

Н.В. Сасенко, А.І. Березовський, Б.Я. Копил, О.М. Григоренко, О.М. Джулай

Національний університет цивільного захисту України, Україна

ОЦІНКА ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ СТИРОЛ-АКРИЛОВИХ ПОКРИВІВ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПУ

У статті представлено результати термогравіметричного та диференційного термічного аналізу стирол-акрилових вогнезахисних покриттів. Досліджено вплив поліфосфату амонію, пентаеритриту та гідроксиду алюмінію на спучування, термічну стабільність і залишкову масу. Показано синергію компонентів та ефективність покриття в умовах високих температур.

Ключові слова: вогнезахисні засоби, реактивні покриття, термічна стабільність, стирол-акрилова дисперсія.

Вступ

У сучасних умовах підвищених вимог до пожежної безпеки особливу увагу привертає проблема ефективного захисту металевих конструкцій від дії високих температур під час пожежі. Метал, хоч і не є горючим матеріалом, зазнає значного зниження міцності при температурах понад 500 °С, що може призвести до деформації та руйнації несучих елементів будівель.

Згідно з рекомендаціями щодо проектування Єврокоду (ДСТУ-Н Б EN 1993-6:2), конструкційна сталь втрачає свою несучу здатність приблизно на 50 %, при температурах 550–600 °С під час пожежі, і це пояснюється в основному високою теплопровідністю, низькими значеннями питомою теплоємністю та модулем пружності сталі [1]. При нагріванні до температури близько 800 °С твердість сталі знижується ще більше і становить близько 10 % від нормального значення [2, 3]. Саме тому створення високоефективних вогнезахисних покриттів є актуальним і стратегічно важливим завданням у галузі протипожежного захисту.

Найперспективнішим засобом забезпечення нормативної межі вогнестійкості будівельних конструкцій, що не обтяжує будівельні конструкції та може застосовуватися для конструкцій складної конфігурації, є вогнезахист за допомогою інтумесцентних покриттів, які здатні спучуватися під дією високих температур або відкритого полум'я з утворенням термостійкої, піноподібної структури з низькою теплопровідністю, яка ефективно ізолює поверхню матеріалу від дії вогню та подовжує час до моменту втрати металевою конструкцією несучої здатності в умовах підвищеної температури [4–7].

Сучасні полімерні композиційні системи на основі поліфосфату амонію, пентаеритриту та гідроксиду алюмінію дозволяють досягти високих

показників термостійкості, забезпечуючи утворення стійкої, щільної та пористої теплоізоляційної структури внаслідок спучування під час термічного впливу. Завдяки поєднанню кислотоутворюючих, вуглецевоутворюючих та газогенеруючих компонентів досягається синергійний ефект, що підвищує ефективність вогнезахисту сталевих конструкцій реактивними вогнезахисними засобами.

Проте, незважаючи на наявні позитивні результати, складні механізми взаємодії між компонентами, кінетика спучування та вплив різних температурних режимів на формування захисного шару залишаються недостатньо дослідженими. У цьому контексті новизна даного дослідження полягає у комплексному диференційно-термічному та термогравіметричному аналізі вогнезахисних засобів, що дозволяють встановити оптимальні співвідношення компонентів, дослідити механізми розкладання (деструкції), пік температурної активації спінювання та залишкову масу, яка прямо корелює з ефективністю вогнезахисного бар'єру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Роль полімерного плівкоутворювача у складі реактивного вогнезахисного покриття є ключовою, оскільки він виконує одночасно кілька важливих функцій, які визначають ефективність, стабільність і довговічність покриття як до, так і під час пожежі. Під час нагрівання плівкоутворювач переходить у в'язкотекучий стан, частково карбонізується, беручи участь у створенні коксової сіткоподібної структури, яка посилює структурну цілісність та міцність спіненої маси [8, 9].

Незважаючи на те, що органорозчинні покриття відповідають поточним Європейським вимогам щодо вмісту летких органічних сполук (ЛОС), ринковий попит зсувається у бік водно-дисперсійних лакофарбових матеріалів, особливо у разі їх

застосування на будівельному майданчику, де емісія ЛОС може спричинити певні проблеми.

Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі стирол-акрилової дисперсії мають ряд переваг:

- добре поєднуються з компонентами типу поліфосфат амонію, пентаеритриту, меламіну, гідроксиду алюмінію, утворюючи стабільні гомогенні композиції. Це знижує ймовірність фазового розшарування та випадіння осаду (кінетична стабільність) [10, 11];

- здатність до плівкоутворення при кімнатній температурі без додаткового термічного оброблення, забезпечуючи адгезію до поверхні металу;

- мають добру еластичність, що дозволяє покриву залишатися цілісним навіть при температурних деформаціях металевої основи;

- у порівнянні з полівінілацетатною дисперсією або на основі карбамідної смоли, стирол-акрилові плівкоутворювачі мають кращу стійкість до вологи та ультрафіолету, що важливо для їх зовнішнього застосування [12];

- склади на основі стирол-акрилової дисперсії не мають тенденції до гелеутворення або різкої зміни в'язкості при тривалому зберіганні, на відміну від інших дисперсій, наприклад, акрилонітрильних або епоксидних водних систем [13];

- стирол-акрилові дисперсії у водній фазі дозволяють створювати екологічно безпечні системи з низьким вмістом ЛОС, що відповідає сучасним екологічним нормам.

Таким чином, використання стирол-акрилової дисперсії є технічно обґрунтованим вибором для створення ефективного, технологічного та екологічно безпечного вогнезахисного покриття реактивного типу для металевих конструкцій.

Одночасно з цим існує необхідність більш детального вивчення процесу утворення інтумесцентного шару. Спучування та коксоутворення покриттів супроводжується різними фізико-хімічними процесами, що протікають, як правило, у певній послідовності в міру наростання температурного впливу на покриття. Механізм вивчення процесу утворення інтумесцентного шару ускладнений тим фактом, що вогнезахисні реактивні склади є багатокомпонентними композиційними матеріалами і це обумовлює значний обсяг можливих взаємодій між компонентами спученого шару.

У сучасних дослідженнях вогнезахисних засобів усе ширше застосовуються фізико-хімічні методи аналізу, які дозволяють глибше зрозуміти механізми термічної стабілізації, спучування та охолодження поверхні при дії високих температур. Серед таких методів особливе місце займає диференційний термогравіметричний аналіз (ДТГ), що є ефективним інструментом для ідентифікації

ролі компонентів інтумесцентних систем, визначення температур фазових або хімічних перетворень, а також оцінки ендо- та екзотермічних ефектів, пов'язаних з їх вогнезахисною дією.

Метод ДТГ дозволяє не лише досліджувати температуру початку термічного розкладу чи спучування, але й кількісно оцінити тепловий ефект, пов'язаний з утворенням захисного шару, що діє як термічний бар'єр. Це робить аналіз надзвичайно інформаційним для порівняльної оцінки ефективності різних рецептур вогнезахисних засобів, зокрема – з використанням поліфосфату амонію, пентаеритриту та мінеральних наповнювачів.

Таким чином, застосування диференційного термогравіметричного аналізу є не лише науково обґрунтованим, але й практично доцільним у процесі створення, вивчення та вдосконалення полімерних покриттів здатних до спучення.

Згідно літературних даних [14–16] за результатами досліджень, механізм спучення вогнезахисних полімерних покриттів відбувається поетапно та включає такі ключові стадії:

- ініціація кислотного каталізу: при нагріванні до 150–215 °C (залежно від типу джерела неорганічної кислоти) відбувається виділення неорганічної кислоти, яка здатна ініціювати етерифікацію карбонізуючих компонентів, зокрема поліолів;

- етерифікація поліолів: у діапазоні температур, дещо вищому за попередню стадію, кислота реагує з поліолами з утворенням етерів, що є попередниками вуглецевих структур;

- плавлення покриттєвої суміші: компоненти системи утворюють розплав, що забезпечує рівномірний перебіг хімічних реакцій;

- карбонізація етеру: внаслідок дегідратації етеру за участю кислоти формуються вуглецево-фосфорвмісні структури, які виступають основою для формування вогнестійкого коксованого шару;

- спінювання маси: у процесі термолізу спінювального агенту (наприклад, меламіну) відбувається активне газоутворення та виділення парів або газів, що призводить до спучування карбонізованої маси;

- желатинізація та твердіння: на завершальному етапі утворюється стабільна спінена структура – пориста, тверда маса, яка виконує функцію термоізоляційного бар'єра та перешкоджає нагріванню металевої основи.

На думку деяких науковців [17–19], вогнезахисна ефективність вогнезахисних складів реактивного типу зумовлена такими чинниками:

- поглинанням тепла, пов'язаного з різноманітними фізичними та хімічними перетвореннями компонентів реактивного

вогнезахисного засобу в ході утворення пінококсу. У процесі спучення відбувається виділення негорючих газоподібних продуктів (пари води, азот, аміак, вуглекислий газ та ін.), що виступають як флегматизатори та сприяють охолодженню карбонізованого шару.

- тепловим опором карбонізованого шару, зумовленого його структурою, щільністю каркасу, теплопровідністю, термостабільністю та умовами його отримання;

- здатністю ендотермічного відведення (поглинання) термічного потоку поверхневим шаром пінококсу, що утворюється. Карбонізований теплоізолюючий шар сприяє обмеженню поширення газоподібних продуктів розпаду полімеру, а також доступу кисню до поверхні полімеру. Збільшення поширення карбонізованих продуктів та обсягу пінококсового шару зменшує чисельність газоподібних продуктів, що надходять у зону горіння, скорочує швидкість передачі тепла до шарів, які розташовані внизу покриття. Будова пінококсу впливає на його теплопровідність, проникність, здатність до вигорання та тління.

Мета роботи

Метою даної роботи є розробка, експериментальне дослідження та наукове обґрунтування ефективності реактивних вогнезахисних полімерних покриттів на основі стирол-акрилової дисперсії з використанням поліфосфату амонію, пентаеритриту та гідроксиду алюмінію шляхом вивчення їх термічної стабільності, спучення та залишкової маси за допомогою термогравіметричного аналізу, з метою підвищення рівня пожежної безпеки металевих конструкцій.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі наукові та прикладні завдання:

1. Дослідити вплив основних компонентів реактивних вогнезахисних покриттів: поліфосфату амонію, пентаеритриту та гідроксиду алюмінію, на процеси термодеструкції, спучування та формування захисного шару.

2. Провести диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз покриттів з метою оцінки їх термічної стабільності, визначення температур початку деструкції, пікових значень масової втрати та залишкової маси.

3. Здійснити порівняльний аналіз ефективності систем з різними комбінаціями наповнювачів та інгредієнтів для визначення оптимального складу покриття.

У роботі комплексно досліджено інтумесцентні полімерні системи на основі стирол-акрилової дисперсії, модифіковані поліфосфатом амонію, пентаеритритом і гідроксидом алюмінію. Визначено

синергійний вплив компонентів на температурні характеристики, термостабільність та залишкову масу захисного шару. За допомогою термогравіметричного (ТГ) та диференційного термічного (ДТГ) аналізу встановлено механізм розкладу та етапи спучування композицій, що дозволило уточнити вплив кожного компонента на інтумесцентний ефект.

Матеріали та методи дослідження

В якості плівкоутворювача застосовували стирол-акрилову дисперсію Acronal 290 D (BASF Societas Europaea), яка призначена для виготовлення будівельних клейових матеріалів, фарб, покриттів для внутрішніх і зовнішніх робіт, штукатурок із синтетичними смолами й шпаклювальних мас, де потрібна висока в'язкість і високий вміст твердої речовини.

Основні компоненти вогнезахисного покритву (ВЗП):

- пентаеритрит (ПЕ) – органічна сполука (чотирьох атомний спирт), що має чотири гідроксильні групи, які потрібні для протікання реакції етерифікації. В інтумесцентних складах виконує функції джерела вуглецю або карбонізуючого агента. Ефективність дії ПЕ пояснюється пропорцією між кількістю гідроксильних груп у молекулах та вмістом у них вуглецю. Дане співвідношення є визначальним для маси карбонізованого залишку, що формується, число гідроксильних груп впливає на швидкість виділення парів води і, відповідно, на швидкість утворення пінококсового шару [20–24].

- поліфосфат амонію (ПФА) – являє собою неорганічну (амонійну) сіль фосфорної кислоти. ПФА надає захисні функції за рахунок багаторазового збільшення в обсязі інтумесцентного матеріалу і високого ступеню стабільності сформованого пінококсу. Поліфосфат амонію розкладається з утворенням поліфосфорних кислот (функціонують як каталізатор) та аміаку, що є додатковим газоутворювачем у системі. Фосфоровмісні антипірени впливають на горіння полімеру, діючи в конденсованій та газовій фазах. При впливі полум'я фосфоровмісні антипірени перетворюються шляхом термічного розкладання у фосфорну кислоту і, як наслідок, поліфосфорну кислоту, яка етерифікує і зневоднює полімер з утворенням у результаті взаємодії з поліолами зшитих вуглецевмісних структур – основою карбонізованого шару. Цей шар захищає полімер від теплового випромінювання та запобігає його розкладанню. Явище утворення ізолюючого захисного шару, отриманого в результаті розкладання фосфорних груп при відносно низьких температурах, що приводить до збільшення

термостабільності полімеру за високих температур, описаний авторами роботи [25, 26].

- в якості газогенеруючого компонента застосовували гідроксид алюмінію ($\text{Al}_2(\text{OH})_3$). Гідроксид алюмінію при температурах приблизно 340 °С та вище виділяє пари води з утворенням беміту ($\gamma\text{-AlOOH}$) та безводного оксиду алюмінію (Al_2O_3), охолоджуючи і розріджуючи зону горіння. В результаті ендотермічної дегідратації гідроксиду алюмінію, динаміки його розкладання, відбувається прискорення карбонізації полімеру і реакції поперечного зшивання зі зменшенням газообміну при деструкції полімеру через утворений інтумесцентний шар, що дає додаткову димознижувальну і вогнепригнічуючу дію [27, 28].

Методика проведення експерименту. Зразки (0,1 г) аналізували методом дериватографії в інтервалі температур 25–800 °С на дериватографі Linseis STA PT1600 з нагріванням в атмосфері повітря зі швидкістю 10 °С/хв (точність вимірювання температури ± 1 градус, зразок порівняння $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). У процесі зйомки було зареєстровано три залежності в часі, а саме, зміна температури, маси зразка та теплового ефекту (методом високотемпературної скануючої калориметрії – HDSC). Після зйомки змїну маси кожного із зразків переведено у відсотки відносно її початкової величини, також криві втрати маси продиференційовано (криві ДТГ) – для встановлення температури максимальної швидкості втрати маси зразками. Криві HDSC переведено у мДж/с з використанням калібрувальної кривої відносно свинцю.

Виклад основного матеріалу

Застосування ДТГ дає змогу ідентифікувати послідовність термічних процесів, які відбуваються під час утворення спученого шару: дегідратацію, дегазацію, етерифікацію, коксування та формування захисного шару. Особливу увагу приділено оцінці взаємодії між кислотоутворюючим агентом (ПФА), вуглецевоутворюючим компонентом (ПЕ) та газогенеруючим компонентом ($\text{Al}(\text{OH})_3$) на фоні стирол-акрилової дисперсії як полімерного плівкоутворювача.

Для оцінки термічної стабільності та визначення температурних інтервалів ключових процесів розкладу компонентів вогнезахисного покриття на основі стирол-акрилової дисперсії проведено диференційно термічний аналіз (ДТГ) (рис. 1) зразків, що містять поліфосфат амонію (ПФА) в кількості 25 мас.%, пентаеритрит (ПЕ) – 25 мас.%, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 25 мас.% та спільного їх поєднання (ВЗП).

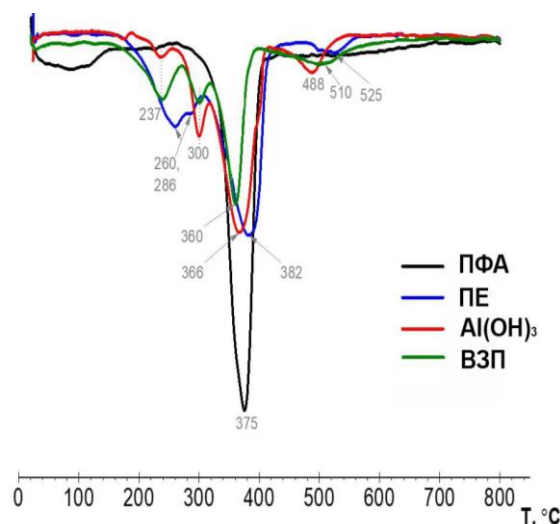


Рис. 1. Графіки диференційних термічних кривих швидкості втрати маси зразків покриттів на основі стирол-акрилової дисперсії, наповненої ПФА, ПЕ, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та їх спільного використання (ВЗП)

Згідно з наведених на рис.1 даних, зразок наповнений ПФА стрімко втрачає $\approx 60\%$ маси у вузькому діапазоні температур 300–400 °С з максимумом швидкості втрати маси за 375 °С, тоді як його втрата маси за температур <300 і >400 °С є повільною і не має чітко виражених максимумів на кривій ДТГ.

Загалом усі зразки характеризуються максимумом швидкості втрати маси в діапазоні температур 320–430 °С: для зразків наповнених ПЕ – 382, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 366 та ВЗП – 360 °С. Найширший температурний діапазон стрімкої втрати маси, з-поміж досліджених зразків, має ПЕ – 190–410 °С, для $\text{Al}(\text{OH})_3$ і ВЗП це 220–400 і 200–380 °С відповідно. Усі досліджувані зразки, окрім ПФА, характеризуються наявністю також двох максимумів швидкості втрати маси в діапазоні температур 180–320 °С (260, 286 °С – для ПЕ і 237, 300 °С – для $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ВЗП) та одним за температури >410 °С (525, 488 і 510 °С – всі зразки крім ПФА). Тобто найменше втрачає масу зразок з $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Усі перетворення зразків за температури <430 °С є ендотермічними (рис. 2) і відбуваються з поглинанням теплоти – десорбція летких речовин. Загалом в цьому діапазоні зразками втрачається 60–90 % маси (табл. 1). Тоді як, перетворення в діапазоні температур 430–800 °С є екзотермічними і відбуваються з виділенням теплоти – горіння. Для зразка з ПФА це одне широке гало без чітко вираженого максимуму $\approx 100\text{--}130$ мДж/с. Тоді як, інші зразки характеризуються екзотермічним піком в діапазоні температур 430–565 °С (≈ 110 мДж/с – ПЕ та ВЗП і ≈ 130 мДж/с – $\text{Al}(\text{OH})_3$ відповідно), на який припадає основна втрата маси цього екзотермічного діапазону, і широким гало у діапазоні 565–800 °С

(90–100 мДж/с). В останньому температурному діапазоні втрата маси дослідними зразками є несуттєвою.

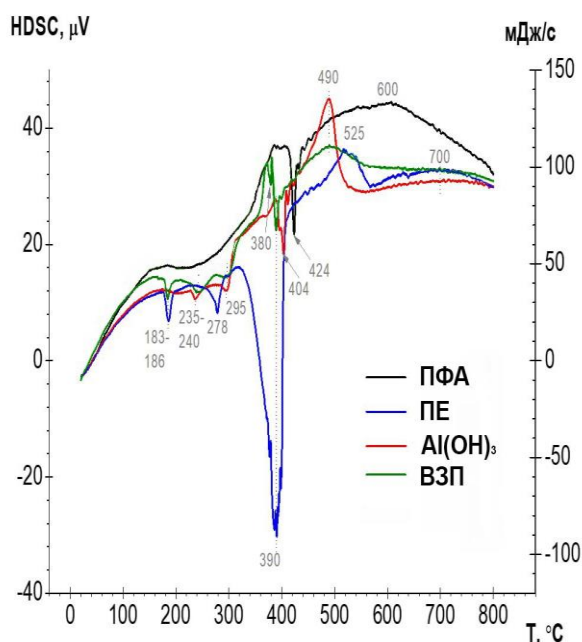


Рис. 2. Теплові ефекти перетворень зразків покриттів на основі стилрол-акрилової дисперсії, наповненої ПФА, ПЕ, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та їх спільного використання (ВЗП) у процесі нагріву

З наведених на рис. 2 графічних залежностей можна виділити основні закономірності:

а) ПФА демонструє декілька стадій деградації:

– перше незначне зниження маси починається при $\approx 237^\circ\text{C}$, що відповідає початку розкладу ПФА з виділенням фосфорної кислоти. З джерела кислоти вивільняється поліфосфорна кислота та аміак. Перше помітне зниження маси розпочинається при $\approx 237^\circ\text{C}$, що пов'язано з розкладанням поліфосфату амонію з утворенням поліфосфорної кислоти, яка каталізує реакції дегідратації поліолів (ПЕ) та початком виділенням у реакційну зону аміаку (NH_3);

– основна швидкість втрати маси припадає на діапазон $360\text{--}375^\circ\text{C}$, що відповідає реакціям дегідратації та коксування. Характерною рисою є спікання вихідного порошкоподібного продукту при досягненні температури 260°C , а також його перехід у склоподібну гігроскопічну масу. Основний пік

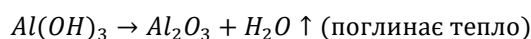
швидкості масової втрати фіксується в області $280\text{--}375^\circ\text{C}$ – утворення фосфорвмісного вуглецевого залишку;

б) ПЕ має нижчу термічну стабільність, пік розкладання спостерігається вже при $\approx 286\text{--}300^\circ\text{C}$, що відповідає термічному розщепленню гідроксильних груп пентаеритриту з утворенням легких продуктів дегідратації. Відбувається реакція естерифікації джерела вуглецю (ПЕ) поліфосфорною кислотою, яка приводить до формування структур майбутнього фосфор-вуглецевого каркасу. Для ефективного спінування коксоутворювач повинен розкладатися при більш високій температурі ніж каталізатор (ПЕ). 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;

в) $\text{Al}(\text{OH})_3$ – на термограмі спостерігається розклад гідроксиду алюмінію з ендотермічним ефектом у діапазоні $360\text{--}382^\circ\text{C}$ з утворенням беміту ($\gamma\text{-AlOOH}$) та за більш високих температур – безводного оксиду алюмінію Al_2O_3 і водяної пари. Виділення водяної пари сприяє охолодженню системи та утворенню пористої структури. Крім того, утворення оксиду алюмінію сприяє механічній стабільності спіненої структури та більшому у порівнянні з ПФА виходу коксового залишку;

г) ВЗП – на термограмі спостерігаються послідовні піки деградації при $260, 300, 366$ та 382°C . Це свідчить про узгоджену дію фосфорвмісного каталізатора (ПФА), карбонізатора (ПЕ) та охолоджуючого агента ($\text{Al}(\text{OH})_3$), що сприяє формуванню стійкої пористої теплоізоляційної структури. В системі спільного використання діючих компонентів спостерігається найбільш збалансована термічна поведінка, що забезпечує потенційно вищу вогнезахисну ефективність.

Загальна реакція термічного розкладу та взаємодії основних компонентів спучуваного вогнезахисного покриття під час нагрівання, що описує ключові процеси, які відбуваються при дії високих температур на інтумесцентну систему:



З метою кількісного уявлення про ступінь втрати маси зразків в залежності від температури, що є важливим параметром для оцінки ефективності вогнезахисного покриття було використано термогравіметричний аналіз (ТГА). ТГА дає змогу встановити температури початку і завершення

розкладу, величину залишкової маси, а також кількість газоподібних продуктів, що виділяються під час нагрівання. Ці дані є критично важливими для характеристики спучуваних систем, зокрема для визначення здатності утворення зшитих

вуглецевмісних структур, що забезпечують теплозахисну функцію покриття.

На рис. 3 наведено термогравіметричні криві (ТГ) основних компонентів інтумесцентної системи: поліфосфату амонію (ПФА), пентаеритриту (ПЕ), гідроксиду алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$) та їх спільного використання у складі вогнезахисного покриття (ВЗП).

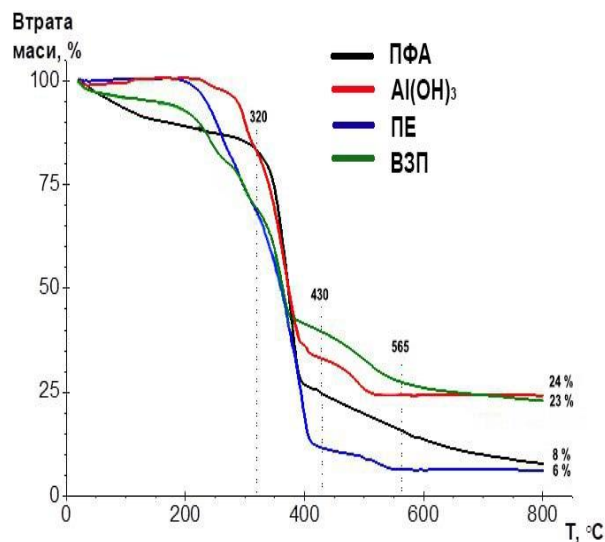


Рис. 3. Термогравіметричні криві зразків покриттів на основі стирол-акрилової дисперсії, наповненого ПФА, ПЕ, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та їх спільного використання (ВЗП)

В табл. 1 наведено втрату маси зразками (%) покриттів на основі стирол-акрилової дисперсії, наповненої ПФА, ПЕ, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та їх спільного використання (ВЗП) в окремих температурних діапазонах.

Наведені дані (табл. 1) свідчать, що всі досліджувані зразки демонструють багатостадійний

характер термодеструкції, проте ступінь втрати маси та коксовий залишок істотно різняться залежно від типу компоненту, а саме:

- ПФА характеризується плавною втратою маси з початком розкладу приблизно при 320 °С і утворенням коксового залишку на рівні 8 %. Така низька залишкова маса свідчить про обмежену здатність ПФА до утворення стійкої вуглецевої структури при високих температурах у чистому вигляді.

- ПЕ демонструє різкий характер термодеструкції з початком інтенсивної втрати маси вже при 260–320 °С. Залишкова маса становить всього 6 %, що є найменшим серед усіх досліджуваних зразків. Це свідчить про слабку коксоутворювальну здатність ПЕ без наявності кислотного каталізу або синергічного компонента.

- $\text{Al}(\text{OH})_3$, навпаки, демонструє значну термостійкість. Після дегідратації, яка починається при $\approx 300\text{--}320$ °С, утворюється беміт ($\gamma\text{-AlOOH}$) та за більш високих температур - безводного оксиду алюмінію Al_2O_3 , що зумовлює високе значення залишкової маси – 24 %. Це вказує на ефективне теплопоглинання та формування бар'єрного шару.

Спільне використання діючих компонентів у зразків покриття ВЗП демонструє синергічний ефект. Незважаючи на подібний температурний діапазон втрати маси, залишок становить 23 %, що значно перевищує сумарний залишок окремих компонентів, таких як ПФА чи ПЕ. Це свідчить про покращену здатність системи до формування термостійкого ізоляційного шару завдяки комбінованій дії кислотного каталізатора (ПФА), вуглецевого донора (ПЕ) та газогенеруючого компонента ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Таблиця 1

Втрата маси зразками в окремих температурних діапазонах

Зразок	Температурний діапазон, °С						
	20–320	320–430	20–430	430–565	565–800	400–800	20–800
ПФА	17	58	75			17	92
ПЕ	32	56	88	5	1	6	94
$\text{Al}(\text{OH})_3$	17	50	67	8	1	9	76
ВЗП	31	30	61	12	4	16	77

Згідно з даними термогравіметричного аналізу, поєднання компонентів у складі ВЗП призводить до підвищення термічної стабільності системи та збільшення маси залишку при температурі 800 °С. Найменший ефект фіксується у ПЕ (6 %) та ПФА (8 %), тоді як найвищий – у $\text{Al}(\text{OH})_3$ (24 %). Комбіноване використання всіх компонентів (ВЗП) забезпечує високий коксовий залишок – 23 %, що

свідчить про наявність синергічного ефекту та ефективне формування спученого вогнезахисного шару при підвищеній температурі.

Висновки

Результати проведеного термогравіметричного (ТГ) та диференційно термогравіметричного (ДТГ) аналізу дали змогу оцінити вплив основних діючих

речовин вогнезахисного засобу – поліфосфату амонію (ПФА), пентаеритриту (ПЕ), гідроксиду алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$), а також їх спільного використання (ВЗП) на термічну стабільність і здатність до утворення вуглецево-неорганічного залишку стирол-акрилової дисперсії.

Індивідуальні компоненти демонструють різні механізми термохімічної дії:

- ПФА бере участь у деградаційних процесах у температурному діапазоні 260–320 °С, виділяючи поліфосфору кислоту, яка каталізує етерифікацію пентаеритриту та ініціює процеси карбонізації. Однак залишкова маса становить лише 8 %, що обмежує його ефективність як єдиного компонента системи.

- ПЕ, як поліол, слугує джерелом вуглецю, однак без каталізатора зазнає інтенсивного розкладу з мінімальним коксовим залишком – 6 %.

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ є джерелом фізичного охолодження через ендотермічне виділення водяної пари (у діапазоні 320–430 °С) і формує стабільний неорганічний залишок у вигляді Al_2O_3 . Його залишкова маса після розкладу становить 24 %, що є найвищим показником серед досліджених систем.

Композиція ВЗП, що включає всі три компоненти, демонструє синергійний ефект. Згідно з даними термогравіметричного аналізу, залишкова маса при 800 °С становить 23 %, що свідчить про ефективну взаємодію компонентів у процесах дегідратації, етерифікації, карбонізації та утворення коксованого залишку з теплоізоляційними властивостями.

Результати проведеного дослідження можуть розглядатися як перспективні основи для розробки та впровадження нових ефективних засобів реактивного вогнезахисту за участю стирол-акрилового плівкоутворювача на водній основі.

Література

1. Lucherini, A., Maluk, C. (2019). Intumescent coatings used for the fire-safe design of steel structures: A review. *Journal of Constructional Steel Research*, 162, 105712.
2. Kodur, V., Dwaikat, M., Fike, R. (2010). High-temperature properties of steel for fire resistance modeling of structures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22(5), 423–434.
3. Buchanan, A. H., Abu, A. K. (2017). Structural design for fire safety. *University of Canterbury*, New Zealand, 414.
4. Григоренко, О. М., Сасенко, Н. В., Золкіна, Є. С., Липовий, В. О (2024). Оптимізація методу оцінки ефективності реактивних вогнезахисних покриттів. *Problems of Emergency Situations*, № 1(39), 124–134.
5. Вахітова, Л. М., Таран, Н. А., Калафат, К. В., Бессарабов, В. І. (2021). Полімерні матеріали для систем реактивного вогнезахисту (огляд літератури). *Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин*, 110–136.
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. *Surface Engineering*, 36(4), 334–363.
7. Puri, R. G., Khanna A.S (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.*, 14(1), 1–20.
8. Вахітов, Р. А., Калафат, К. В., Таран, Н. А., Бессарабов, В. І., Вахітова, Л. М. (2024). Вибір полімерів для застосування в промислових вогнезахисних реактивних покриттях. *Хімічні та біофармацевтичні технології*, 106–116.
9. Hryhorenko, O., Zolkina, Y., Saienko, N. V., Popov, Y. V. (2021). Investigation of the Effect of Fillers on the Properties of the Expanded Coke Layer of Epoxyamine Compositions. In *Materials Science Forum*, 1038, 539–546.
10. Демідов, Д. В., Сасенко, Н. В., Попов, Ю. В., Биков, Р. О., Уманська, Т. І. (2018). Реологічні та енергетичні характеристики високонаповнених акрил-стирольних водних дисперсій. *Науковий вісник будівництва*, 94(4), 171–177.
11. Saienko, N., Demidov, D., Popov, Y., Bikov, R., Butskyi, V. (2018). Rheological properties of aqueous dispersion of styrene acrylate copolymer incorporating hollow microspheres and AEROSIL®. In *MATEC Web of Conferences*, 230, 03017.
12. Berezovskyi, A., Saienko, N., Kopyl, B., Sidnei, S., Tetiana, K. (2025). Study of the Influence of Fillers on Swelling and Water Absorption of Reactive Fire-Retardant Coatings of Metal Structures. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 1499, No. 1, p. 012031.
13. Павленко, В. Я. М., Кужель, В. П., Семенченко, С. В., Корнєв, О. В., Черненко, П. В. (2024). Новітні технології в екологічно безпечних полімерних покриттях: дослідження, технології, перспективи. *Вісник машинобудування та транспорту*, 19(1), 85–94.
14. Калафат, К. В., Таран, Н. А., Плаван, В. П., Редько, А. М., Сфімова, І. В., Вахітова, Л. М. (2020). Вплив співвідношення поліфосфат амонію: меламін: пентаеритрит на вогнезахисну ефективність покриттів реактивного типу. *Питання хімії та хімічної технології*, (6), 59–68.
15. Rao, T. N., Hussain, I., Khan, S. N., Koo, B. H. (2019). Effect of Alumina Trihydrate on Intumescent Flame Retardant Polymer Composite Coatings. *Polymer Korea*, 43(6), 831–837.
16. Sholohon, V., Vakhitov, R., Kalafat, K., Taran, N., Bessarabov, V., Vakhitova, L. (2023). Модифікація та армування епоксидних покриттів інтумесцентного типу. *Technologies and Engineering*, (3), 77–88.
17. Цапко, Ю., Бондаренко, О., Цапко, О., Горбачова, О., Мазурчук, С. (2023). Механізм структуроутворення спученого шару пінококсу при впливі мінеральних речовин. *Технічні науки та технології*, 2 (32), 379–388.
18. Андрющенко, Л., Борисенко, В., Горонескуль, М., Кудін, О. (2019). Інтумесцентні вогнезахисні покриття у сучасному будівництві (огляд). *Проблеми надзвичайних ситуацій*, 1(29), 121–138.
19. Bondarenko, O., Tsapko, Y., Tsapko, O., Kaverin, K., Lialina, N., Semigran, D. (2024). Ефективність спучуючого покриття для вогнезахисту дерев'яних споруд. *Ways to Improve Construction Efficiency*, 1(53), 5–67.
20. Березовський, А., Копил, Б., Іщенко, І., Сасенко, Н. (2023). Вплив співвідношення вогнезахисних компонентів на вогнезахисну ефективність покриттів металевих конструкцій на водній основі. *Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація*, 7(2), 19–28.

21. Guo, S., Xu, J., Ni, X. (2021). Synthesis, structures, and properties of a new pentaerythritol-derived flame retardant used in polyamide 66. *ACS omega*, 6(19), 12887–12897.
22. Tang, B., Feng, W., Guo, J., Sun, J., Zhang, S., Gu, X., Yang, W. (2020). Hydrophobic modification of pentaerythritol and its application in fire-retardant coatings for steel structures. *Progress in Organic Coatings*, 138, 105391.
23. Yan, L., Xu, Z., Wang, X., Deng, N., Chu, Z. (2018). Synergistic effects of aluminum hydroxide on improving the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15, 1357–1369.
24. Khalili, P., Tshai, K. Y., Hui, D., Kong, I. J. C. P. B. E. (2017). Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. *Composites Part B: Engineering*, 114, 101–110.
25. Nie, S. (2009). Synergistic effect between a char forming agent (CFA) and microencapsulated ammonium polyphosphate on the thermal and flame retardant properties of polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies* 19, 1077–1083.
26. Zheng, P., Zhao, H., Li, J., Liu, Q., Ai, H., Yang, R., Xing, W. (2024). Recent advances in constructing new type of epoxy resin flame retardant system using ammonium polyphosphate. *Journal of Safety Science and Resilience*, 5(2), 179–193.
27. Yan, L., Xu, Z., Wang, X., Deng, N., Chu, Z. (2018). Synergistic effects of aluminum hydroxide on improving the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15, 1357–1369.
28. Khalili, P., Tshai, K. Y., Hui, D., Kong, I. J. C. P. B. E. (2017). Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. *Composites Part B: Engineering*, 114, 101–110.

References

1. Lucherini, A., Maluk, C. (2019). Intumescent coatings used for the fire-safe design of steel structures: A review. *Journal of Constructional Steel Research*, 162, 105712.
2. Kodur, V., Dwaikat, M., Fike, R. (2010). High-temperature properties of steel for fire resistance modeling of structures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22(5), 423–434.
3. Buchanan, A. H., Abu, A. K. (2017). Structural design for fire safety. *University of Canterbury*, New Zealand, 414.
4. Hryhorenko O., Saienko N., Zolkina Ye, Lypovyi V. (2024). Optimization of the method of assessing the efficiency of reactive fire protection coatings. *Problems of Emergency Situations*, № 1(39), 124–134.
5. Vakhitova, L. M., Taran, N. A., Kalafat, K. V., Bessarabov, V. I. (2021). Polymer materials for reactive fire protection systems (review of the literature). *Physical-organic chemistry, pharmacology and pharmaceutical technology of biologically active substances*, 110–136.
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. *Surface Engineering*, 36(4), 334–363.
7. Puri, R. G., Khanna A.S (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.*, 14(1), 1–20.
8. Vakhitov, R. A., Kalafat, K. V., Taran, N. A., Bessarabov, V. I., Vakhitova, L. M. (2024). A selection of polymers for curing

- in industrial fire-resistant reactive coatings. *Chemical and biopharmaceutical technologies*, 106–116.
9. Hryhorenko, O., Zolkina, Y., Saienko, N. V., Popov, Y. V. (2021). Investigation of the Effect of Fillers on the Properties of the Expanded Coke Layer of Epoxyamine Compositions. In *Materials Science Forum*, 1038, 539–546.
10. Demidov, D.V., Saienko N.V., Popov Y.V., Bikov R.A., Umanska T.I. Rheological and energy characteristics of highly filled of aqueous dispersion of styrene acrylate (2018). *Scientific bulletin of construction*, 94(4), 171–177.
11. Saienko, N., Demidov, D., Popov, Y., Bikov, R., Butskyi, V. (2018). Rheological properties of aqueous dispersion of styrene acrylate copolymer incorporating hollow microspheres and AEROSIL®. In *MATEC Web of Conferences*, 230, 03017.
12. Berezovskyi, A., Saienko, N., Kopyl, B., Sidnei, S., Tetiana, K. (2025). Study of the Influence of Fillers on Swelling and Water Absorption of Reactive Fire-Retardant Coatings of Metal Structures. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 1499, No. 1, p. 012031.
13. Pavlenko, V. Ya. M., Kuzhel, V. P., Semenchenko, S. V., Kornev, O. V., Chernenko, P. V. (2024). New technologies in environmentally safe polymer coatings: research, technologies, prospects. *Bulletin of Mechanical Engineering and Transport*, 19(1), 85–94.
14. Kalafat K.V., Taran N.A., Plavan V.P., Redko A.M., Efimova I.V., Vakhitova L.M. (2020). The effect of ammonium polyphosphate:melamine:pentaerythritol ratio on the efficiency of fire protection of reactive coatings. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, No. 6, pp. 59–68.
15. Rao, T. N., Hussain, I., Khan, S. N., Koo, B. H. (2019). Effect of Alumina Trihydrate on Intumescent Flame Retardant Polymer Composite Coatings. *Polymer Korea*, 43(6), 831–837.
16. Sholohon, V., Vakhitov, R., Kalafat, K., Taran, N., Bessarabov, V., Vakhitova, L. (2023). Модифікація та армування епоксидних покриттів інтумесцентного типу. *Technologies and Engineering*, (3), 77–88.
17. Tsapko, Yu., Bondarenko, O., Tsapko, O., Gorbachova, O., Mazurchuk, S. (2023). Mechanism of structure formation of a swollen layer of foam coke under the influence of mineral substances. *Technical Sciences and Technologies*, 2 (32), 379–388.
18. Andryushchenko, L., Borysenko, V., Goroneskul, M., Kudin, O. (2019). Intumescent fire-retardant coatings in modern construction (review). *Problems of emergency situations*, 1(29), 121–138.
19. Bondarenko, O., Tsapko, Y., Tsapko, O., Kaverin, K., Lialina, N., Semigran, D. (2024). Ефективність спучуючого покриття для вогнезахисту дерев'яних споруд. *Ways to Improve Construction Efficiency*, 1(53), 5–67.
20. Andrii Berezovskyi A., Kopyl B., Ishchenko I., Saienko N. Influence of the ratio of fire protection components on the fire protection efficiency of water based coatings of metal structures. *Emergencies: Prevention and Response*, 7(2), 19–28.
21. Guo, S., Xu, J., Ni, X. (2021). Synthesis, structures, and properties of a new pentaerythritol-derived flame retardant used in polyamide 66. *ACS omega*, 6(19), 12887–12897.
22. Tang, B., Feng, W., Guo, J., Sun, J., Zhang, S., Gu, X., Yang, W. (2020). Hydrophobic modification of pentaerythritol and its application in fire-retardant coatings for steel structures. *Progress in Organic Coatings*, 138, 105391.
23. Yan, L., Xu, Z., Wang, X., Deng, N., Chu, Z. (2018). Synergistic effects of aluminum hydroxide on improving the

flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15, 1357–1369.

24. Khalili, P., Tshai, K. Y., Hui, D., Kong, I. J. C. P. B. E. (2017). Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. *Composites Part B: Engineering*, 114, 101–110.

25. Nie, S. (2009). Synergistic effect between a char forming agent (CFA) and microencapsulated ammonium polyphosphate on the thermal and flame retardant properties of polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies* 19, 1077–1083.

26. Zheng, P., Zhao, H., Li, J., Liu, Q., Ai, H., Yang, R., Xing, W. (2024). Recent advances in constructing new type of epoxy resin flame retardant system using ammonium polyphosphate. *Journal of Safety Science and Resilience*, 5(2), 179–193.

27. Yan, L., Xu, Z., Wang, X., Deng, N., Chu, Z. (2018). Synergistic effects of aluminum hydroxide on improving the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15, 1357–1369.

28. Khalili, P., Tshai, K. Y., Hui, D., Kong, I. J. C. P. B. E. (2017). Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. *Composites Part B: Engineering*, 114, 101–110.

Рецензент: д-р техн. наук проф. Т.В. Костенко,
Національний університет цивільного захисту
України

Автор: САЧКО Наталія Вячеславівна
кандидат технічних наук, доцент
Національний університет цивільного захисту
України

E-mail – saienko_natalia@nuczu.edu.ua
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4873-5316>

Автор: БЕРЕЗОВСЬКИЙ Андрій Іванович
кандидат технічних наук, доцент
Національний університет цивільного захисту
України
E-mail – berezovskyi_andrii@nuczu.edu.ua
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2995-3927>

Автор: КОПИЛ Богдан Якович
здобувач наукового ступеню
Національний університет цивільного захисту
України
E-mail – kopyl_bohdan@nuczu.edu.ua
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2995-3927>

Автор: ГРИГОРЕНКО Олександр Миколайович
кандидат технічних наук, доцент
Національний університет цивільного захисту
України
E-mail – hryhorenko_oleksandr@nuczu.edu.ua
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4629-1010>

Автор: ДЖУЛАЙ Олександр Миколайович
кандидат технічних наук, доцент
Національний університет цивільного захисту
України
E-mail – dzhulay_oleksandr@nuczu.edu.ua
ID ORCID: <http://orcid.org/0009-0005-3879-5376>

EVALUATION OF THE THERMAL STABILITY OF STYRENE-ACRYLIC INTUMESCENT COATINGS

N. Saienko, A. Berezovskyi, Bohdan Kopyl, O. Hryhorenko, O. Dzhulai
National University of Civil Defence of Ukraine

This study investigates the thermal stability and intumescent performance of fire-protective polymeric coatings based on a styrene-acrylic dispersion matrix, incorporating ammonium polyphosphate (APP), pentaerythritol (PE), and aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$). These coatings are designed to enhance fire resistance of steel structures by forming an insulating char layer when exposed to high temperatures. The research applies thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetric analysis (DTG) to assess thermal degradation behavior, identify decomposition stages, and quantify residual char formation.

Experimental findings reveal that individual components exhibit different degradation profiles: APP decomposes with the release of phosphoric acids acting as acid catalysts; PE serves as a carbon source undergoing esterification and subsequent carbonization; $Al(OH)_3$ decomposes endothermically, releasing water vapor and forming aluminum oxide, which contributes to thermal insulation and structural integrity of the char. The combination of these ingredients in a single system demonstrates a synergistic effect, providing improved thermal stability, reduced mass loss, and higher residual mass at temperatures up to 800 °C.

The intumescent mechanism proceeds through several stages, including dehydration, esterification, carbonization, gas release, and foam formation. The thermal barrier created by the expanded char layer significantly delays heat transfer to the substrate, thereby increasing the fire resistance time of steel components. The DTG curves clearly indicate enhanced performance of the composite system compared to coatings containing individual additives.

The study concludes that optimized formulations with APP, PE, and $Al(OH)_3$ can deliver effective fire protection by ensuring controlled thermal decomposition, robust char formation, and improved thermal insulation. These results support further development of high-performance, eco-friendly intumescent coatings for fireproofing applications in civil and industrial engineering.

Ключові слова: fire protection agents, intumescent coatings, thermal stability, styrene-acrylic dispersion