

УДК 678.7:
661.1:615.4

¹ВАХІТОВА Л. М., ²ПЛАВАН В. П., ¹ШОЛОГОН В. І.,
²КАЛАФАТ К. В., ¹ТАРАН Н. А., ²БЕССАРАБОВ В. І.

¹ Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН
України

² Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ СПОЛУКАМИ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ГРАФІТУ

Мета. Дослідження впливу нітрата оксиду графіту на параметри коксового шару, отриманого із системи поліфосфат амонію / меламін / пентаеритрит / епоксидна смола під впливом температур 200–800 °С.

Методика. Модельною інтумесцентною системою обрано вогнезахисну суміш поліфосфат амонію / меламін / пентаеритрит. Як полімерну складову використовували епоксидну смола бісфенолів А/Ф разом з поліамідоамінним затверджувачем. Нітрат оксиду графіту отримували окисленням природного лускатого графіту димлячою азотною кислотою. Методом термогравіметрії визначали вплив домішок нітрату оксиду графіту на коефіцієнт спучення інтумесцентних композицій та масу коксового залишку інтумесцентних композицій в інтервалі температур 200–800 °С.

Результати. Досліджено вплив нітрата оксиду графіту на характеристики коксового шару епоксидної інтумесцентної системи поліфосфат амонію / меламін / пентаеритрит / епоксидна смола. Проведено вивчення термоокислювальної деструкції інтумесцентних композицій в інтервалі температур 200–800 °С. Показано, що інтеркальовані сполуки графіту підвищують термічну стабільність утвореного коксового шару при температурах > 600 °С. Визначено коефіцієнти спучення та проведено термогравіметричний аналіз інтумесцентних систем, модифікованих нітратом оксиду графіту з різним ступенем інтеркалювання, в умовах 200–800 °С. Встановлено, що оптимальні параметри коксового шару за значенням об'ємного коефіцієнта спучення та маси коксового залишку забезпечують графіти, які містять у своєму складі 15–25% інтеркаланта. Отримані результати дозволяють визначити нітрат оксиду графіту як перспективний модифікатор епоксидної інтумесцентної системи для підвищення її вогнезахисної ефективності.

Наукова новизна. Вперше вивчено вплив ступеню інтеркаляції нітрата оксиду графіту на характеристики коксового шару епоксидної інтумесцентної системи.

Практична значимість. Встановлено оптимальний вміст інтеркалантау в нітраті оксиду графіту для розробки рецептур інтумесцентних епоксидних покриттів з підвищеними вогнезахисними властивостями.

Ключові слова: вогнезахист, епоксидна смола; інтумесцентне покриття; нітрат оксиду графіту; сполуки інтеркальованого графіту.

Вступ. Традиційна інтумесцентна система (ІС), яка є основою вогнезахисних покриттів для металевих конструкцій, складається з трьох основних складових [1, 2]: донор кислоти – фосфати, поліфосфати амонію (АРР); карбонізуючий агент – поліспирти, як правило, пентаеритрит (РЕ) або його аналоги; газоутворювач – похідні меламіну (МА), диціандіаміду, сечовини. Якщо ІС використовується у вигляді полімерного покриття, то вона додатково містить полімерне зв'язуюче, наповнювачі та реологічні домішки [3].

Найбільш поширеною у практиці вогнезахисту та вивченою теоретично є ІС складу АРР/МА/РЕ. Ця система є досить ефективною для забезпечення межі вогнестійкості сталевих конструкцій на рівні R30 – R120 в умовах целюлозної пожежі, але демонструє недостатньо високу протидію вуглеводневим пожежам [4]: утворений коксовий шар при температурі 1000–1100 °С та під тиском пожежного навантаження руйнується за кілька хвилин. Тому удосконалення рецептур інтумесцентного покриття для жорстких умов вуглеводневої пожежі

полягає, перш за все, у виборі полімерної матриці та антипіренових домішок у ІС, які б сприяли побудові міцного термостійкого коксу [5].

За даними аналізу світового ринку вогнезахисних матеріалів [6] та інформацією з наукових джерел [7, 8] майже безальтернативною полімерною складовою інтумесцентних покриттів, що призначені для використання в умовах вуглеводневих пожеж, є епоксидні смоли (ЕС) [9]. Проте, епоксидні полімери не мають достатньої термічної стійкості й потребують додаткової модифікації для умов теплового впливу вуглеводневої пожежі. Одним із напрямків підвищення термостійких властивостей ЕС в рецептурах вогнезахисних покриттів є їх використання у вигляді нанокompозитів (НК) з наноструктурними вуглецевими матеріалами: сполуками інтеркалювання графіту (СІГ), нанотрубками, графенами тощо [7–9]. Інформація про наукові дослідження цього типу нанодомішок у вогнезахисні покриття для будівельних конструкцій є поодинокую та обмеженою [10, 11]. Це, швидше за все, пов'язано з вартістю цих речовин та відсутністю їх масштабного виробництва.

Оригінальний підхід до синтезу нанокompозитів за участю нанотрубок представлено в роботі [12]. Гібридний композит отримували з поліпропілену (PP), наноглини (10 мас. %) та нанотрубок (2 мас. %). рHRR отриманого продукту зменшується з 1933 кВт/м² (для PP) до 355 кВт/м² (НК PP). Аналогічні дослідження вогнетривких полімерних композитів на основі PP були проведені Hofmann і співав. [13], де як нанодомішки було використано розширений графіт, наномасштабований технічний вуглець, нанотрубки та графен. Найбільше зниження рHRR (-76%) демонструє графен. Детальний опис з горючості функціоналізованих НК на основі графену представлено в огляді Wang et al. [14]. Показано, що графени у чистому вигляді або модифіковані графени є ефективними антипіренами для пригнічення швидкості виділення тепла при горінні полімеру. Проте більшість цих композитів не покращують показники вертикального горіння LOI і рейтинг UL-94. З цієї причини графен рекомендовано застосовувати у поєднанні з традиційними антипіренами для створення синергізму.

Постановка завдання. Результати досліджень щодо впливу наноматеріалів на ефективність протипожежного захисту дозволяють виділити загальні особливості ефекту наночастинок в умовах високих температур: посилення міцності коксового шару шляхом його структурування; зниження викидів токсичних газів, збільшення термічної стабільності полімеру покриття внаслідок утворення НК, зниження вмісту кисню в зоні горіння тощо [15]. Незважаючи на позитивний прогнозований ефект від застосування вуглецевих наноречовин для підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів, в літературі практично відсутня систематизована наукова інформація з цього питання. Особливо це стосується сполук інтеркалювання графіту, зокрема такого класу цих сполук, як нітрати оксиду графіту (NOG).

Метою дослідження є вивчення впливу нітрату оксиду графіту на параметри коксового шару, отриманого із системи поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/епоксидна смола під впливом температур 200–800 °C.

Результати дослідження. В дослідженні використовували епоксидну смолу Araldite GY 783 виробництва фірми Huntsman Advanced Materials (Швейцарія), поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 (APP) виробництва Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай, пентаеритрит мікронізований (PE) марки RN-P40, меламін RN-M40 (MA) від Roshal Group, РФ, графіт EG-250 (Beijing Great Wall Co., Ltd., Китай). Як затверджувач інтумесцентної композиції застосовували поліамідоамінний аддукт Aradur 3745 (Huntsman Advanced Materials, Швейцарія).

Нітрат оксиду графіту (NOG) отримували окисленням природного лускатого графіту марки ГСМ-1 Завалівського родовища (Україна) з фракціонованим лінійним розміром частинок 0,315–0,200 мм. Зразки NOG (№ 1-9) отримували у дві стадії:

- окислення природного лускатого графіту марки ГСМ-1 Завалівського родовища (Україна) димлячою азотною кислотою при варіюванні температури, часу синтезу та співвідношення реагент/субстрат;

- ізотермічна витримка до досягнення постійної ваги твердого продукту.

Приготування інтумесцентної композиції з епоксидною смолою. В лабораторний дисольвер поміщали епоксидну смолу та компоненти інтумесцентної системи у необхідних співвідношеннях. Суміш перемішували протягом 30 хв. До отриманої пасти додавали розчин епоксидної смоли з нітратом оксиду графіту. Суміш перемішували 30 хв. і отримували відповідну інтумесцентну композицію (ІК). Для затвердження ІК додавали затверджувач Aradur 3745. Суміш інтенсивно перемішували до утворення гомогенної субстанції та витримували при кімнатній температурі протягом 10 діб до повного формування вогнезахисного покриття.

Визначення об'ємного коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій K_v . Для визначення коефіцієнта спучення та маси коксового залишку 3 г інтумесцентної композиції поміщали до фарфорового тиглю та висушували протягом 10 діб до постійної ваги. Підготовлені таким чином зразки вносили до муфельної шафи, нагрітої до необхідної температури. Зразок витримували у шафі 10 хв та визначали об'єм і масу коксового залишку зважуванням на аналітичних вагах.

Об'ємний коефіцієнт спучування K_v (см³/г) розраховували за формулою:

$$K_v = V/m_o,$$

де V – об'єм спученого шару;

m_o – маса зразка, що спучується.

Візуалізація експерименту представлена на рис. 1.



Рис. 1. Інтумесцентні композиції зі сполуками інтеркалювання графіту при температурі 800 °C

В табл. 1 наведено дані із вмісту інтеркаланта в отриманих зразках NOG. За результатами рентгенофазового, термогравіметричного аналізу та ІЧ-спектроскопії слід констатувати, що шляхом окиснення графіту азотною кислотою з подальшою ізотермічною витримкою утворюється нова комплексна сполука – нітрат оксиду графіту. Структурні фрагменти NOG складаються із суміші фаз оксиду графіту від шостої – п'ятої до другої – третьої ступенів інтеркаляції, які містять графенові ґратки, що функціоналізовані кисневовмісними групами та заповненні інтеркалантом – молекулами HNO_3 з включеннями

одностінних вуглецевих нанотрубок. При цьому співвідношення структур вищі: нижчі ступені інтеркалювання зростає зі збільшенням часу окиснення та вагового співвідношення HNO_3 : графіт.

Таблиця 1

Вміст інтеркаланту в NOG

№ зразку	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вміст інтеркаланту в NOG, %	2,3	5,2	11,9	20,2	21,5	23,2	25,0	29,5	29,6

В табл. 2 наведено фізико-хімічні характеристики отриманих NOG - об'ємні коефіцієнти спучування (K_v) та значення втрати маси при спучуванні (m_i) в умовах теплового удару при 500 та 900 °C.

За методиками, що описані в експериментальній частині, були виготовлені епоксидні інтумесцентні композиції (IC-1 – IC-9), які містять NOG (відповідні № 1-9, табл. 1), та IC-10, що не містить сполук графіту.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики отриманих NOG

№ зразку	Вміст інтеркаланту в NOG,	K_v , см ³ /г	m_i , % мас.	K_v , см ³ /г	m_i , % мас.
		500 °C		900 °C	
1	2,3	10	1,16	32	4,08
2	5,22	30	5,13	140	6,38
3	11,88	69	12,33	263	15,38
4	20,18	124	15,25	287	20,00
5	21,52	155	20,69	285	23,08
6	23,19	182	19,30	251	26,92
7	25,01	186	19,23	313	25,49
8	29,47	173	20,75	350	25,49
9	29,62	212	20,75	313	27,54

Склад IC наведено у табл. 3. З інтумесцентних композицій виготовляли зразки інтумесцентних покриттів, які висушували протягом 7–10 діб, та використовували для термогравіметричних досліджень.

Таблиця 3

Склад інтумесцентних композицій

Назва IC	Компонент, г						
	Araldite GY 783	APP	MA	PE	TiO ₂	NOG № 1-9	Aradur 3745
IC-1 – IC-9	12	12	4	4	3	3	7
IC-10	12	12	4	4	3	-	7

В дослідженні застосовано поетапне вивчення характеристик коксового шару IC, яке полягає у витримці при певній температурі від 200 до 800 °C виготовлених зразків з подальшим визначенням фізико-механічних властивостей утвореного коксу: рівень спучення (об'ємний коефіцієнт спучення, K , см³/г), температура руйнування, адгезія до субстрату (візуальні спостереження), втрата маси (гравіметричний аналіз). Саме ці характеристики є важливими для забезпечення умов синхронізації послідовності хімічних процесів, що відбуваються в інтумесцентній системі APP/PE/MA в залежності від температурного режиму (T , °C):

а) $T = 150\text{--}215$ °C: з джерела кислоти APP вивільняється поліфосфорна кислота та аміак.

б) $T = 215\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$: відбувається реакція етерифікації джерела вуглецю (РЕ) поліфосфорною кислотою, яка приводить до формування структур майбутнього фосфор-вуглецевого каркасу.

в) $T = 280\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$: починається перегрупування поліфосфорних ефірів з утворенням коксових структур.

г) $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$: газоутворюючий агент МА починає розкладатися і виділяти газ (NH_3 , CO_2 , H_2O , NO_2), які спінують розплавлений коксовий шар і організують пористу структуру спученого покриття.

д) $T = 550\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$: спостерігається ствердіння розплавленого коксового шару за рахунок утворення тугоплавких сполук.

При більш високих температурах відбувається термічний розклад покриття з окисленням утвореного коксового шару.

Необхідно відзначити, що представлена послідовність стадій (а – д) є досить загальною. Тим не менш запропонований механізм хімічних перетворень в ІС дозволяє прогнозувати напрямки впливу домішок NOG на формування вогнезахисного коксового шару.

На рис. 2 представлені залежності значення K інтумесцентних композицій складу ІС-1 та ІС-6 – ІС-10, рецептури яких наведені у табл. 2. Характер зміни значення K для досліджених систем в інтервалі температур $200\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ демонструє, що перш за все, незважаючи на очікування, наявність NOG в ІС призводить до зниження значень об'ємного коефіцієнта спучення (пор. ІС-10 з іншими ІС, рис. 2).

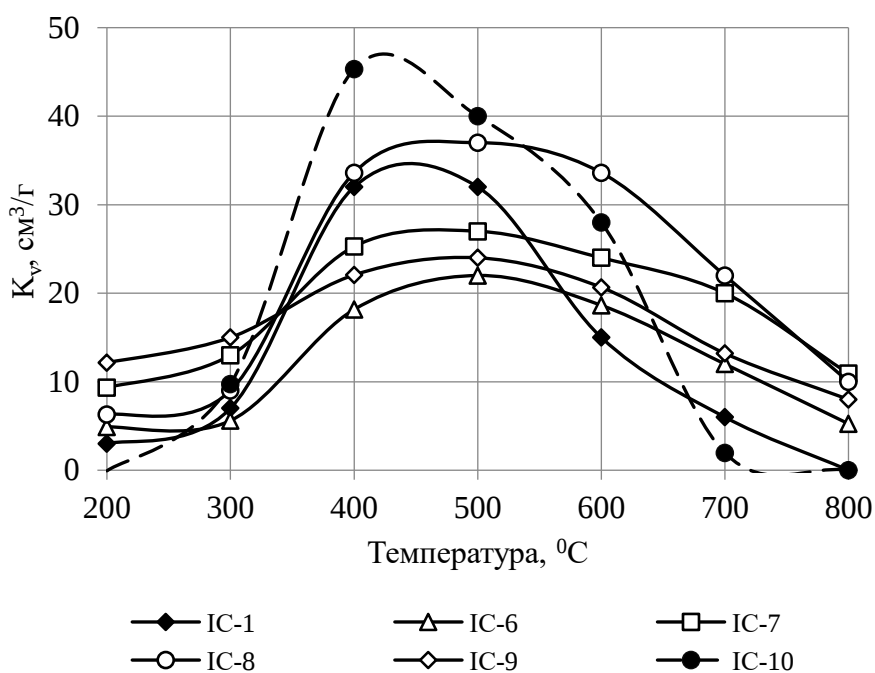


Рис. 2. Залежність коефіцієнта спучення K ($\text{см}^3/\text{г}$) інтумесцентних композицій при варіюванні нанодомішки від температури T ($^{\circ}\text{C}$)

У загальному випадку домішки NOG впливають на такі параметри процесу коксоутворення:

- знижують температуру початка спучення мінімум на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – з $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ІС-10 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ІС-1 з NOG, яка містить мінімальну кількість інтеркаланта (2.3 %, № 1, табл. 1);
- для ІС-6 – ІС-9, в яких присутні NOG із вмістом інтеркаланта $> 20\%$, характерне збільшення довжини стабілізаційної ділянки – температурного інтервалу, протягом якого відбуваються мінімальні зміни значення K ;

- термічна деструкція коксу для ІС з NOG середніх ступенів інтеркаляції (ІС-6 – ІС-7) відбувається значно повільніше, ніж термодеструкція ІС, в яких відсутні домішки графіту (ІС-10), або ступінь його інтеркаляції є незначним (ІС-1).

На жаль, в умовах проведеного експерименту не вдалось отримати чітких кореляцій між здатністю систем до спучення та вмістом інтеркаланта в NOG. Порівняння характеру спучення та значень параметру К для досліджених ІС дозволяє зробити висновок, що найперспективнішими серед досліджених NOG мають бути сполуки із вмістом інтеркалantu на рівні 20–25%.

Ці результати підтверджуються даними з термогравіметричних досліджень ІС-1 – ІС-10 в інтервалі температур 200–800 °С. На рис. 3 представлена зміна маси коксових залишків (m, %) в процесі збільшення температури нагрівання зразків ІС.

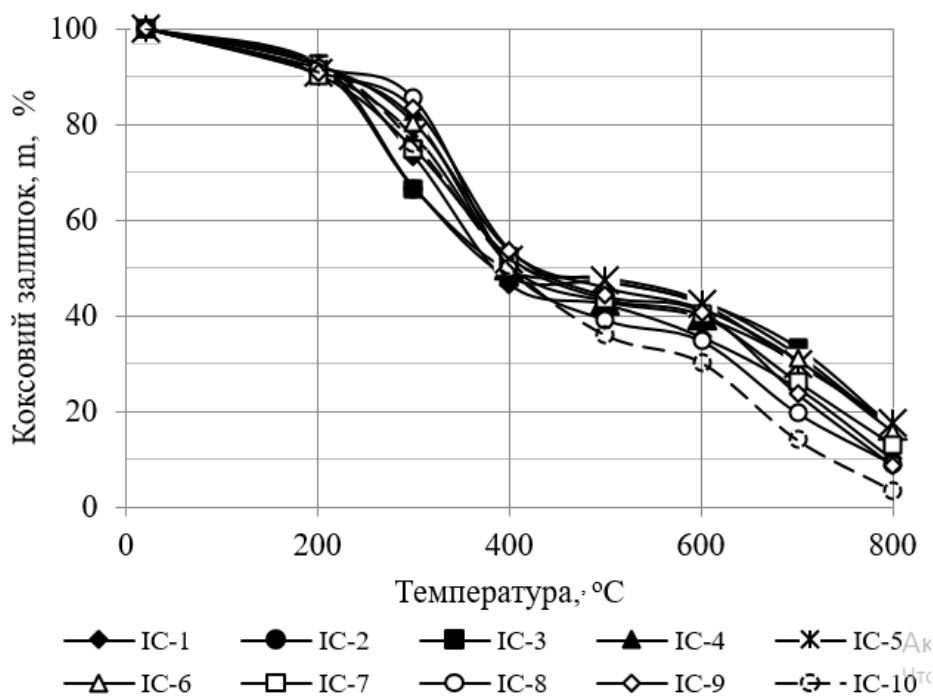


Рис. 3. Залежність маси коксового залишку (m, %) інтумесцентних композицій від температури Т (°С)

Максимальні значення m при 800 °С спостерігаються для епоксидних композицій ІС-2 – ІС-7, що містять NOG із вмістом інтеркалantu 5–25%. На рис. 4 наведені результати впливу вмісту інтеркалantu в NOG на масу коксового залишку інтумесцентного покриття при 800 °С. З цих даних походить, що присутність NOG у складі інтумесцентного покриття обумовлює зростання маси коксового залишку при 800 °С майже у 3,5 рази. При цьому оптимальна кількість інтеркалantu у графіті має відповідати інтервалу 5–22%.

Питання щодо впливу нанографіту чи інших вуглецевих наноматеріалів на механізм термічної деградації інтумесцентних систем АРР/МА/РЕ є відкритим. В ряді досліджень [12; 13] присутня лише констатація факту підвищення термічних властивостей полімерних гібридних органо-неорганічних матеріалів з участю наноструктурних графітів, графенів, вуглецевих трубок. Є також інформація, що графіти є досить інертними сполуками й не впливають на хімічні процеси, пов'язані з термічною деградацією полімерів [14].

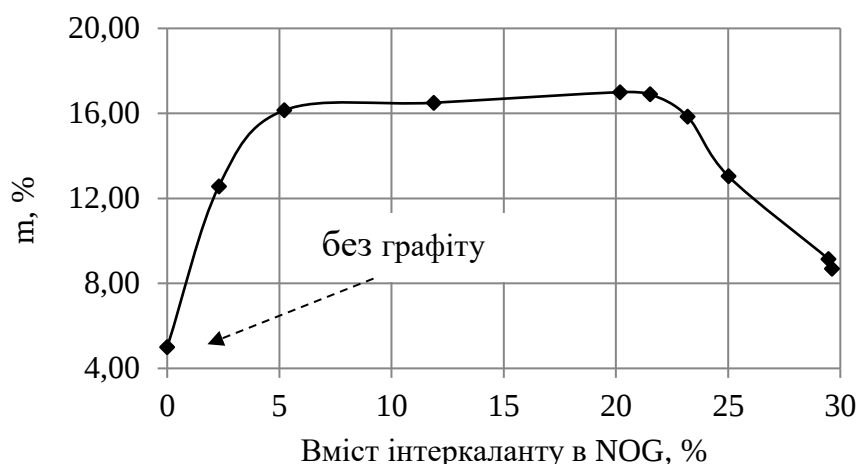


Рис. 4. Залежність маси коксових залишків епоксидного покриття при 800 °С від вмісту інтеркаланту в NOG

Відомо, що чистий епоксид термічно розкладається в три етапи [16]. Перший крок відбувається у температурному інтервалі 197–290 °С, другий в діапазоні 290–520 °С, а третій крок при температурах 520–600 °С. Перша стадія деградації затверджених амінами епоксидів починається з дегідратації вторинних спиртових груп ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$), що приводить до утворення вуглець-вуглецевих подвійних зв'язків. Другий етап зазвичай пов'язаний з високою втратою ваги і більш тривалою деградацією, що вказує на розкладання і вивільнення різних сполук: горючих газів, амінів, газоподібних ароматичних сполук. Третій етап характеризується деградацією залишкових матеріалів та утворенням коксового шару. Найбільш вірогідним поясненням збільшення термостабільності ІС з домішками NOG є утворення нанокompозиту EC/NOG, окислювальна термодеградація якого відрізняється від нативної ЕС.

Так термогравіметричними дослідженнями ЕС та її НК з бісульфатом графіту (ЕС/EG) встановлено, що присутність EG зсуває окислювальне розкладання ЕС у більш високотемпературну область (табл. 4). Окислювальну термічну деградацію нанокompозиту ЕС/EG та ЕС досліджували з використанням TG-аналізатора «Thermoscan-2» в атмосферних умовах. Результати термогравіметричного аналізу наведені табл. 4: $T_{\text{пр}}$ – температура початку термічної деструкції полімеру чи нанокompозиту, а $T_{20\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$ відповідають втраті маси зразку – 20, 50 та 80% відповідно.

Таблиця 4

Термогравіметричний аналіз полімеру та нанокompозиту

№	Речовина	$T_{\text{пр}}$, °С	$T_{20\%}$, °С	$T_{50\%}$, °С	$T_{80\%}$, °С	% m, 700 °С
1	EP	197	301	394	561	10
2	EP-EG	190	312	412	581	16

За даними табл. 4 для нанокompозиту (№2, табл. 4) спостерігається зсув основних ендотермічних процесів у більш високотемпературну область (на 10–20 °С), обумовлений наявністю нанографіту.

Взагалі можна виділити основні напрямки пригнічення процесів терморозкладання епоксидних полімерів в присутності нанографітів:

- уповільнення радикальних процесів шляхом утворення пасток радикалів, які утворюються при дегідруванні і розриві полімерних ланцюгів;
- утворення бар'єрних екранів плоскими наночастинками нанографіту, що перешкоджають надходженню кисню в зону горіння;

– формування жорстких коксових залишків за рахунок здатності досліджених нанододмішок до вуглеутворення.

Графіт EG має шарувату кристалічну структуру, що складається з графенових листів, які показують різку рентгенівську дифракцію (пік при $2\theta = 26,5^\circ$) з міжшаровою відстанню 3,37 нм між шарами графену. Завдяки цьому мономері або полімери можуть бути легко вбудовані в галерею EG для створення ефективних нанокомпозитів. Крім того, EG може використовуватися в якості ефективного вогнезахисного матеріалу завдяки характерному для нього хімічному механізму спучення і фізичному бар'єрному ефекту, які мають синергічно інгібувати горіння.

Звичайно для теоретичного обґрунтування впливу NOG на термічну деструкцію епоксидного полімеру у складі ІС треба послідовне та достеменно вивчення впливу нанододмішок на механізм хімічних перетворень протягом всього інтервалу підвищення температур. Але отримані результати дозволяють визначити NOG із вмістом інтеркаланту 15–25%, як перспективний модифікатор епоксидної інтумесцентної системи.

Висновки. Досліджено вплив нітрата оксиду графіту на характеристики коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/епоксидна смола в інтервалі температур 200–800 °С.

Встановлено, що інтеркальовані сполуки графіту підвищують термічну стабільність утвореного коксового шару при температурах $> 600^\circ\text{C}$. При цьому оптимальні параметри утвореного коксу за значеннями коефіцієнта спучення та маси коксового залишку забезпечують графіти, які містять у своєму складі 15–25% інтеркаланту.

Отримані результати дозволяють визначити нітрат оксиду графіта як перспективний модифікатор епоксидної інтумесцентної системи для підвищення її вогнезахисної ефективності. Подальші дослідження з питань удосконалення вогнезахисних властивостей епоксидних інтумесцентних систем будуть спрямовані на вивчення механізмів високотемпературних перетворень компонентів інтумесцентної системи у присутності сполук інтеркальованого графіту.

References

1. Yasir, M., Ahmad, F., Yusoff, P. S. M. M., Ullah, S., Jimenez, M. (2019). Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Sur. Eng.*, Vol. 36, P. 334–363.
2. Puri, R. G., Khanna, A. S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.*, Vol. 14, P. 1–20.
3. Mariappan, T. (2016). Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *J. Fire Sci.*, No. 34 (2), P. 120–163.
4. Petukhovskaia, I. (2018). Passive fire protection methods of load-bearing structures in case of hydrocarbon fire: Thesis. *Saimaa University of Applied Sciences*. 36 p.
5. Ravindra, G. P., Khanna, A. S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat Technol Res.*, Vol. 8, P. 1–20.
6. Passive Fire Protection Market Size, Share & Trends Analysis Report. By Product (Intumescent Coatings, Cementitious Materials), By Application (Construction, Warehousing), And Segment

Література

1. Yasir M., Ahmad F., Yusoff P. S. M. M., Ullah S., Jimenez M. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Sur. Eng.* 2019. Vol. 36. P. 334–363.
2. Puri, R. G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.* 2016. Vol. 14. P. 1–20.
3. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *J. Fire Sci.* 2016. No. 34 (2). P. 120–163.
4. Petukhovskaia I. Passive fire protection methods of load-bearing structures in case of hydrocarbon fire: Thesis. *Saimaa University of Applied Sciences*. 2018. 36 p.
5. Ravindra G. P., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat Technol Res.* 2016. Vol. 8. P. 1–20.
6. Passive Fire Protection Market Size, Share & Trends Analysis Report. By Product (Intumescent Coatings, Cementitious Materials), By Application (Construction, Warehousing), And Segment

- Forecasts, 2020–2027. Market Analiz Report. 2020. 115 p.
7. Asante, J., Modiba, F., Mwakikunga, B. (2016). Thermal Measurements on Polymeric Epoxy-Expandable Graphite Material. *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2016, 12 p.
8. Gantayat, S., Prusty, G., Rout, D. R., Swain, S. K. (2015). Expanded graphite as a filler for epoxy matrix composites to improve their thermal, mechanical and electrical properties. *New Carbon Materials*, Vol. 30 (5), P. 432–437.
9. Eremina, T. Yu., Gravit, M. V., Dmitrieva, Yu. N. (2012). Naznachenie ogneshchitnykh vspuchivaiushchikhsia kompozitsii na osnove epoksidnykh smol i preimushchestva ikh ispolzovaniia [Purpose of fire retardant intumescent compositions based on epoxy resins and the advantages of their use]. *Pozharovzryvobezopasnost – Fire and explosion safety*, No. 8, P. 42–46 [in Russian].
10. Laachachi, A., Burger, N., Apaydin, K., Sonnier, R., Ferriol, M. (2015). Is expanded graphite acting as flame retardant in epoxy resin? *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 117, P. 22–29.
11. Ullah, S., Ahmad, F., Shariff, A. M., Raza, M. R., Massetd, P. J. (2017). The role of multi-wall carbon nanotubes in char strength of epoxy based intumescent fire retardant coating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 124, P. 149–160.
12. Hapuarachchi, T. D., Peijs, T., Bilotti, E. (2013). Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems. *Polymers For Advanced Technologies*, Vol. 24, Is. 3, P. 331–338.
13. Hofmann, D., Wartig, K.A., Thomann, R., Dittrich, B., Schartel, B., Mülhaupt, R. (2013). Functionalized graphene and carbon materials as additives for melt-extruded flame retardant polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 298, P. 1322–1334.
14. Wang, X., Kalaliand, E. N., Wang, D.-Y. (2016). Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers. *Nanoscale Advances*, Vol. 1, P. 1–16.
15. Vakhitova, L., Bessarabov, V., Taran, N., Redko, A., Anishchenko, V., Zagoriy, G., Popov, A. (2019). Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinylacetate copolymer nanocomposites. *Eastern-European Journal of Enterprise technologies*, Vol. 1, No. 6 (97), P. 13–20.
16. Liu, W., Varley, R. J., Simon, J. P. (2006). Phosphorus-containing diamine for flame retardancy of high functionality epoxy resins. Part II. The thermal and
- Forecasts, 2020–2027. Market Analiz Report. 2020. 115 p.
7. Asante J., Modiba F., Mwakikunga B. Thermal Measurements on Polymeric Epoxy-Expandable Graphite Material. *International Journal of Polymer Science*. 2016. Vol. 2016. 12 p.
8. Gantayat S., Prusty G., Rout D. R., Swain S. K. Expanded graphite as a filler for epoxy matrix composites to improve their thermal, mechanical and electrical properties. *New Carbon Materials*. 2015. Vol. 30 (5). P. 432–437.
9. Еремина Т. Ю., Гравит М. В., Дмитриева Ю. Н. Назначение огнезащитных вспучивающихся композиций на основе эпоксидных смол и преимущества их использования. *Пожаровзрывобезопасность*. 2012. № 8. С. 42–46.
10. Laachachi A., Burger N., Apaydin K., Sonnier R., Ferriol M. Is expanded graphite acting as flame retardant in epoxy resin? *Polymer Degradation and Stability*. 2015. Vol. 117. P. 22–29.
11. Ullah S., Ahmad F., Shariff A. M., Raza M. R., Massetd P. J. The role of multi-wall carbon nanotubes in char strength of epoxy based intumescent fire retardant coating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 124. P. 149–160.
12. Hapuarachchi T. D., Peijs T., Bilotti E. Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems. *Polymers For Advanced Technologies*. 2013. Vol. 24, Is. 3. P. 331–338.
13. Hofmann D., Wartig K.A., Thomann R., Dittrich B., Schartel B., Mülhaupt R. Functionalized graphene and carbon materials as additives for melt-extruded flame retardant polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013. Vol. 298. P. 1322–1334.
14. Wang X., Kalaliand E. N., Wang D.-Y. Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers. *Nanoscale Advances*. 2016. Vol. 1. P. 1–16.
15. Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N., Redko A., Anishchenko V., Zagoriy G., Popov A. Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinylacetate copolymer nanocomposites. *Eastern-European Journal of Enterprise technologies*. 2019. Vol. 1. No. 6 (97). P. 13–20.
16. Liu W., Varley R. J., Simon J. P. Phosphorus-containing diamine for flame retardancy of high functionality epoxy resins. Part II. The thermal and

and mechanical properties of mixed amine systems. *J. Polym.*, Vol. 47, No. 6, P. 2091–2098.

mechanical properties of mixed amine systems. *J. Polym.* 2006. Vol. 47. No. 6. P. 2091–2098.

VAKHITOVA LIUBOV

PhD, Senior Researcher

Department of Nucleophilic Reactions Research
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
and Coal Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine

<https://orcid.org/0000-0003-1923-7895>

Scopus Author ID: 8443383300

Researcher ID: J-9402-2016;

E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

PLAVAN VIKTORIIA

Doctor of Technical Sciences, Professor

Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0001-9559-8962>

Scopus Author ID: 6603130130

E-mail: plavan.vp@knuutd.edu.ua

SHOLOGON VIKTOR

PhD, Researcher

Department of Nucleophilic Reactions Research
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
and Coal Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine

<http://orcid.org/0000-0002-6249-5390>

Scopus Author ID: 6507045182;

E-mail: Shologon@nas.gov.ua

KALAFAT KONSTANTIN

Junior Researcher

Department of Nucleophilic Reactions Research
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
and Coal Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine

<https://orcid.org/0000-0001-6165-0005>

Scopus Author ID: 5719302971

E-mail: kalafat@nas.gov.ua

TARAN NADIYA

PhD, Senior Researcher

Department of Nucleophilic Reactions Research
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
and Coal Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine

<https://orcid.org/0000-0003-1043-5596>

Scopus Author ID: 15119449100

E-mail: N.A.Taran@nas.gov.ua

BESSARABOV VOLODYMYR

PhD, Associate Professor

Department of Industrial Pharmacy
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0003-0637-1729>

Scopus Author ID: 36917184700

Researcher ID: D-3425-2017

E-mail: y.bessarabov@kyivpharma.eu

¹ВАХИТОВА Л. М., ²ПЛАВАН В. П., ¹ШОЛОГОН В. И.,

²КАЛАФАТ К. В., ¹ТАРАН Н. А., ²БЕССАРАБОВ В. И.

¹ Інститут фізико-органічної хімії та углехімії ім. Л. Литвіненко НАН України

² Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

**ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ
СОЕДИНЕНИЯМИ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА**

Цель. Исследование влияния нитрата окиси графита на параметры коксового слоя, полученного из системы полифосфат аммония / меламина / пентаэритрит / эпоксидная смола под воздействием температур 200–800 °С.

Методика. Модельной интумесцентной системой избран огнезащитную смесь полифосфат аммония / меламина / пентаэритрита. Как полимерную составляющую использовали эпоксидную смолу бисфенолов А / F вместе с полиамидаминным отвердителем. Нитрат окиси графита получали окислением природного чешуйчатого графита дымящейся азотной кислотой. Методом термогравиметрии определяли влияние примесей нитрата окиси графита на коэффициент вспучивания интумесцентных композиций и массу коксового остатка интумесцентных композиций в интервале температур 200–800 °С.

Результаты. Исследовано влияние нитрата оксида графита на характеристики коксового слоя эпоксидной интумесцентной системы полифосфат аммония / меламина / пентаэритрит / эпоксидная смола. Проведено изучение термоокислительной деструкции интумесцентных композиций в интервале температур 200–800 °С. Показано, что интеркальованного соединения графита повышают термическую стабильность образованного коксового слоя при температурах > 600 °С. Определены коэффициенты вспучивания и проведения термогравиметрический анализ интумесцентных систем, модифицированных нитратом оксида графита с разной степенью интеркалювания, в условиях 200–800 °С. Установлено, что оптимальные параметры коксового слоя по значению объемного коэффициента вспучивания и массы коксового остатка обеспечивают графиты, которые содержат в своем составе 15–25% интеркаланта. Полученные результаты позволяют определить нитрат оксида графита как перспективный модификатор эпоксидной интумесцентной системы для повышения ее огнезащитной эффективности.

Научная новизна. Впервые изучено влияние степени интеркаляции нитрата оксида графита на характеристики коксового слоя эпоксидной интумесцентной системы.

Практическая значимость. Установлено оптимальное содержание интеркаланта в нитрат оксида графита для разработки рецептур интумесцентных эпоксидных покрытий с повышенными огнезащитными свойствами.

Ключевые слова: огнезащита; эпоксидная смола; интумесцентное покрытие; нитрат оксида графита; соединения интеркалированного графита.

¹VAKHITOVA L. M., ²PLAVAN V. P., ¹SHOLOGON V. I.,

²KALAFAT K. V., ¹TARAN N. A., ²BESSARABOV V. I.

¹L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

INCREASE OF THE FIRE RETARDANT EFFICIENCY OF INTUMESCENT EPOXY COATINGS BY INTERCALVED GRAPHITE COMPOUNDS

Purpose. Investigation of the effect of nitrate oxide graphite on the parameters of char layer, obtained from the system of ammonium polyphosphate / melamine / pentaerythritol / epoxy resin under the influence of temperatures of 200–800 °C.

Methodology. A fire retardant mixture was chosen as a model intumescent system ammonium polyphosphate / melamine / pentaerythritol. As a polymer component was used bisphenols A / F epoxy resin together with a polyamidoamine hardener. Nitrate oxide graphite was obtained by oxidation of natural scaly graphite with fuming nitrogen acid. The effect of impurities of nitrate oxide graphite was determined by thermogravimetry on the intumescence coefficient of intumescent compositions and the mass of the char residue intumescent compositions in temperature range of 200–800 °C.

Findings. The influence of nitrate oxide graphite on the characteristics was studied of char layer of epoxy intumescent system ammonium polyphosphate / melamine / pentaerythritol / epoxy resin. The study of thermal oxidative degradation was carried out intumescent compositions in the temperature range 200–800 °C. It was shown that intercalated graphite compounds increase the thermal stability of the formed char layer at temperatures > 600 °C. Determined intumescence coefficients and thermogravimetric analysis of modified intumescent systems was performed nitrate oxide graphite with different degrees of intercalation, in the conditions of 200–800 °C. It was established that the optimal parameters of the char layer are in terms of volume intumescence coefficient and mass of the char residue are provided by graphites, which contain 15–25% of intercalant in its composition. But the results obtained allow us to determine nitrate oxide graphite as a promising modifier of epoxy intumescent systems to increase its fire protection efficiency.

Originality. The influence of degree of intercalation of nitrate oxide graphite was studied on the characteristics of char layer of epoxy intumescent system for the first time.

Practical value. The optimal content of intercalant in nitrate oxide graphite was established for the development of formulations of intumescent epoxy coatings with increased fire retardant properties.

Keywords: fire protection, epoxy resin; intumescent coating; nitrate oxide graphite; intercalated graphite compounds.