8:2013. Test methods for determining the contribution to the fire resistance of structural members - Part 8: Applied reactive protection to steel members.
117. ДСТУ Б В.1.1-17:2007. Захист від пожежі. Вогнезахисні покриття для будівельних несучих металевих конструкцій. Метод визначення вогнезахисної здатності (ENV 13381-4:2002, NEQ).
118. Борис О.П., Половко А.П., Юзьків Т.Б. Експрес-методика оцінювання вогнезахисної здатності вогнезахисних матеріалів. // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2012, 2. С. 95-99.
119. Баженов С.В., Наумов Ю.В. Влияние неоднородности толщины вспучивающегося покрытия для металлических конструкций на огнезащитную эффективность с учетом деформации коксового слоя при

- тепловом воздействии (в условиях пожара) // Пожарная безопасность, 2004. Вып. 6. С. 57–62.
120. В.А. Андронов, Є.О. Рибка. Лабораторна установка для визначення вогнезахисних властивостей реактивних вогнезахисних покриттів для металевих конструкцій. // Проблемы пожарной безопасности. 2009. №26. С. 3-11.
121. Яковлева Р.А., Фомин С.Л., Сафонов Н.А., Безуглый А.М. Идентификация теплофизических свойств вспучивающихся огнезащитных покрытий по металлу // Науковий вісник будівництва. . 2008. № 49. С. 314-318.
122. В.А. Андронов, Є.О. Рибка. Лабораторна установка для визначення вогнезахисних властивостей реактивних вогнезахисних покриттів для металевих конструкцій // Проблемы пожарной безопасности. 2009. №26. С. 3-11.
123. Стойе Д., Фрейгат В. Краски, покрытия и растворители: состав, производство, свойства и анализ. Справочник: пер. с англ. Санкт-Петербург, 2007. 528 с.
124. Бойчик І.М Економіка підприємства: підручник. Київ, 2016. 378 с.
125. Іванілов О. С. Економіка підприємства: підруч. Київ, 2009. 728 с.

Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТОВ «НВП «Біонік Хаус»

КОВТУН Ю.О.

«08» червня 2021 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Золкіної Євгенії Сергіївни на тему «Підвищення ефективності протипожежного захисту металевих конструкцій за допомогою вогнезахисних інтумесцентних покриттів»

Комісія у складі:

голови комісії:

заступника директора ТОВ «НВП «Біонік Хаус»
Купеєвої А.Р.;

та членів комісії:

головного технолога ТОВ «НВП «Біонік Хаус»
Тимчаковського О.О.;

завідувача відділу контролю якості ТОВ «НВП
«Біонік Хаус» Свиреденка А.В.;

склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Золкіної Євгенії Сергіївни на тему: «Підвищення ефективності протипожежного захисту металевих конструкцій за допомогою вогнезахисних інтумесцентних покриттів» у вигляді:

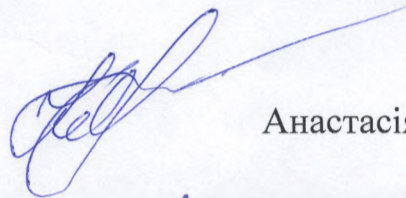
- рецептур складів вогнезахисних покриттів на основі епоксидних зв'язуючих з покращеними експлуатаційними властивостями;
- математичних моделей, що дозволяють прогнозувати залежність кратності спучення від вмісту компонентів інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксидних систем: поліфосфат амонію-пентаеритрит-ерморзширюваний графіт; поліфосфат амонію-гідроксид алюмінію-ерморзширюваний графіт та поліфосфат амонію-гідроксид алюмінію-колоїдний діоксид кремнію, прийняті до розгляду для впровадження при

вдосконаленні рецептур вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів.

Акт не є підставою для отримання Золкіною Євгенією Сергіївною матеріальних винагород, премій чи інших виплат від ТОВ «НВП «Біонік Хаус» за використання результатів цих дисертаційних досліджень.

Голова комісії:

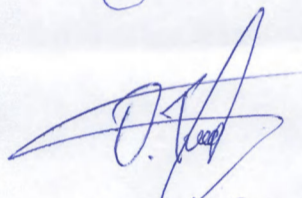
Заступник директора
ТОВ «НВП «Біонік Хаус»



Анастасія Купецьва

Члени комісії:

Головний технолог
ТОВ «НВП «Біонік Хаус»



Олександр Тимчаковський

Завідувач відділу контролю якості
ТОВ «НВП «Біонік Хаус»



Антон Свириденко



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з навчальної та
методичної роботи
Національного університету
цивільного захисту України
кандидат психологічних наук,
професор
Олег НАЗАРОВ

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи на тему
«Підвищення ефективності протипожежного захисту металевих конструкцій
за допомогою вогнезахисних інтумесцентних покриттів»

голова комісії – начальник кафедри пожежної і техногенної безпеки
об'єктів та технологій, доктор технічних наук Ключка Юрій Павлович.

члени комісії:

заступник начальника кафедри пожежної і техногенної безпеки об'єктів
та технологій, кандидат технічних наук Олійник Володимир Вікторович;

старший викладач кафедри пожежної і техногенної безпеки об'єктів та
технологій, кандидат технічних наук Афанасенко Костянтин Анатолійович;

доцент кафедри пожежної профілактики в населених пунктах, кандидат
технічних наук Миргород Оксана Володимирівна.

Комісія перевірила і цим актом засвідчує, що результати дисертаційної
роботи Золкіної Євгенії Сергіївни на тему: «Підвищення ефективності
протипожежного захисту металевих конструкцій за допомогою
вогнезахисних інтумесцентних покриттів» впроваджено в освітній процес з
метою підвищення ефективності навчального процесу, а саме: при вивченні
дисципліни «Стійкість будівель і споруд при пожежі» (тема 1.3. Нормування
вогнестійкості будівельних конструкцій) циклу професійної підготовки за
першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти галузь знань 26 «Цивільна
безпека», спеціальність – 261 «Пожежна безпека» за освітньо-професійними
програмами: «Пожежна безпека», «Аудит пожежної та техногенної безпеки»,
«Пожежогасіння та аврійно-рятувальні роботи» (протокол засідання кафедри
№ 14 від 19.04.2021р.).

Голова комісії

Юрій КЛЮЧКА

Члени комісії

Володимир ОЛІЙНИК

Костянтин АФАНАСЕНКО

Оксана МИРГОРОД