

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.8>

УДК 678.7:
661.1:615.4

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

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

² Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

МОДИФІКАЦІЯ ТА АРМУВАННЯ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПУ

Мета. Дослідження впливу наноречовин, армувального волокна, неорганічних антипіренів і їх сумішей на побудову захисного коксового шару та вогнезахисну ефективність епоксидних покриттів складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/діоксид титану/епоксидна смола.

Методика. За модельну інтумесцентну систему обрано вогнезахисну поліфосфатну суміш, що містить епоксидну смолу бісфенолів А/В разом з поліамідоамінним затверджувачем. Методом термогравіметрії визначали вплив антипіренів та армувальних домішок на температурний режим розкладання інтумесцентного покриття. Коефіцієнт спучення та масу коксового залишку інтумесцентних композицій вивчали поетапно в інтервалі температур 200–800 °С. Вогневі випробування виконували у міні-печі в умовах стандартної пожежі згідно з методикою.

Результати. Досліджено вплив нанографіту, наноглини, мінерального волокна та неорганічних антипіренів на формування та фізичні характеристики коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/епоксидна смола в інтервалі температур 200–800 °С. Визначено, що вогнезахисна ефективність покриття знижується в ряду: оксинітрат графіту/органомодифікований монтморилоніт > органомодифікований монтморилоніт > борат цинку > оксинітрат графіту/мінеральне волокно. Розроблено рецептуру інтумесцентної системи на основі епоксидної смоли з антипіренами та армуючими домішками (органомодифікований монтморилоніт, оксинітрат графіту, борат цинку та мінеральне волокно), ефективність якої доведена вогневими випробуваннями.

Наукова новизна. Вперше вивчено вплив оксинітрату графіту та його сумішей з наноречовинами та антипіренами на формування коксового шару та вогнезахисну ефективність епоксидного інтумесцентного покриття.

Практична значимість. Встановлено оптимальний склад наноречовин, армувального волокна та неорганічних антипіренів для конструювання інтумесцентних епоксидних покриттів з підвищеними вогнезахисними властивостями.

Ключові слова: вогнезахист сталевих конструкцій; епоксидна смола; інтумесцентне покриття; нанографіт; наноглина.

Вступ. Епоксидні інтумесцентні покриття [1, 2] є безальтернативними засобами вогнезахисту сталевих конструкцій, які можуть потенційно піддаватися впливу вуглеводневої пожежі [3] на об'єктах критичної інфраструктури [4]. Сталеві конструкції під час пожежі або вибуху на нафтогазових об'єктах зазнають руйнівного впливу високої температури та надлишкового тиску, що відповідає режиму вуглеводневої пожежі, коли протягом кількох хвилин температура досягає 1000 °С та вище [5]. Одним із способів забезпечення стійкості сталевих конструкцій та збереження несучої здатності у разі пожежі є обробка засобами пасивного вогнезахисту [1, 6, 7]. Сучасною тенденцією вогнезахисту об'єктів критичної інфраструктури є застосування покриттів на основі епоксидних зв'язуючих, основними характеристиками яких є хімічна та кліматична стійкість, низький вміст летючих речовин, життєвий цикл щонайменше 25 років, висока адгезія до металевих субстратів та ремонтпридатність [8–10]. В зв'язку з цим наукові розробки щодо пошуку ефективних рецептур з удосконаленими вогнезахисними, експлуатаційними, екологічними та технічними характеристиками епоксидних вогнезахисних покриттів є актуальним напрямком наукових досліджень з розвитку пасивного вогнезахисту [1, 6, 7, 11].

Загальним підходом до підвищення межі вогнестійкості сталевих конструкцій, що може забезпечити інтумесцентне покриття, є створення умов для зміцнення теплоізоляційного коксового шару, який є ключовим елементом вогнезахисту в умовах теплового впливу [11, 12]. Для цієї мети, як правило, застосовуються неорганічні та органічні антипірени [13, 14], наноструктурні вуглецеві матеріали, нанотрубки, графени [15, 16], армуючі термостійкі волокна [17–19]. Одним із напрямків підвищення термостійкості епоксидного полімеру (EP), а відповідно й вогнезахисної ефективності інтумесцентної системи (IFR) за його участю є утворення нанокомпозитів (НК) структури EP/наноглина (або нанографітові сполуки) [20, 21]. В цілому такий підхід до удосконалення інтумесцентного вогнезахисту демонструє свою ефективність [22, 23], але наукові дослідження з впливу різних класів антипіренів, нанододатків, армувальних компонентів не можна назвати систематичними та достатніми для теоретичних узагальнень. З огляду на різноманітність рецептур епоксидних вогнезахисних систем (поліфосфатні, боратні, термостійкі, тощо), а також на широкий асортимент антипіренових сполук та їх комбінацій, дослідження щодо пошуку оптимальних рецептур інтумесцентних епоксидних композицій є своєчасними та актуальними й мають вагоме наукове значення.

Постановка завдання. Метою дослідження є вивчення впливу наноречовин, армувального волокна, неорганічних антипіренів та їх сумішей на побудову захисного коксового шару та вогнезахисну ефективність епоксидних покриттів складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/діоксид титану/епоксидна смола.

Поставлена мета передбачає вирішення двох пов'язаних між собою завдань:

- дослідити вплив нанографіту, наноглини, мінерального волокна та неорганічних антипіренів на формування та фізичні характеристики коксового шару інтумесцентної системи в інтервалі температур 200–800 °C;
- перевірити отримані результати шляхом вогневих випробувань в умовах міні печі.

Як модельну систему було обрано IFR складу поліфосфат амонію (APP)/меламін (MA)/пентаеритрит (PE)/діоксид титану (TiO_2)/епоксидна смола типу А/В. В умовах високих температур компоненти IFR взаємодіють між собою та утворюють теплоізоляційний коксовий шар, який протягом певного часу (R, хв) забезпечує несучу здатність сталевих конструкцій до досягнення нею критичної температури (500 °C).

Матеріали та обладнання. В дослідженні використовували епоксидну смолу 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. Як затверджувач інтумесцентної композиції застосовували поліамідоамінний аддукт Aradur 3745 виробництва Huntsman Advanced Materials (Швейцарія). Оксид нітрату графіту (ONG) отримували окисленням природного лускатого графіту як описано в роботі [24].

Досліджено фізико-хімічні параметри термічного розкладання системи APP/MA/PE/ TiO_2 /EP у присутності неорганічних антипіренів (борату цинку (ZnB) – $2\text{ZnO}\cdot3\text{V}_2\text{O}_3\cdot3,5\text{H}_2\text{O}$, гідроксиду алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$), наноречовин (оксиду нітрату графіту, наноглини – органомодифікованого монтморилоніту Garamite 7303 (oMMT) та мінеральних волокон торгової марки Lapinus (CF-30).

Приготування інтумесцентної композиції з епоксидною смолою. В лабораторний дисольвер поміщали епоксидну смолу та компоненти інтумесцентної системи у необхідних співвідношеннях. Суміш перемішували протягом 30 хв. і отримували відповідну інтумесцентну композицію (IFR0-IFR10, табл. 1). Волокна вмішувалися в композицію на низьких швидкостях обертів дисольверу (до 300 об/хв), щоб не подрібнити та не пошкодити структуру. Для затвердження до 100 г IFR додавали 20 г з поліамідоаміну Aradur 3745.

Суміш інтенсивно перемішували до утворення гомогенної субстанції та витримували при кімнатній температурі протягом 10 діб до повного формування вогнезахисного покриття. Виготовлення зразків, проведення термогравіметричних досліджень та визначення об'ємного коефіцієнту спучування K_v (см³/г) описано в роботах [25, 26].

Таблиця 1

Склад інтумесцентних композицій

Назва IFR	Компонент, мас. %									
	EP	APP	MA	PE	TiO ₂	ONG	CF-30	oMMT	Al(OH) ₃	ZnB
IFR0	42	31	10	10	7	-	-	-	-	-
IFR1	38	31	10	10	7	4	-	-	-	-
IFR2	38	31	10	10	7	-	4	-	-	-
IFR3	38	31	10	10	7	-	-	4	-	-
IFR4	38	31	10	10	7	-	-	-	4	-
IFR5	38	31	10	10	7	-	-	-	-	4
IFR6	38	31	10	10	7	2	2	-	-	-
IFR7	38	31	10	10	7	2	-	2	-	-
IFR8	38	31	10	10	7	2	-	-	2	-
IFR9	38	31	10	10	7	2	-	-	-	2
IFR10	38	28	10	10	5	1	2	4	-	2

Вогневі випробування виконували у міні-печі згідно з методикою [26].

Результати дослідження. Дослідження хімії та фізики інтумесцентного захисту демонструють [11], що ефективність тонкошарових вогнезахисних покриттів, що спучуються, головним чином, визначається температурним режимом побудови коксового шару та його результуючою товщиною. При цьому маса коксового залишку, що утворюється в результаті термічних перетворень та формує каркас теплоізоляційного шару, визначає густину, а відповідно і міцність теплоізолюючого субстрату.

Формування коксового шару інтумесцентної композиції APP/MA/PE/TiO₂/EP/модифікатор. В табл. 2 представлені результати термогравіметричних (ТГА) досліджень композицій IFR0-IFR9. Окислювальну термічну деградацію IFR досліджували вивченням процесів втрати маси (рис. 1) та ступеню спучення (рис. 2) IFR-систем в атмосферних умовах: T_{20%}, T_{40%}, T_{50%}, T_{70%}, T_{80%} відповідають температурам, де втрата маси зразків складає 20, 40, 50, 70 та 80%.

Таблиця 2

Термогравіметричний аналіз епоксидних інтумесцентних композицій IFR0-IFR9

Назва IFR	T _{20%}	T _{40%}	T _{50%}	T _{70%}	T _{80%}	m, % (800 °C)	K, см ³ /г (800 °C)
IFR0	262	327	369	504	565	4,0	3
IFR1	259	341	361	519	652	13,0	9
IFR2	256	319	395	568	>800	21,0	18
IFR3	250	318	370	539	>800	24,0	33
IFR4	259	335	369	479	621	17,0	24
IFR5	241	311	355	488	761	18,8	21
IFR6	268	356	402	601	>800	27,1	27
IFR7	266	349	381	582	>800	21,9	45
IFR8	241	301	355	546	>800	25,8	21
IFR9	256	346	375	501	>800	24,7	24

Умовно термічне розкладання випробуваних епоксидних інтумесцентних покриттів поділяється на три етапи, які в допустимих межах співпадають із загальноприйнятим механізмом термічної деградації системи APP/MA/PE:

0-200 °С – повільна втрата маси, в основному за рахунок випаровування води та вивільнення з APP поліфосфорної кислоти і аміаку, антипірени в IFR практично не впливають на швидкість термічної деградації;

200-550 °С – інтенсивна втрата маси за рахунок реакції між компонентами IFR, які призводять до летких продуктів та до формування пористої структури вогнезахисного шару;

550–800 °С – повільна втрата маси створеного тугоплавкого каркасу, швидкість розкладання якого залежить від природи антипірену, що містить IFR

Саме на останньому етапі (550–800 °С) антипірени істотно знижують швидкість втрати маси та обумовлюють зсув ендотермічних процесів у більш високотемпературну область. За даними табл. 2 втрата маси на 70% IFR0, яка додатково не містить антипіренів, відбувається при 504 °С, в той час як для IFR6, що містить ONG та волокно CF-30, ця температура складає 601 °С.

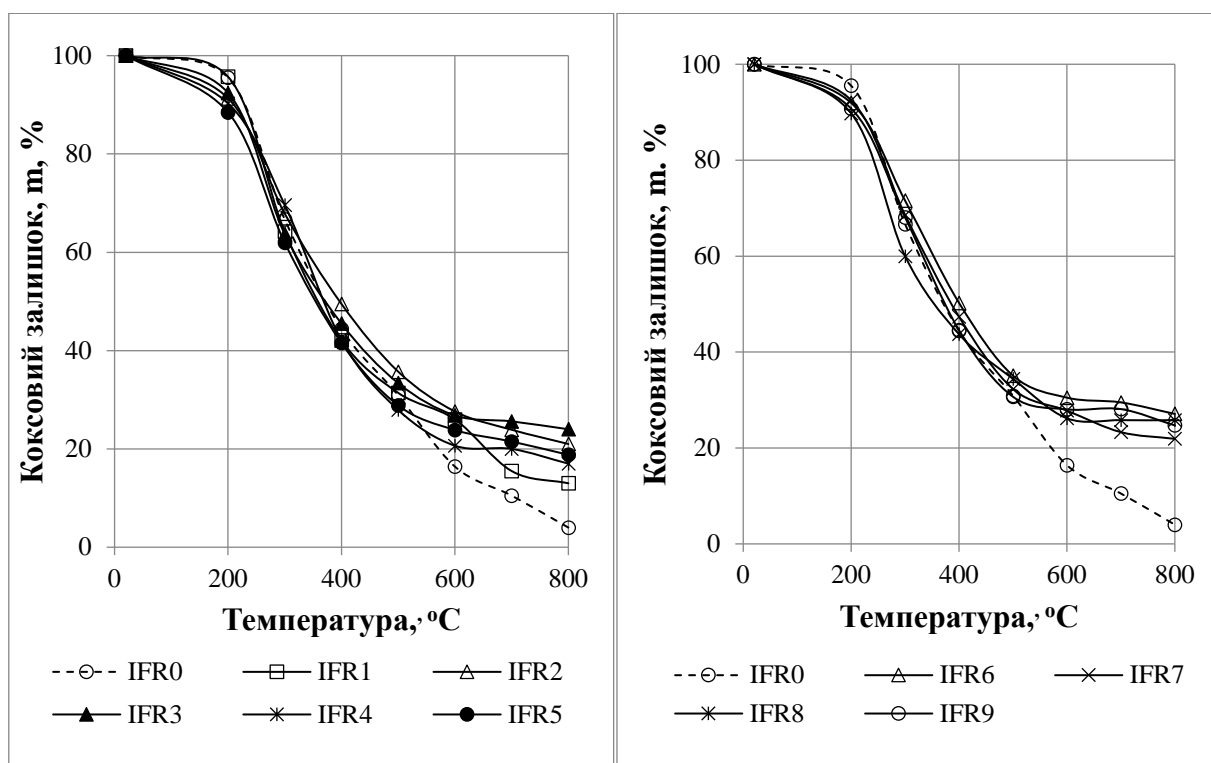


Рис. 1. Залежність маси коксового залишку m (%) інтумесцентних композицій від температури T (°С)

Загальним висновком з ТГА-досліджень є той факт, що антипірени, які присутні в IFR додатково до інтумесцентної системи APP/MA/PE, підвищують значення маси коксового залишку при максимальній температурі випробувань (800 °С). При цьому мінімальний ефект збільшення маси за даними табл. 2 спостерігається при застосуванні оксинітрату графіту – (IFR1, 13,0%), гідроксиду алюмінію – (IFR4, 17,0%), борату цинку – (IFR5, 18,8%). В той же час застосування сумішей ONG/Al(OH)₃ та ONG/ZnB дозволяє спостерігати синергічний ефект обох пар антипіренів, який проявляється в значеннях маси коксового залишку 25,8% (IFR8, табл. 2) та 24,7% (IFR9, табл. 2). У відсутності синергічної дії очікувані значення m мали б складати 15–16%.

Відомо, що позитивний внесок антипіренів, який полягає у максимальному збереженні маси коксового залишку, може нівелюватися пригніченням спучення IFR. Тому для ефективного вогнезахисту необхідно збереження співвідношення маси коксового залишку до коефіцієнту спучення, значення якого є прямою характеристикою густини утвореного коксу. Саме густина коксового каркасу є відповідною за такі важливі параметри як міцність та теплопровідність теплоізоляційного шару.

На рис. 2 наведені результати зі зміни коефіцієнта спучення K інтумесцентних композицій IFR0-IFR9. Характер залежності значення K для досліджених систем в інтервалі температур 200–800 °C демонструє, що зниження спучення спостерігається для IFR, які містять волокно Larinus CF-30 ($K_{\max} \approx 30$ при 400–500 °C, рис. 2), гідроксид алюмінію ($K_{\max} \approx 27$ при 400–500 °C, рис. 2), суміш ONG/Al(OH)₃ ($K_{\max} \approx 35$ при 400–450 °C, рис. 2). Ці зниження не є критичними для застосованих концентрацій антипіренів, але свідчать про тенденцію пригнічення спучення епоксидних інтумесцентних композицій сполуками, що містять у своєму складі оксиди алюмінію. Основними складовими мінерального волокна CF-30 є такі речовини: SiO₂ (39,8%), Al₂O₃ (19,0%), CaO (32,8%).

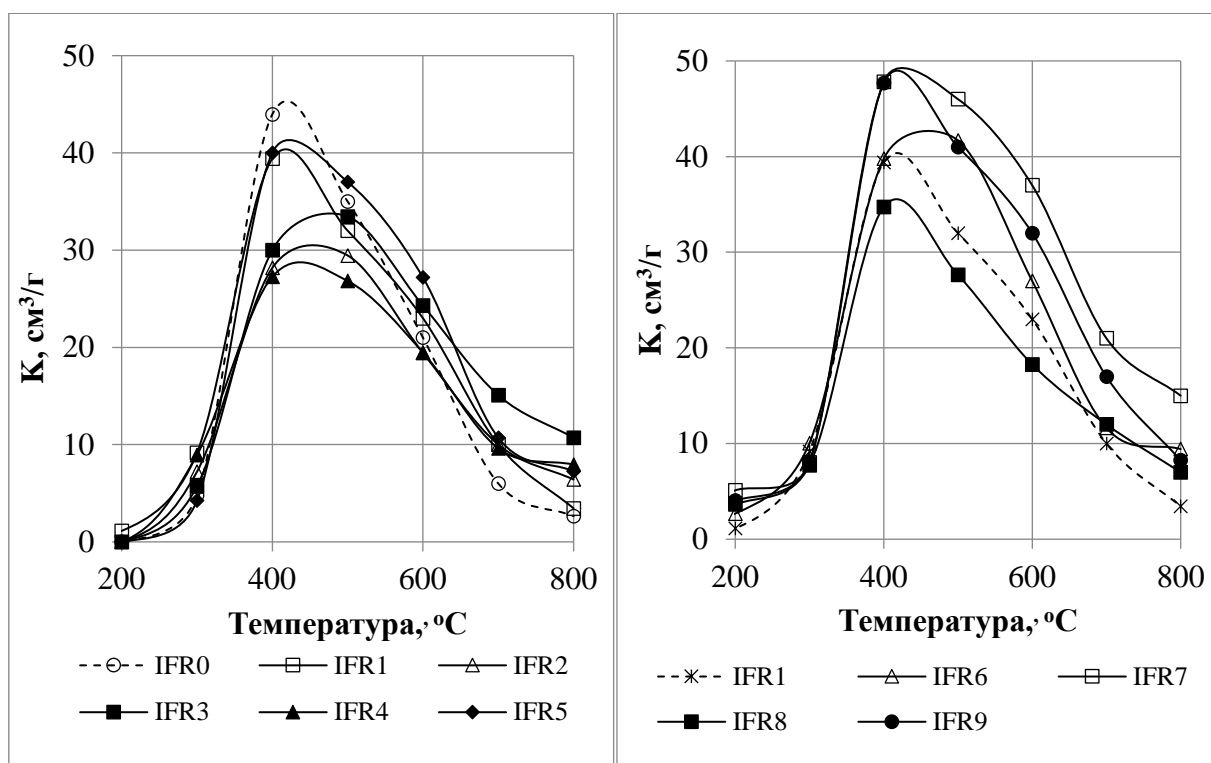


Рис. 2. Залежність коефіцієнта спучення K (см³/г) інтумесцентних композицій при варіюванні нанодомішки від температури T (°C)

Звичайно для теоретичного обґрунтування напрямку дії антипіренів на ефективність вогнезахисту чи на причину синергізму необхідне послідовне та детальне вивчення впливу антипіренів та їх сумішей на механізм хімічних перетворень протягом всього інтервалу підвищення температур. В свою чергу, отримані результати дозволяють визначити IFR, які за результатами проведеного експерименту можуть розглядатися як перспективні основи для конструювання нових ефективних засобів реактивного вогнезахисту за участю епоксидних полімерів. Якщо проводити вибір за значеннями найвищих показників $T_{80\%}$ (табл. 2), маси коксових залишків та коефіцієнта спучення (табл. 2, рис. 3), то найбільшою вогнезахисною ефективністю мають характеризуватися системи – IFR7 та IFR3, а найнижчою – IFR0 та IFR1.

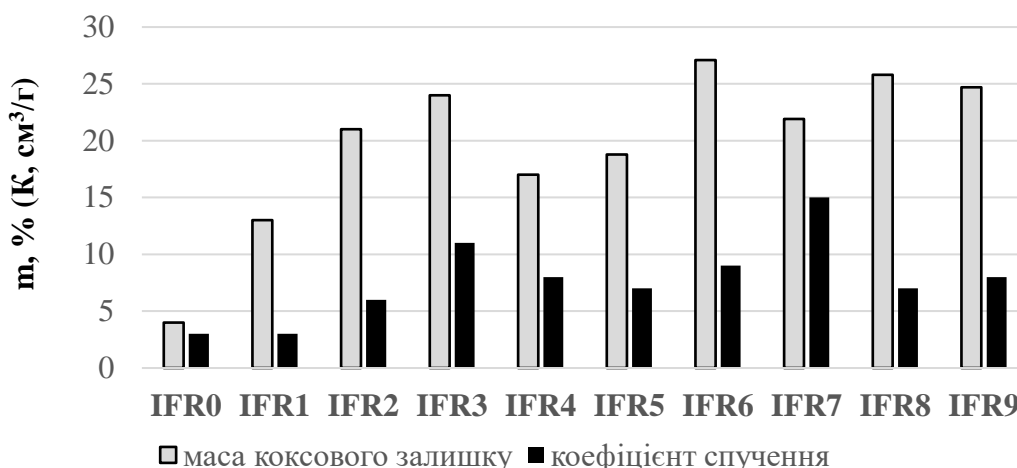


Рис. 3. Значення маси коксових залишків m (%) та коефіцієнта спучення K (см³/г) інтумесцентних композицій IFR при температурі 800 °С

Отримані результати дозволяють зробити попередні висновки про позитивний вплив шаруватих силікатів та їх комбінацій з нанополуками графіту на вогнезахисну ефективність епоксидних інтумесцентних композицій. Причиною такого впливу є насамперед каталітичне сприяння вивільненню фосфатної кислоти з APP, підвищення термостійкості епоксидної смоли за рахунок утворення нанокмозиту полімер/глина, участь іонів металу наноглини у побудові теплоізоляційного каркасу та створення бар'єрних ефектів для відводу газів зі спученого шару [27]. Крім того, в роботі [28] наголошується на армуючій здатності монтморилоніту у складі нанокмозитів з епоксидними смолами, що обумовлює зниження гідрофільності, підвищення вогнестійкості, довговічності та міцності покриття.

Позитивним внеском у побудову коксового шару характеризуються й мінеральні волокна CF-30, які як у вигляді індивідуальних домішок так і у парі з ONG забезпечують максимальні коксові залишки при 800 °С (IFR2 та IFR6, табл. 2). При цьому необхідні додаткові дослідження із з'ясування, що є головною причиною такого впливу волокна – армування коксового шару чи хімічна взаємодія основних складових (SiO₂, Al₂O₃, CaO) з компонентами інтумесцентної системи.

Вогневі випробування інтумесцентного покриття APP/MA/PE/TiO₂/EP/модифікатор. Перевірка гіпотез, отриманих при поетапному вивченні побудови коксового шару в інтервалі температур 200–800 °С, була здійснена шляхом порівняльних вогневих випробувань інтумесцентних покриттів IFR0–IFR9 в умовах міні-печі, як описано у роботі [25]. Склад компонентів композицій відповідає табл. 1, товщини покриттів, визначений час досягнення сталевими пластинами температури 500 °С (R, хв), а також значення лінійних коефіцієнтів спучення після проведення вогневих випробувань наведені у табл. 3.

За даними вогневих випробувань інтумесцентних покриттів (табл. 3) можливо узагальнити вплив неорганічних домішок на значення межі вогнестійкості покриття R (хв). Вогнезахисна ефективність, що забезпечує епоксидне покриття, знижується в ряду: IFR7 (ONG/оММТ, 47 хв) > IFR3 (оММТ, 45 хв) > IFR9 (ONG/ZnB, 43 хв) > IFR8 (ONG/Al(OH)₃, 41 хв) = IFR6 (ONG/CF-30, 41 хв). Слід зауважити, що в цілому, індивідуальні неорганічні антипірени (в композиціях IFR1, IFR2, IFR4, IFR5) незначно підвищують значення R в порівнянні з базовим покриттям IFR0. Виключенням є наноглина оММТ, присутність якої в композиції IFR3 обумовлює зростання вогнезахисної ефективності покриття на 55%. Такий ефект пов'язаний з багатофункціональністю наноглин в інтумесцентній системі: каталітичний вплив на процеси побудови коксового шару; створення додаткових центрів для формування вуглецевого каркасу; бар'єрні ефекти за рахунок наноструктури глини, тощо [27].

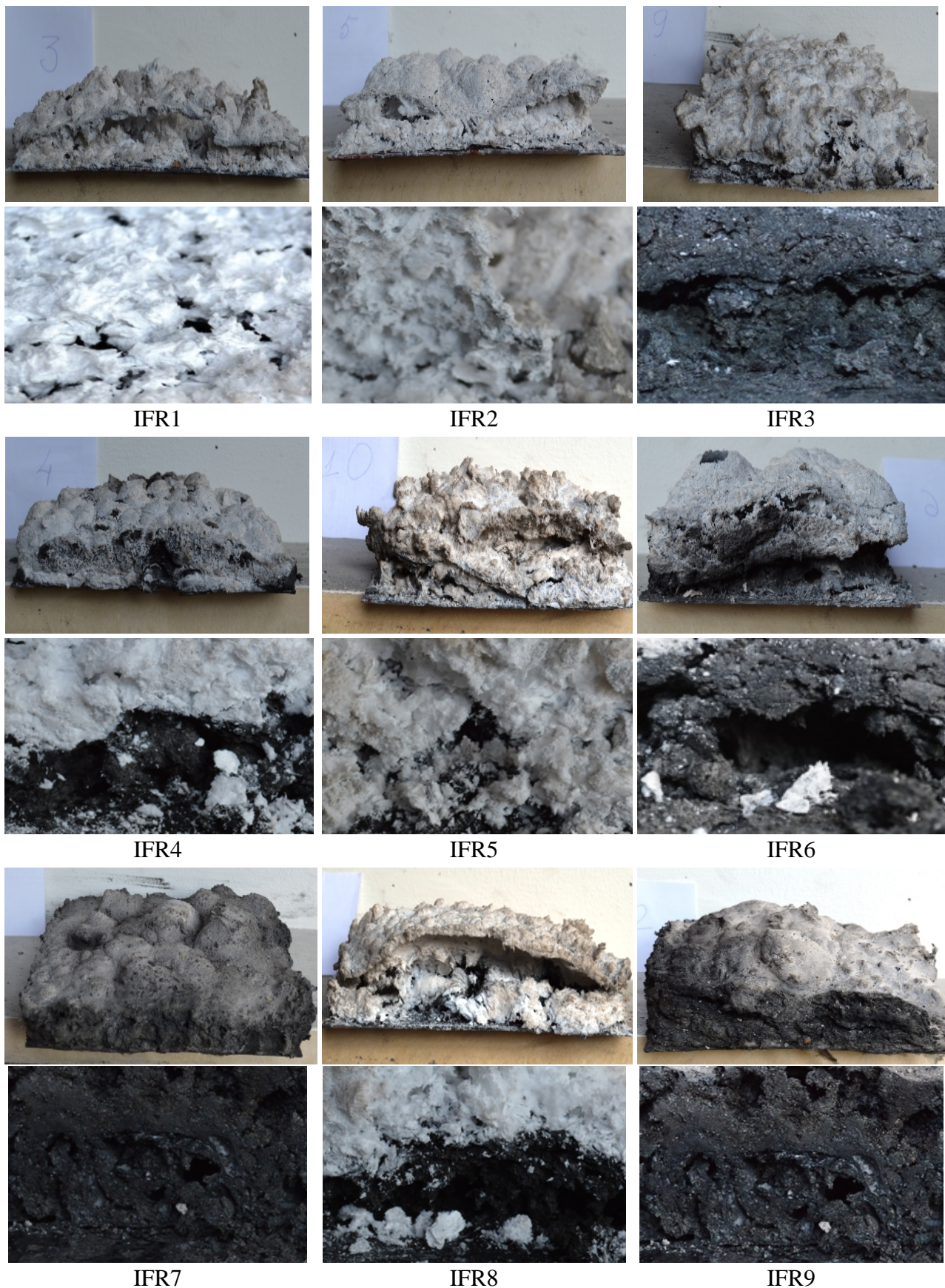


Рис. 4. Зовнішній вигляд коксового шару інтумесцентних композицій IFR після вогневих випробувань у міні-печі

Таблиця 3

Результати вогневих випробувань епоксидних інтумесцентних композицій IFR0–IFR10

Назва IFR	Товщина покриття, мм	Межа вогнестійкості, R, хв	K ¹⁾
IFR0	2,13	29	7
IFR1	2,09	30	9
IFR2	2,17	35	18
IFR3	2,08	45	15
IFR4	2,15	32	14
IFR5	2,07	35	16
IFR6	2,25	41	12
IFR7	2,06	47	18
IFR8	2,11	41	10
IFR9	2,21	43	14
IFR10	2,05	58	21

¹⁾ Лінійний коефіцієнт спучення.

На рис. 3 наведено візуалізацію експерименту з вогневих випробувань, де продемонстровано коксові залишки після вогневого впливу. Аналіз зовнішнього вигляду спученого шару після вогневого впливу дозволяє констатувати, що найбільш міцними та невичерпаними системами є IFR, які містять у своєму складі oMMT (IFR3), ONG/oMMT (IFR7), ONG/ZnB (IFR9). Експериментальні результати з поетапного вивчення формування захисного коксового шару в інтервалі температури 200–800 °С в сукупності з даними вогневих випробувань дозволяють змодельовати нову рецептуру IFR10, яка містить у своєму складі ефективну нанодомішку oMMT, армуючі волокна CF-30, неорганічний антипірен ZnB та додатковий агент спучення ONG (склад композиції IFR10 наведено у табл. 1).

За результатами вогневих випробувань у міні печі покриття IFR10 (табл. 3) забезпечує межу вогнестійкості сталевій пластини R = 58 хв, що значно перевищує значення R для IFR0–9, вивчених у цьому дослідженні. Цей результат є однозначним підтвердженням попередніх спостережень та висновків. Крім того розроблена рецептура інтумесцентної системи на основі епоксидної смоли може бути рекомендована як основа для розробки нових ефективних засобів вогнезахисту металевих конструкцій.

Висновки. Досліджено вплив нанографіту, наноглини, мінерального волокна та неорганічних антипіренів на формування та фізичні характеристики коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/епоксидна смола в інтервалі температур 200–800 °С. Встановлено, що найбільш ефективною домішкою, відповідальною за вогнезахисну ефективність інтумесцентної системи, є органомодифікований монтморилоніт та його суміші з оксинітратом графіту. Розроблено рецептуру інтумесцентної системи на основі епоксидної смоли з антипіреновими та армуючими домішками (органомодифікований монтморилоніт, оксинітрат графіту, борат цинку та мінеральне волокно), ефективність якої доведена вогневими випробуваннями.

References

1. Kandola, B. K., Magnoni, F., Ebdon, J. R. (2022). Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions. *J. Vinyl. Addit. Technol.*, 8(1), 17–49.
2. Gravit, M., Klementev, B., Shabunina, D. (2021). Fire protection of steel structures with epoxy coatings

Література

1. Kandola B. K., Magnoni F., Ebdon J. R. Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions. *J. Vinyl Addit. Technol.* 2022. Vol. 8 (1). P. 17–49.
2. Gravit M., Klementev B., Shabunina D. Fire protection of steel structures with epoxy coatings

- under cryogenic exposure. *Buildings*, 11(537), 1–11.
3. EN 1363-2:1999. Fire Resistance Tests – Part 2: Alternative and Additional Procedures. 16 p. URL: <https://nd.gostinfo.ru/document/6239985.aspx>.
4. Mojarad, A. A. S., Atashbari, V., Tantau, A. (2018). Challenges for sustainable development strategies in oil and gas industries. *Proceedings of the International Conference on Business Excellence*, 12(1), 626–638.
5. Gravit, M., Gumerova, E., Bardin, A., Lukinov, V. (2018). Increase of fire resistance limits of building structures of oil-and-gas complex under hydrocarbon fire. *Adv. Intell. Syst. Comput.*, 692, 818–829.
6. 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.*, 36, 334–363.
7. Puri, R. G., Khanna, A. S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.*, 14, 1–20.
8. Hawileh, R. A., Kodur, V. K. R. (2018). Performance of reinforced concrete slabs under hydrocarbon fire exposure. *Tunn. Undergr. Space Technol.*, 77, 177–187.
9. Jimenez, M., Bellayer, S., Revel, B., Duquesne S., Bourbigot, S. (2013). Comprehensive study of the influence of different aging scenarios on the fire protective behavior of an epoxy based intumescent coating. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(2), 729–743.
10. Zeng, Y., Weinell, C. E., Dam-Johansen, K., Ring, L., Kiil, S. (2020). Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars. *Prog. Org. Coat.*, 143, 105626.
11. Lucherini, A., Maluk, C. (2019). Assessing the onset of swelling for thin intumescent coatings under a range of heating conditions. *Fire Saf. J.*, 106, 1–12.
12. Sun, Q., Wang, J., Meng, X., Zhang, J., Yan, H. (2023). A novel high-efficient P/N/Si-containing APP-based flame retardant with a silane coupling agent in its molecular structure for epoxy resin. *Chin. J. Chem. Eng.*, 55, 137–147.
13. Li, K., Li, Y., Zou, Y. et al. (2023). Improving the fire performance of structural insulated panel core materials with intumescent flame-retardant epoxy resin adhesive. *Fire Technol.*, 59, 29–51.
14. Price, E. J., Covello, J., Tuchler, A., Wnek, G. E. (2020). Intumescent, epoxy-based flame-retardant coatings based on poly (acrylic acid) compositions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 16, 18997–19005.
- under cryogenic exposure. *Buildings*. 2021. Vol. 11. 537. P. 1–11.
3. EN 1363-2:1999. Fire Resistance Tests – Part 2: Alternative and Additional Procedures. 16 p. URL: <https://nd.gostinfo.ru/document/6239985.aspx>.
4. Mojarad A. A. S., Atashbari V., Tantau A. Challenges for sustainable development strategies in oil and gas industries. *Proceedings of the International Conference on Business Excellence*. 2018. Vol. 12(1) P. 626–638.
5. Gravit M., Gumerova E., Bardin A., Lukinov V. Increase of fire resistance limits of building structures of oil-and-gas complex under hydrocarbon fire. *Adv. Intell. Syst. Comput.* 2018. Vol. 692. P. 818–829.
6. 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.
7. Puri R. G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.* 2016. Vol. 14. P. 1–20.
8. Hawileh R. A., Kodur V. K. R. Performance of reinforced concrete slabs under hydrocarbon fire exposure. *Tunn. Undergr. Space Technol.* 2018. Vol. 77. P. 177–187.
9. Jimenez M., Bellayer S., Revel B., Duquesne S., Bourbigot S. Comprehensive study of the influence of different aging scenarios on the fire protective behavior of an epoxy based intumescent coating. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52(2). P. 729–743.
10. Zeng Y., Weinell C.E., Dam-Johansen K., Ring L., Kiil S. Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars. *Prog. Org. Coat.* 2020. Vol. 143. 105626.
11. Lucherini A., Maluk C. Assessing the onset of swelling for thin intumescent coatings under a range of heating conditions. *Fire Saf. J.* 2019. Vol. 106. P. 1–12.
12. Sun Q., Wang J., Meng X., Zhang J., Yan H. A novel high-efficient P/N/Si-containing APP-based flame retardant with a silane coupling agent in its molecular structure for epoxy resin. *Chin. J. Chem. Eng.* 2023. Vol. 55. P. 137–147.
13. Li K., Li Y., Zou Y. et al. Improving the fire performance of structural insulated panel core materials with intumescent flame-retardant epoxy resin adhesive. *Fire Technol.* 2023. Vol. 59. P. 29–51.
14. Price E. J., Covello J., Tuchler A., Wnek G. E. Intumescent, epoxy-based flame-retardant coatings based on poly (acrylic acid) compositions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 16. P. 18997–19005.

15. Asante, J., Modiba, F., Mwakikunga, B. (2016). Thermal measurements on polymeric epoxy-expandable graphite material. *Int. J Polym. Sci.*, 2016, 1–12.
16. 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 Mater.*, 30(5), 432–437.
17. Shi, X.-H., Li, X.-L., Li, Y.-M., Li, Z., Wang, D.-Y. (2022). Flame-retardant strategy and mechanism of fiber reinforced polymeric composite: A review. *Composites Part B. Engineering.*, 233, 109663.
18. Ma, L., Liu, H., Wen, X., Szymańska K., Mijowska, E., Hao, C. et al. (2022). Polyhydric SiO₂ coating assistant to graft organophosphorus onto glass fabric for simultaneously improving flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin composites, *Composites Part B. Engineerin*, 243, 110176.
19. Yasir, M., Ahmad, F., Megat-Yusoff, P. S. M., Ullah, S., Jimenez, M. (2019). Quantifying the effects of basalt fibers on thermal degradation and fire performance of epoxy-based intumescent coating for fire protection of steel substrate. *Progress in Organic Coatings*, 132, 148–158.
20. Mishra, T., Mandal, P, Rout, A. K., Sahoo, D. (2022). A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle. *Composites Part C. Open. Access. J. Sci.*, 9, 100298.
21. Hapuarachchi, T. D., Peijs, T., Bilotti, E. (2013). Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems. *Polym. Adv. Technol.*, 24 (3), 331–338.
22. 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. *Macromol. Mater. Eng.*, 298, 1322–1334.
23. Wang, X., Kalaliand, E. N., Wang, D.-Y. (2016). Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers. *Nanoscale Adv.*, 1, 1–16.
24. Sholohon, V. I., Vakhitov, R. A., Taran, N. A., Vakhitova, L. M., Bessarabov, V. I. (2022). Syntez ta identyfikatsiia oksynitratu hrafitu [Synthesis and identification of graphite oxynitrate]. *Tekhnolohii ta inzhynirynh = Technologies and engineering*, 5 (10), 67–79 [in Ukrainian].
15. Asante J., Modiba F., Mwakikunga B. Thermal measurements on polymeric epoxy-expandable graphite material. *Int. J Polym. Sci.* 2016. Vol. 2016. P. 1–12.
16. 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 Mater.* 2015. Vol. 30(5). P. 432–437.
17. Shi X.-H., Li X.-L., Li Y.-M., Li Z., Wang D.-Y. Flame-retardant strategy and mechanism of fiber reinforced polymeric composite: A review. *Composites Part B. Engineering.* 2022. Vol. 233. 109663.
18. Ma L., Liu H., Wen X., Szymańska K., Mijowska E., Hao C. et al. Polyhydric SiO₂ coating assistant to graft organophosphorus onto glass fabric for simultaneously improving flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin composites, *Composites Part B. Engineering.* 2022. Vol. 243. 110176.
19. Yasir M., Ahmad F., Megat-Yusoff P. S. M., Ullah S., Jimenez, M. Quantifying the effects of basalt fibers on thermal degradation and fire performance of epoxy-based intumescent coating for fire protection of steel substrate. *Progress in Organic Coatings.* 2019. Vol. 132. P. 148–158.
20. Mishra T., Mandal P., Rout A. K., Sahoo D. A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle. *Composites Part C. Open. Access. J. Sci.* 2022. Vol. 9. 100298.
21. Hapuarachchi T. D., Peijs T., Bilotti E. Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems. *Polym. Adv. Technol.* 2013. Vol. 24 (3). P. 331–338.
22. 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. *Macromol. Mater. Eng.* 2013. Vol. 298. P. 1322–1334.
23. Wang X., Kalaliand E. N., Wtang D.-Y. Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers. *Nanoscale Adv.* 2016. Vol. 1. P. 1–16.
24. Шологон В. І., Вахітов Р. А., Таран Н. А., Вахітова Л. М., Бессарабов В. І. Синтез та ідентифікація оксинітрату графіту. *Технології та інжиніринг.* 2022. № 5 (10). С. 67–79.

25. Vakhitova, L. M., Plavan, V. P., Sholohon, V. I., Kalafat, K. V., Taran N. A., Bessarabov, V. I. (2020). Pidvyshchennia vohnezakhysnoi efektyvnosti intumestsentnykh epoksydnykh pokryttiv spolukamy interkalovanoho hrafitu [Improvement of fire protection efficiency of intumescent epoxy coatings with intercalated graphite compounds]. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnologii ta dizainu. Seriya Tekhnichni nauky = Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design. Technical Science Series*, 6 (152), 55–65 [in Ukrainian].
26. Vakhitova, L., Drizhd, V., Taran, N., Kalafat, K., Bessarabov, V. (2016). The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings. *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, 6/10 (84), 19–24.
27. Vakhitova, L. N. (2019). Fire retardant nanocoating for wood protection. In: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. Publisher: Elsevier Ltd., 361–391.
28. Surendran, A, Pionteck, J., Kalarikkal, N., Thomas, S. (2022). Mechanical responses of epoxy/cloisite nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.*, 2022, 125755.
25. Вахітова Л. М., Плаван В. П., Шологон В. І., Калафат К. В., Таран Н. А., Бессарабов В. І. Підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних епоксидних покриттів сполуками інтеркальованого графіту. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2020. № 6 (152). С. 55–65.
26. Vakhitova L., Drizhd V., Taran N., Kalafat K., Bessarabov V. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings. *Eastern-European J. Enterp. Technol.* 2016. № 6/10 (84). P. 19–24.
27. Vakhitova L. N. Fire retardant nanocoating for wood protection. In: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. Publisher: Elsevier Ltd. 2019. P. 361–391.
28. Surendran A., Pionteck J., Kalarikkal N., Thomas S. Mechanical responses of epoxy/cloisite nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* 2022. 125755.

SHOLOGON VIKTOR

Candidate of Chemical Sciences, Department of Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-6249-5390>
Scopus Author ID: 6507045182
E-mail: Shologon@nas.gov.ua

KALAFAT KONSTANTIN

Candidate of Technical Sciences, 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

BESSARABOV VOLODYMYR

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine; Department of Industrial Pharmacy, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-0637-1729>
Scopus Author ID: 36917184700
Researcher ID: D-3425-2017
E-mail: v.bessarabov@kyivpharma.eu

VAKHITOV RAMIL

Postgraduate, Department of Applied Ecology, Technology of Polymers and Chemical Fibers, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-9657-5743>
Researcher ID: rid30607
E-mail: vahitov89@gmail.com

TARAN NADIYA

Candidate of Chemical Sciences, 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, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-1043-5596>
Scopus Author ID: 15119449100
E-mail: N.A.Taran@nas.gov.ua

VAKHITOVA LIUBOV

Candidate of Chemical Sciences, 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, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-1923-7895>
Scopus Author ID: 8443383300
Researcher ID: J-9402-2016
E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

¹SHOLOHON V. I., ²VAKHITOV R. A., ¹KALAFAT K. V.,
¹TARAN N. A., ²BESSARABOV V. I., ¹VAKHITOVA L. M.

¹ L. M. Lytvynenko Institute of Physical and Organic Chemistry and Coal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

² Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

MODIFICATION AND REINFORCEMENT OF INTUMESCENT EPOXY COATINGS

Purpose. To investigate the effect of nanosubstances, reinforcing fibres, inorganic fire retardants and their mixtures on the formation of a protective char layer and the fire retardant efficiency of epoxy coatings of the formulation ammonium polyphosphate/melamine/pentaerythritol/titanium dioxide/epoxy resin.

Methodology. A fire retardant polyphosphate mixture containing an epoxy resin of bisphenols A/F together with a polyamidoamine hardener was chosen as a model intumescent system. The effect of fire retardants and reinforcing additives on the temperature decomposition of the intumescent coating was determined by thermogravimetry. The intumescent coefficient and the weight of the char residue of the intumescent compositions were studied in stages in the temperature range of 200–800 °C. Fire tests were performed in a mini-oven under standard fire conditions according to the method.

Findings. The effect of nanographite, nanoclay, mineral fibre, and inorganic fire retardants on the formation and physical characteristics of the char layer of the ammonium polyphosphate/melamine/pentaerythritol/epoxy resin intumescent system in the temperature range of 200–800 °C was studied. It was found that the fire protection efficiency of the coating decreases in the following order: graphite oxynitrate/organomodified montmorillonite > organomodified montmorillonite > zinc borate > graphite oxynitrate/mineral fibre. The formulation of an intumescent system based on epoxy resin with fire retardant and reinforcing additives (organomodified montmorillonite, graphite oxynitrate, zinc borate and mineral fibre) was developed, the effectiveness of which was proved by fire tests.

Scientific novelty. The influence of graphite oxynitrate and its mixtures with nanosubstances and fire retardants on the formation of the char layer and the fire protection efficiency of the epoxy intumescent coating was studied for the first time.

Practical significance. The optimum composition of nanosubstances, reinforcing fibre and inorganic fire retardants for the design of intumescent epoxy coatings with enhanced fire protection properties has been established.

Keywords: fire protection of steel structures; epoxy resin; intumescent coating; nanographite; nanoclay.