

**COLLECTION OF RESEARCH PAPERS**

of the 6th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:  
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

VI Міжнародної науково-практичної конференції

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**



МІНІСТЕРСТВО  
ОСВІТИ І НАУКИ  
УКРАЇНИ



Фармак



ISSN 2786-4898

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
Шосткинський інститут Сумського державного університету  
Центральний науково-дослідний інститут  
озброєння та військової техніки збройних сил України  
Публічне акціонерне товариство «Фармак»  
Управління освіти Шосткинської міської ради  
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

## COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 6th International Research and Practical Conference

### CHEMICAL TECHNOLOGY: SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION



## ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VI Міжнародної науково-практичної конференції  
**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**

(м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року)



Суми

Сумський Державний Університет

2022

УДК 66.01

Редакційна колегія:

Головний редактор Закусило Р.В., доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н., доцент.

Заступник головного редактора Павленко О.В., ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.

Відповідальний секретар Скуба Ю.Г. фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету

Члени редакційної колегії:

Лукашов В.К. – професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, д.т.н., професор;

Тур О.М. – завідувач кафедри економіки та управління, к.е.н.;

Худолей Г.М. – завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій, к.т.н.;

Бондар Н.Ю. – доцент кафедри економіки та управління, к.філ.н.;

Тимофіїв С.В. – ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.х.н.

Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», м. Шостка, 23 - 25 листопада 2022 року. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 267 с.

ISSN 2786-4898.

Збірник містить наукові праці учасників VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», що складаються з узагальнених матеріалів науково-дослідних робіт науковців різних галузей виробництв та наукових закладів України.

У збірнику висвітлюються актуальні питання спеціальної хімічної технології і виробництва боєприпасів, утилізації відходів виробництв різних галузей, енергозбереження, моделювання технологічних процесів, соціально-економічні аспекти виробництва та природокористування в умовах війни.

Збірник корисний робітникам хімічної промисловості, науковим співробітникам, аспірантам і студентам спеціальностей хіміко-технологічного та соціально-економічного профілів, фахівцям інформаційних технологій виробництва.

Наукові праці учасників конференції подаються в авторській редакції.

© Шосткинський інститут  
Сумського державного університету, 2022  
© Сумський державний університет, 2022

## НАНОСПОЛУКИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕПОКСИДНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ СИСТЕМ

**В.І. Шологон<sup>1</sup>, Р.А. Вахітов<sup>2</sup>, К.В. Калафат<sup>1</sup>, В.І. Бессарабов<sup>1,2</sup>, Л.М. Вахітова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,

<sup>2</sup>Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, Україна

lubovvakhitova@gmail.com

Інтумесцентні вогнезахисні покриття є однією з найпопулярніших альтернатив пасивного вогнезахисту сталевих конструкцій [1, 2]. Вони призначені для зменшення теплопередачі в умовах пожежі з метою збереження цілісності та несучої здатності будівельних елементів протягом 0,5–3 год, запобігаючи досягненню критичної температури сталі. Механізм вогнезахисту шляхом інтумесценції детально вивчено та доведено [1, 3], визначено також вирішальну роль полімерної складової, яка застосовується в інтумесцентній системі (ІС) [4]. Показано, що полімери приймають активну участь, мінімум, у двох важливих напрямках високотемпературного перетворення вогнезахисного покриття: сприяють утворенню коксового шару та його розширенню, а також забезпечують щільність та рівномірність теплоізоляційного коксу [5].

Епоксидні смоли (ЕС) є розповсюдженими термореактивними полімерами для інтумесцентного вогнезахисту, завдяки стійкості до дії зовнішніх факторів, а також в застосуванні для конструкцій, які експлуатуються в умовах, потенційних для виникнення вуглеводневої пожежі [6]. Використання цієї групи полімерів для жорстких умов експлуатації обумовлене їх низькою водонепроникністю, високою термостійкістю, довгостроковим захистом від дії агресивних середовищ [7]. Як правило, епоксидні інтумесцентні композиції містять у своєму складі традиційну ІС поліфосфат амонію(АРР)/меламін (МА)/пентаеритрит (РЕ), бінарні суміші АРР/МА, АРР/РЕ, АРР/борна кислота чи їх комбінації. Для підсилення вогнезахисного ефекту епоксидні композиції модифікують фосфорними антипіренами, наноматеріалами та звичайними антипіренами, що містять фосфор, азот або кремній, наноглинами та вуглецевими нанотрубками [8, 9].

Наноструктурні вуглецеві матеріали – нанотрубки, графени, сполуки інтеркальованого графіту (СІГ) обмежено застосовуються у промислових масштабах для модифікації вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу. Ullah та співавт. [7] дослідили багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT) у кількості 0,5 % для поліпшення вогнезахисних властивостей покриття, що спучується, з епоксидним полімером. Результати термогравіметричного аналізу показали, що MWCNT підвищують залишкову масу коксового шару на 29,35 %, знижуючи вміст кисню приблизно на 25 %, що покращує вогнестійкість нанопокриття.

Аналогічні дослідження вогнетривких полімерних композитів на основі поліпропілену були проведені Hofmann та співавт. [4], де в якості нанонаповнювача були використані розширений графіт, наномасштабований технічний вуглець, MWCNT та графен. Найбільше зниження рHRR (-76%) демонструє графен. Детальний опис зменшення займистості функціоналізованих полімерних нанокompозитів на основі графена представлено також в огляді Wang [11]. Показано, що графен або його похідні ефективні для зниження швидкості виділення тепла полімеру при горінні. Однак більшість цих композитів не поліпшують показники вертикального горіння LOI та рейтинг UL-94. Тому графен рекомендується застосовувати в поєднанні з широким спектром традиційних антипіренів для створення синергічного ефекту [11].

Метою цього дослідження є вивчення впливу оксинітрату графіту (ОНГ), органомодифікованої наноглини (оММТ) та їх суміші на фізико-хімічні параметри коксоутворення та вогнезахисну ефективність ІС складу поліфосфат амонію/меламін/борна кислота/діоксид титану/епоксидна смола. ОНГ є новою графітовою сполукою, яка має гібридну графітову структуру та уявляє собою периферійно окиснені графенові шари, міжплощинний простір яких заповнено нітрат-аніонами з сольватованими молекулами азотної кислоти.

ІС були сформовані з таких компонентів: епоксидна смола Araldite GY 783 виробництва фірми Huntsman Advanced Materials (Швейцарія); поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 виробництва Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd. (Китай); пентаеритрит мікронізований марки RN-P40, меламін RN-M40 від Roshal Group, (РФ); борна кислота (БК) виробництва ЗАТ «Віола» (Україна); діоксид титану виробництва ПАТ «Суміхімпром» (Україна), затверджувач інтумесцентної композиції Aradur 3745 від Huntsman Advanced Materials (Швейцарія).

ОНГ отримували окисленням природного лускатого графіту марки ГСМ-1 Заваллівського родовища (Україна) з фракціонованим лінійним розміром частинок  $0,315 \div 0,200$  мм. Як наноглину досліджували Garamite 7305 (оММТ), модифікована бензалконієм суміш монтморилоніту –  $[M \cdot nH_2O](Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$  і сепіоліту  $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O$  виробництва ВУК Additives & Instruments (Німеччина).

Приготування інтумесцентної композиції з епоксидною смолою (ЕС) здійснювали наступним чином. В лабораторний дисольвер загрузали епоксидну смолу та компоненти інтумесцентної системи у необхідних співвідношеннях (табл. 1). Суміш перемішували протягом 30 хв. До отриманої пасти додавали розчин епоксидної смоли з наноглиною, окисом нітрату графіту або їх суміш. Перемішували 30 хв. і отримували відповідну інтумесцентну композицію. Для затвердження ІК додавали затверджувач Aradur 3745.

Таблиця 1 Склад інтумесцентних композицій (мас. ч.)

| Зразок | APP/MA/БК/TiO <sub>2</sub> /ЕС | о-ММТ | ОНГ  | Aradur 3745 |
|--------|--------------------------------|-------|------|-------------|
| ІС-1   | 80                             | -     | -    | 20          |
| ІС-2   | 78,5                           | -     | 2,5  | 20          |
| ІС-3   | 78,5                           | 2,5   | -    | 20          |
| ІС-4   | 78,5                           | 1,25  | 1,25 | 20          |

Вогневі випробування інтумесцентних покриттів здійснювали в міні печі в умовах «стандартної пожежі». Для проведення вогневих випробувань інтумесцентні композиції чи вогнезахисні фарби (з реологічними та ін. домішками) на їх основі наносили на заґрунтовану ґрунтувальним покриттям ГФ-021 (середньою товщиною  $80 \pm 10$  мкм) сталеву пластину розміром (300×300×5) мм до отримання заданої товщини сухого шару. Пластини висушували протягом 7 діб при температурі не менше 15 °С та використовували для подальших досліджень. Про проведені вогневих випробувань у міні-печі визначали межу вогнестійкості сталевих пластин згідно з ДСТУ Б В.1.1-4-98\*.

За описаною методикою були виготовлені епоксидні інтумесцентні композиції (ІС-1 – ІС-4), склад яких наведено у табл. 1. З інтумесцентних композицій шляхом наливу у пластикову форму виготовляли плівки, які



висушували протягом 7 діб. Після висихання до постійної маси зразок плівки використовувався для подальших досліджень. Плівки висушували при температурі не вище 60 °С та зберігали в умовах сухого ексикатора.

Значення кисневого індексу (LOI) зразків вимірювали за допомогою аналізатора Netzsch-Gerätebau GmbH LOI. Розміри зразків становили (100×6,5×3) мм відповідно до стандарту ASTM D2863-17. Визначення групи UL 94 проводилися з використанням приладу для вертикального горіння відповідно до ASTM D 3801. Результати випробування на вертикальне горіння UL 94 надають інформацію про займання, розвиток горіння, крапання та гасіння (табл. 2).

Таблиця 2 Значення LOI та UL 94 інтумесцентних композицій

| Зразок | LOI (%) | UL 94  |        |                  |
|--------|---------|--------|--------|------------------|
|        |         | Оцінка | Краплі | Займання бавовни |
| IC-1   | 26      | V1     | Ні     | Ні               |
| IC-2   | 29      | V0     | Ні     | Ні               |
| IC-3   | 30      | V0     | Ні     | Ні               |
| IC-4   | 34      | V0     | Ні     | Ні               |

Результати табл. 2 свідчать, що композиції IC1-IC4 належать до категорії важко займистих речовин V1 (для IC-1, без нанододмішок) та V0 (для IC-2–IC-4) за класифікацією UL 94. Показово, що введення нанододмішок ОНГ та оММТ дещо підвищує значення кисневого індексу (на 10-15 %), в той час, як сумісна присутність ОНГ та оММТ в інтумесцентній композиції збільшує значення LOI на 30 %.

Коефіцієнт спучення ( $K$ , см<sup>3</sup>/г) IC є однією з основних характеристик інтумесцентного вогнезахисту, суть якого полягає в утворенні з покриття теплоізоляційного шару під впливом пожежі. Характер зміни значення  $K$  для систем IC-1–IC-4 при підвищенні температури в інтервалі 200–600 °С (рис.1) демонструє різноплановий вплив природи нанододмішки в досліджених епоксидних композиціях. Основні закономірності зміни коефіцієнта спучення IC складу АРР/МА/БК/ТiO<sub>2</sub>/ЕС в цілому є прогнозованими: наноглина та суміш наноглина/графіт збільшують довжину стабілізаційної ділянки – відносно сталості коефіцієнту спучення  $K$ : IC-1 (450– 550 °С); IC-2 (350 – 550 °С); IC-3 (350 – 600 °С); IC-4 (300 – 650 °С).

Структура коксового спученого шару вивчених епоксидних IC теж розрізняється (рис. 2). Найбільш твердий, жорсткий та структурно організований каркас спостерігається при використанні наноглини в IC-3. Такий коксовий залишок добре захищає матеріал конструкції від впливу тепла і полум'я та дозволяє очікувати високих значень вогнезахисної ефективності покриттів.

Окислювальну термічну деградацію композицій IC-1-IC-4 досліджували з використанням TG-аналізатора «Thermoscan-2» в атмосферних умовах. Результати термогравіметричного аналізу наведені табл. 3:  $T_{пр}$  – температура початку термічної деструкції IC, а  $T_{20\%}$ ,  $T_{50\%}$  відповідають втраті маси зразку – 20 та 50% відповідно З даних табл. 3 походить, що присутність нанододмішок позитивно впливає на збереження маси коксового залишку ( $m$ ) при 700 °С. Максимальні значення  $m$  спостерігаються для IC-4, яка містить суміш ОНГ та оММТ. В інтервалі температур вище 400 °С значення маси коксового залишку підвищуються у ряду:

IC < IC/ОНГ < IC/оММТ < IC/ОНГ/оММТ.

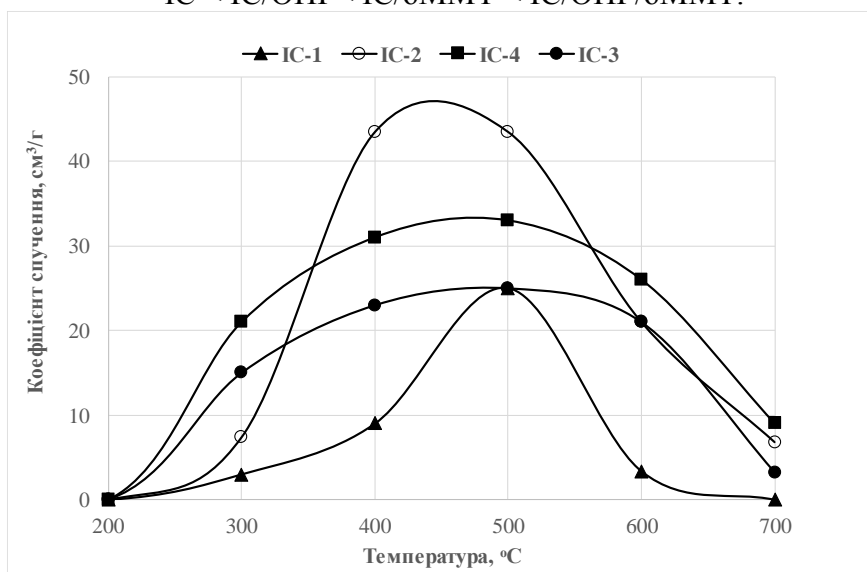


Рисунок 1 Залежність коефіцієнта спучення К (см<sup>3</sup>/г) інтумесцентних композицій при варіюванні нанодомішки від температури Т (°C)

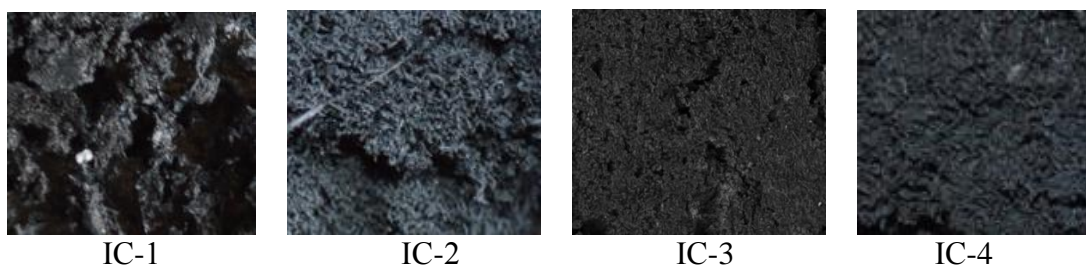


Рисунок 2 Зрізи коксових шарів інтумесцентної композиції АРР/МА/БК/ТiO<sub>2</sub>/ЕС з різними нанодомішками

Таблиця 3 Термогравіметричний аналіз та значення межі вогнестійкості (R, хв) інтумесцентних композицій складу АРР/МА/БК/ТiO<sub>2</sub>/ЕС/нанодомішка

| Зразок | T <sub>20%</sub> , °C | T <sub>50%</sub> , °C | m, %, 700 °C | R, хв |
|--------|-----------------------|-----------------------|--------------|-------|
| IC-1   | 256                   | 349                   | 17,0         | 32    |
| IC-2   | 245                   | 354                   | 22,0         | 36    |
| IC-3   | 270                   | 398                   | 31,3         | 39    |
| IC-4   | 274                   | 402                   | 37,5         | 51    |

Виходячи з результатів визначення коефіцієнту спучення, втрати маси IC в інтервалі температур 200 – 700 °C та значень межі вогнестійкості (R, хв, табл.3) можна зробити висновок про синергічну дію наноглини та графіту в інтумесцентній системі складу АРР/МА/БК/ТiO<sub>2</sub>/ЕС. Як пояснення синергізму, що спостерігається, пропонується гіпотеза щодо утворення є утворення гібридного нанокompозиту ЕС/оММТ/ОН, який характеризується більшою термостійкістю, ніж індивідуальні нанокompозити ЕС/оММТ чи ЕС/ОНГ.

Отримані значення R: IC-1 32 хв, IC-2 36 хв, IC-3 39 хв, IC-4 51 хв підтверджують синергічну дію наноглини та ОНГ. Замість очікуваного значення

R, яке мало складати 38 хв, межа вогнестійкості сталеві пластини при застосуванні суміші ОНГ/оММТ становить 51 хв, що дозволяє оцінити синергічну дію в 35 %.

Результати досліджень впливу наноглин та нанографіту на вогнезахисну ефективність епоксидних інтумесцентних систем демонструють перспективність застосування гібридних нанокompatитів з неорганічними нанодомішками типу наноглин та нанографітів для розробки спеціальних вогнезахисних покриттів.

#### Список літературних джерел

1. de Silva, D., Nuzzo, I., Nigro, E., Occhiuzzi, A. Intumescent Coatings for Fire Resistance of Steel Structures: Current Approaches for Qualification and Design. *Coatings*. 2022, 12, 696. <https://doi.org/10.3390/coatings12050696>
2. Yew, M.C, Ramli Sulong, N.H, Yew, M.K, Amalina, M.A, Johan, M.R, Influences of Flame-Retardant Fillers on Fire Protection and Mechanical Properties of Intumescent Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2015, 78 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.10.006>
3. Jimenez, M, Duquesne, S, Bourbigot, S, Intumescent Fire Protective Coating: Toward a Better Understanding of Their Mechanism of Action. *Thermochim. Acta.* 2006, 449, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.07.008>
4. Cardoso, A.P., de Sá, S.C., Beraldo, C.H.M. Intumescent coatings using epoxy, alkyd, acrylic, silicone, and silicone–epoxy hybrid resins for steel fire protection. *J Coat Technol Resю.* 2020, 17, 1471–1488. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00366-9>
5. Wang, G, Yang, J, Influences of Binder on Fire Protection and Anticorrosion Properties of Intumescent Fire Resistive Coating for Steel Structure. *Surf. Coat. Technol.* 2010, 204, 1186– 1192. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.040>
6. Pomázi, A, Toldy, A. Development of fire retardant epoxy-based gelcoats for carbon fibre reinforced epoxy resin composites, *Progress in Organic Coatings*. 2021, 151, 106015. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106015>
7. Ullah, S., Ahmad, F., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M. A., Raza, M. R., & Irfan, A. Effect of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the thermal degradation and weathering of intumescent fire-retardant coating. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020, 50310. <https://doi:10.1002/app.50310>
8. He, W., Song, P., Yu, B., Fang, Z., Wang, H. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants, *Progress in Materials Science*. 2020, 114, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>
9. Asante, J., Modiba, F., Mwakikunga, B. Thermal Measurements on Polymeric Epoxy-Expandable Graphite Material. *International Journal of Polymer Science*. 2016, 1792502. <https://doi.org/10.1155/2016/1792502>
10. Hofmann, D., Wartig, K.A., Thomann, R., Dittrich, B., Scharfel, B., Mülhaupt, R. Functionalized graphene and carbon materials as additives for melt-extruded flame retardant polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013, 298, 1322. <https://doi.org/10.1002/mame.201200433>
11. Wang, X., Kalaliand, E. N., Wang, D-Y. Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers. *Nanoscale Advances*. 2016, 1. 1. <https://doi.org/10.22180/na155>