

**Л.М. Вахітова, К.В. Калафат, В.Л. Дріжд, Н.А. Таран**

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ

## ХІМІЧНІ РІШЕННЯ ПРОБЛЕМ ВОГНЕЗАХИСТУ



Розглянуто сучасні підходи до створення вогнезахисних покриттів шляхом модифікації інтумесцентних систем наноматеріалами з вивченням механізму хімічних перетворень в умовах впливу високих температур. Проведено систематичне дослідження взаємодій компонентів інтумесцентної суміші поліфосфатного типу, знайдено чіткі кореляції між напрямками хімічних процесів та вогнезахисними властивостями інтумесцентного покриття. Запропоновано дієві способи одночасного підвищення вогнезахисної ефективності та експлуатаційних характеристик інтумесцентних покриттів у частині терміну служби, стійкості до впливу факторів навколишнього середовища та біоуражень.

Результати фундаментальних досліджень дозволили розробити нові рецептури вогнезахисних сумішей, властивості яких були підтверджені випробуваннями згідно з діючими стандартизованими методиками, та впровадити їх у виробництво.

*Ключові слова:* інтумесцентна система, вогнезахисна ефективність, термін служби, наноматеріали, мониторинг, біоциди.

Історія розвитку сучасних вогнезахисних технологій в Україні налічує мінімум три десятиліття, починаючи з наукових досліджень і розробок Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Литвиненка НАН України (ІнФОВ) за участі Всесоюзного науково-дослідного інституту протипожежної оборони — головного в СРСР інституту у галузі пожежної безпеки. Результатом цієї співпраці стала розробка технології отримання вогнезахисного покриття нового покоління на основі графіту, що спучується, та низки оригінальних полімерних антипіренів [1–3], які вироблялися на Дослідному виробництві ІнФОВ та застосовувалися для вогнезахисту в першу чергу об'єктів стратегічного значення — споруд ВПК, складів боєприпасів, машзалів АЕС [4, 5]. Науково-дослідні роботи з питань розробки рецептур ефективних вогнезахисних складів, що базуються на фундаментальних дослідженнях реакційної

здатності та механізмів хімічних перетворень складових, успішно продовжуються та фінансуються НАН України [6–10].

Актуальність та перспективність цих досліджень не викликає сумнівів перш за все з огляду на євроінтеграційні процеси в Україні та пов'язану з цим гармонізацію національних норм та правил у галузі пожежної безпеки з європейськими стандартами, що мають вимоги, рішення яких неможливе без застосування сучасної хімічної науки [11–13]:

- ✦ заборона в будівельній індустрії галогеновмісних матеріалів та сповільнювачів горіння;
- ✦ забезпечення стабільного складу вогнезахисного покриття з унеможливленням негативного впливу його складових на здоров'я людини у процесі експлуатації з мінімізацією токсичного впливу на людину продуктів горіння в умовах пожежі.

З урахуванням цих постулатів була сформульована основна мета досліджень — пошук та розробка ефективних та економічно доцільних вогнезахисних покриттів для будівельних

конструкцій з підвищеними експлуатаційними, санітарно-гігієнічними та екологічними характеристиками.

### ІНТУМЕСЦЕНТНІ ПОКРИТТЯ

На базі наукового доробку ІнФОВ та досвіду світової практики вогнезахисту як об'єкта дослідження була визначена інтумесцентна система (ІС) традиційного складу [9, 14–18]:

- ✦ донор-кислоти — фосфати, поліфосфати амонію (ПФА);
- ✦ карбонізуючий агент — пентаеритрит (ПЕ) та його аналоги;
- ✦ газотворювач — похідні меламіну (МА), діциандіаміду, сечовини.

Покриття, які містять у своєму складі ІС, відносяться до тонкошарових вогнезахисних покриттів, що спучуються, (синонім — інтумесцентні покриття). Під час дії високих температур покриття розширюється в 20–80 разів та трансформується в негорючий коксовий шар, що оберігає конструкцію від підвищення температури протягом певного часу (рис. 1).

Вогнезахисний ефект таких систем пов'язаний з двома основними факторами — *хімічним* та *фізичним*. Хімічний фактор обумовлюють ретельно підібрані (як за властивостями, так і за кількістю) компоненти системи, які під впливом підвищених температур ендотермічно реагують з побудовою негорючого каркаса чи розкладаються з виділенням негорючих речовин, завдяки чому пригнічуються процеси горіння. Фізичний фактор полягає у теплоізоляційній властивості побудованого каркаса, що запобігає нагріванню захищеної конструкції в умовах пожежі та є функцією міцності, щільності й теплопровідності захисного коксового шару.

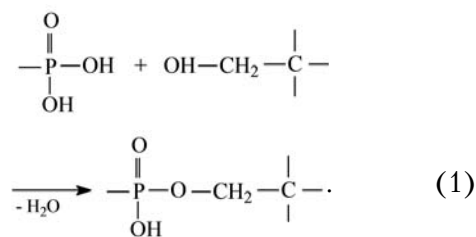
Широковживаним і практично єдиним методом дослідження вогнезахисної ефективності ІС є калориметричний метод [19–21], який дозволяє отримати інформацію про швидкість тепловиділення — головний показник оцінки загоряння матеріалу з непрямыми свідченнями про вірогідні хімічні перетворення. Проте ці да-

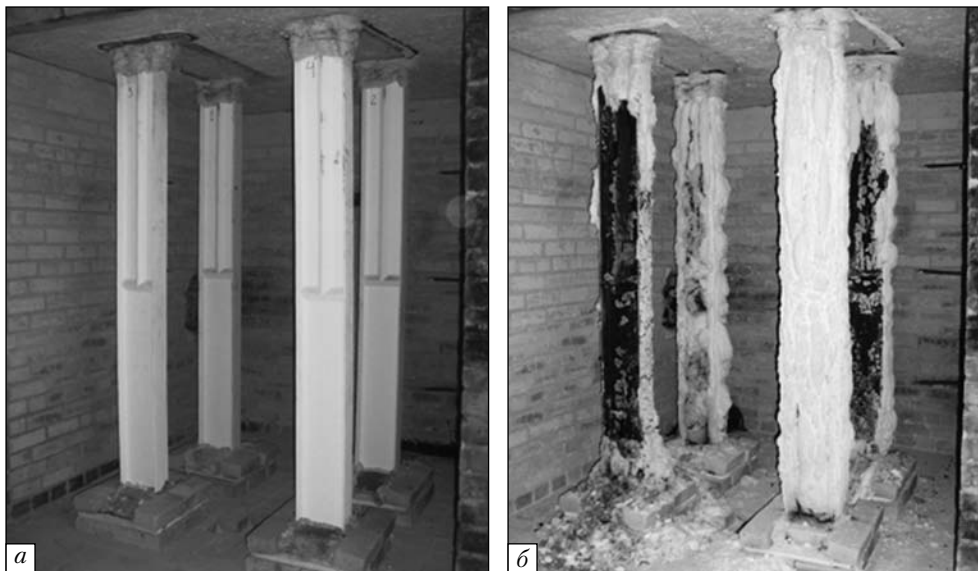
ні не дають повної картини про фізико-механічні параметри (щільність, адгезію до субстрату, температуру руйнування) коксового шару, що унеможлиблює прогнозування забезпечення тривалої межі вогнестійкості будівельних конструкцій в умовах дії вогню.

Нами був запропонований підхід поетапно дослідження хіміко-фізичних перетворень в ІС з ідентифікацією структури продуктів хімічних реакцій та визначенням фізичних параметрів коксового шару [22, 23]. Методика полягає у витримці зразків інтумесцентних покриттів (чи комбінацій) компонентів ІС за визначеної температури (температурний інтервал 200–700 °С) з подальшим вимірюванням об'ємного коефіцієнта спучування ( $K$ , см<sup>3</sup>/г), втрати маси  $\Delta m$  (%), щільності спученого матеріалу  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>), адгезії спученого шару до субстрату. Ці дослідження дозволяють прогнозувати вогнезахисну ефективність покриттів на основі ІС [23]. Одночасно аналізується хімічний склад коксового шару методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії.

### РЕГУЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМУ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ІНТУМЕСЦЕНТНІЙ СИСТЕМІ

За час існування інтумесцентної технології механізм вогнезахисної дії традиційно описується загальноприйнятою схемою хімічних взаємодій компонентів суміші, серед яких виділяють [25, 26]: термічний розклад фосфатів або поліфосфатів амонію з виділенням фосфорних кислот та аміаку; розпад газотворювача (аміну) з утворенням негорючих газів (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> та ін.); дегідратація та етерифікація поліолу фосфорною кислотою з утворенням просторових структур коксового шару — основи теплоізолюючого каркаса:

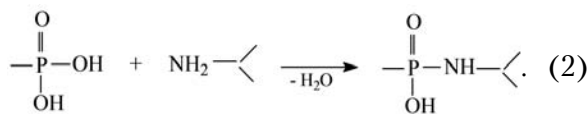




**Рис. 1.** Сталеві колони з інтумесцентним покриттям до (а) та після (б) проведення вогневих випробувань за ДСТУ Б В.1.1-14:2007. Випробування інтумесцентної фарби для металоконструкцій проведені випробувальним центром «Донстройтест»

Запропонована схема перетворень дає вкрай спрощені та формалізовані уявлення щодо хімічних перетворень, які мають місце у системі донор фосфорної кислоти/поліол/газоутворювач в температурному інтервалі реалізації основних хімічних процесів (100–400 °С). У такій інтерпретації функціональне призначення органічного аміну зводиться лише до утворення негорючих газів, які уповільнюють процеси горіння та відповідають за спучення каркаса, утвореного поліолом і фосфатом.

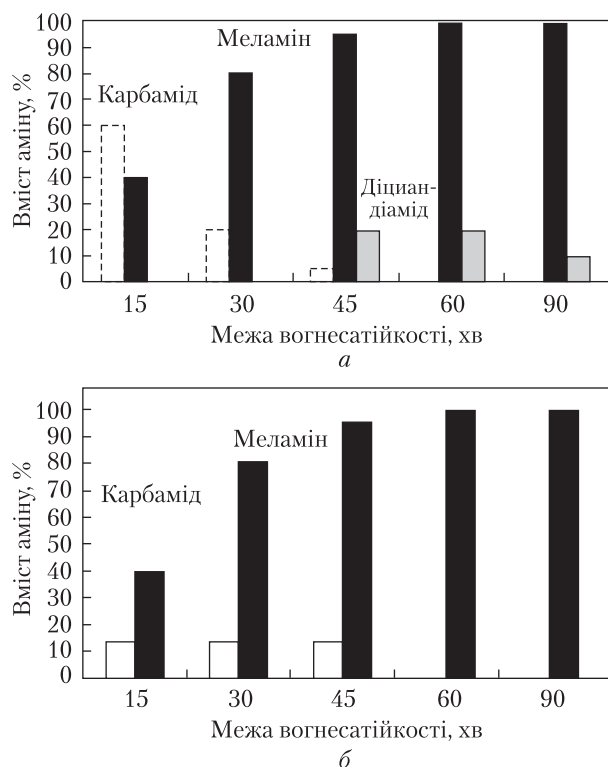
Шляхом систематичного дослідження методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії хімічного складу коксу, одержаного в інтервалі температур 100–400 °С [8] з'ясовано, що в системі має місце реакція нуклеофільного заміщення (2) біля 5-координаційного атома фосфору між фосфорною кислотою (або її похідними) та аміном:



При цьому міцність та термостійкість коксового шару зростає з підвищенням ступеня

утворення в системі фосфамідного зв'язку —P—N= шляхом амінолізу (2). Цей висновок спонукав науковий пошук оптимальних умов для реалізації в ІС взаємодії за маршрутом (2) та дозволив розробити регламент виробництва нових комплексних антипіренів (далі антипірен МФ) для інтумесцентних фарб, що мають у своєму складі аміну та фосфатну складову та не виробляються в Україні. Застосування антипірену МФ, що виконує одночасно функції донора-кислоти та газоутворювача, було покладено в розробку нового економічного вогнезахисного матеріалу для деревини з поліпшеними вогнезахисними та експлуатаційними характеристиками [6, 7], який виробляється в Україні під торгівельною маркою «Ендотерм 250103» (виробник НВП «Спецматеріали», м. Київ).

Підтвердження гіпотези, що газоутворювач є активним компонентом ІС для побудови теплозахисного каркаса [24], було одержано на підставі вивчення механізму хімічних реакцій та параметрів спученого шару системи ПФА/ПЕ/амін. Встановлено, що найбільш пошире-



**Рис. 2.** Орієнтовні співвідношення амінів (%) в інтумесцентному покритті для забезпечення відповідних меж вогнесатійкості (хв) сталевих конструкцій, випробуваних за ДСТУ Б В.1.1-14:2007: *а* – інтумесцентний склад зі стирол-акрилатним співполімером у органічному розчиннику; *б* – водно-дисперсійний інтумесцентний склад зі співполімером етилен-вінілацетат

ні у виробництві інтумесцентних покриттів аміни (меламін, діциандіамід, карбамід) реагують з іншими компонентами системи за різними напрямками, що дозволяє шляхом комбінації газоутворювачів в межах однієї ІС гармонізувати процеси спучення, утворення та час життя коксового шару для збільшення вогнезахисної ефективності покриття у цілому. Ці дослідження дозволили встановити чітку залежність між структурою аміну та значенням межі вогнесатійкості металокопункції, що забезпечує вогнезахисне покриття, яку можна відобразити у вигляді номограми, наведеної на рис. 2.

Співвідношення меламіну, діциандіаміду та карбаміду в ІС для забезпечення відповідних меж вогнесатійкості ( $R$ , хв) є важливою інфор-

мацією для складання економічних рецептур засобів вогнезахисту, що дозволяє мінімум на 10–15 % знизити ціну вогнезахисту сталевих конструкцій при зведенні будівель та споруд ІІ та ІІІ ступеня вогнестійкості.

### ШЛЯХИ МОДИФІКАЦІЇ ІНТУМЕСЦЕНТНОЇ СИСТЕМИ Вогнезахисна ефективність

Численні дослідження ІС щодо пошуку оптимальних компонентів процесу демонструють, що асортимент цих речовин є вкрай обмеженим: ПФА, ПЕ та його близькі аналоги, похідні МА. Інертні наповнювачі (оксиди металів, антипірени, керамічні матеріали, воластоніти та ін.) теж кардинально не підвищують вогнезахисні характеристики ІС [22, 25–28]. Тому науковий підхід до розробки нових ефективних інтумесцентних композицій, як у частині варіацій хімічної природи компонентів, так і в співвідношеннях між ними, здається в даний час майже вичерпаним.

У цьому зв'язку вдалим та сучасним рішенням проблеми є оптимізація ІС домішками наноматеріалів, які підвищують вогнезахисні, експлуатаційні та екологічні властивості покриттів [29–30]. Вивчення впливу домішок наноксидів металів та наноглин (монтморилоніту (ММТ) та глин групи бентоніту) дозволило встановити, що позитивна дія наночасток реалізується за чотирма основними напрямками:

- ✦ каталіз хімічних процесів між компонентами ІС зі зміною механізмів реакцій, їх швидкостей та складу продуктів на всіх етапах термоперетворень;
- ✦ створення бар'єрних перешкод для доступу кисню в зону горіння й міграції газів, що утворюються;
- ✦ участь у процесах карбонізації з утворенням теплозахисного коксового шару підвищеної міцності та термостійкості;
- ✦ підвищення терміну служби покриття у процесі експлуатації та зниження його токсичної безпеки в умовах пожежі.

Детальний розгляд механізмів хімічного впливу наноксидів металів та наноглин на реакції, що перебігають в ІС в інтервалі температур 100–500 °С, викладено у роботах [29–32]. Ці дослідження дозволили визначити як оптимальну домішку в ІС монтморилоніт, модифікований четвертинними амонієвими солями, який на 10–15 % підвищує межу вогнестійкості захищеної сталеві конструкції (рис. 3).

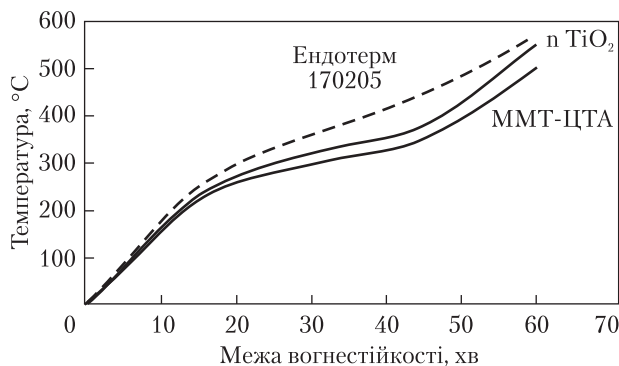
Впровадження у виробництво методу модифікації вогнезахисного складу для деревини «Ендотерм 250103» дозволило значно скоротити витрати засобу вогнезахисту та підвищити її стійкість до дії вологи та атмосферних впливів.

### Термін експлуатації

У відповідності до положень ЕТАГ 018-2 [33] було проведено оцінку вогнезахисної ефективності покриттів для металевих конструкцій до та після прискорених кліматичних випробувань для умов експлуатації Z2. Встановлено, що термін експлуатації інтумесцентного покриття складу поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/співполімер ЕВА/оксид титану з домішками ММТ-ЦТА, що було випробувано за методикою ЕТАГ 018-2, складає 15 років, а це на 3 роки перевищує аналогічну характеристику базового покриття.

### Антимікробні властивості

Одним з напрямків використання наноглин в покриттях протипожежного призначення є підвищення антимікробних властивостей засобів вогнезахисту шляхом домішок наноконкомпозитів ММТ з речовинами біоцидної дії [34].



**Рис. 3.** Визначення межі вогнестійкості згідно з ДСТУ Б В.1.1-14:2007 сталеві колони (коефіцієнт профільного перерізу 192 м<sup>-1</sup>), захищеної інтумесцентним покриттям «Ендотерм 170205» з домішками наноречовин: *n*-TiO<sub>2</sub> – наноксид титану, ММТ-ЦТА – цетилтриметиламоній монтморилоніт. (З протоколу випробувального центру «Донстройтест»)

Прикладом впровадження цієї розробки є підвищення стійкості до біоуражень антимікробної фарби зниженої горючості «ЕВАФАРБ» (виробник НВП «Спецматеріали», м. Київ). Наноконкомпозит ММТ, що містить у своєму складі іони наносрібла та полігексаметиленгуанідиній катіон, забезпечує покриттю «ЕВАФАРБ» широкий спектр біоцидної дії – бактерицидної, віруліцидної, фунгіцидної, спороцидної, альгіцидної – та відповідає вимогам європейської директиви щодо біоцидних продуктів [35]. Деякі дані антимікробних властивостей покриття «ЕВАФАРБ», досліджені в Інституті епідеміології та інфекційних захворювань ім. Л.В. Громашевського АМН України згідно з національними стандартами та методиками [36, 37], наведені в таблиці.

### Ефективність знезараження об'єктів, оброблених фарбою «ЕВАФАРБ», за умов штучної контамінації тест-штамами

Об'єкт знезараження	Ефективність знезараження через 24 год/30 днів				
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>	<i>M. tuberculosis</i> B <sub>5</sub>
Деревина	90,4/97,0	92,2/99,2	94,5/99,5	91,2/91,2	100/100
Гіпсокартон	93,1/91,0	90,5/99,4	90,5/95,0	91,5/93,5	100/100
Бетон	90,0/93,9	91,5/97,0	89,9/91,0	90,5/95,5	98,7/100

Завдяки своїм антибактеріальним властивостям (особливо по відношенню до збудників туберкульозу) фарба «Евафарб» використовується як протипожежний та дезінфекційний засіб шляхів евакуації в громадських приміщеннях, медичних, дитячих установах, на підприємствах харчової промисловості та агропромислового профілю, у в'язницях та казармах.

Нами наведена інформація про поодинокі наукові досягнення ІнФОВ НАН України у галузі розробки засобів реактивного вогнезахисту, які тим чи іншим чином були впроваджені у виробництво. Взагалі робота у цьому напрямку виходить за рамки наукових фундаментальних досліджень, а досвід спеціалістів Інституту в питаннях вогнезахисту використовується для розробки національних нормативів з протипожежної безпеки [38, 39]. Наукові співробітники ІнФОВ є членами робочих груп технічних комітетів Мінрегіону і стандартизації (ТК25 «Пожежна безпека та протипожежна техніка», ТК304 «Захист будівель і споруд» та ТК-315 «Системи техногенної і пожежної безпеки будівель і споруд»), а також засновниками міжнародної громадської організації «Асоціація «Вогнезахист та аудит». Результати наукових досліджень викладено у монографіях та посібниках [10, 40] з питань вогнезахисту будівельних конструкцій.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. СССР № 1799886. Состав для теплозащитных покрытий / Сомова Е.В., Розов А.С., Реутов О.С., Альшанов Ю.И., Костиков С.В., Дрижд Л.П.; заявл. 15.08.90, опубл. 07.03.93. Бюл. № 9.
2. Пат. України № 23926. Водорозчинна вогнезахисна суміш / Вахітова Л.М., Скрипка Г.В., Жильцов М.П.; заявл. 31.08.98, опубл. 4.06.99. Бюл. № 6.
3. Пат. СССР № 1529687. S-триазинсодержащие эпоксидные соединения в качестве термополимеризующихся мономеров для полимеров и S-триазинсодержащие тетрафенолы в качестве промежуточных соединений для синтеза S-триазинсодержащих эпоксидных смол / Дрижд Л.П., Кайда Л.Н., Прудченко А.П., Батизат В.П.; заявл. 16.03.88, опубл. 15.10.93. Бюл. № 37-38.
4. Вахітова Л.Н., Чеповский В.О. Некоторые аспекты огнезащиты металлоконструкций машзалов // Технологии безопасности и пожарной защиты. — 2010. — №1 (43). — С. 62–66.
5. Вахітова Л.М., Фещенко П.О., Лапушкін М.П., Калафат К.В. Захист металевих будівельних конструкцій від впливу корозії й вогню // Будівництво України. — 2007. — № 2. — С. 8–12.
6. Пат. України на корисну модель № 73096. Вогнезахисна фарба для деревини / Вахітова Л.М., Лапушкін М.П., Дріжд В.Л.; заявл. 10.09.2012, опубл. 10.09.12. Бюл. № 17.
7. Пат. України на корисну модель № 41447. Вогнезахисна фарба для деревини / Вахітова Л. М., Лапушкін М.П.; заявл. 25.05.2009, опубл. 25.05.09. Бюл. № 10.
8. Вахітова Л.Н., Таран Н.А., Лапушкін М.П. и др. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония–пентаэритрит–амин // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — Т.48, № 3. — С. 163–167.
9. Вахітова Л.Н. Актуальные проблемы огнезащиты древесины // Технологии безопасности и противопожарной защиты. — 2009. — № 6 (42). — С. 58–60.
10. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащита стальных конструкций. — К.: Украинский центр стального строительства. — 2014. — 151 с.
11. Регламент (ЄС) № 305/2011 Європейського парламенту і ради від 9 березня 2011 року, що встановлює гармонізовані умови для розміщення на ринку будівельних виробів та скасовує Директиву Ради 9/106/ЄЕС. [Електронний ресурс]: Official Journal of the European Union. — Режим доступу: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:088:0005:0043:EN:PDF>.
12. Регламент (ЄС) № 1907/2006 Європейського парламенту і ради від 18 грудня 2006 року про реєстрацію, оцінку, авторизацію і обмеження хімічних речовин та препаратів (REACH). [Електронний ресурс]: The European Chemicals Agency (ECHA). — Режим доступу: <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>.
13. Національний план виконання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі / Проект № GF/2732-03-4668 «Забезпечення заходів із розроблення Національного плану щодо впровадження в Україні Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі». — К.: Мін-во охорони навколишнього природного середовища. — 2006. — 200 с.
14. Ненахов С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 8. — С.11–58.
15. Bourbigot S., Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities // J. Mater. Chem. — 2007 — V. 22, № 17 — P. 2283–2300.
16. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V. Me-

- chanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate // *Polym. Degrad. Stab.* — 1985. — V. 3, № 12. — P. 203–211.
17. *Bourbigot S., Le Bras V., Delobel R. et al.* Carbonization mechanisms resulting from intumescence — part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // *Carbon.* — 1995. — V. 3, № 33. — P. 283–294.
  18. *Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S.* Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating // *Surface and Coatings Technology.* — 2006. — V. 201, № 3–4. — P. 979–987.
  19. *Kruger H. J., Focke W. W., Albertus W. M., Roberson T. A.* Cone calorimeter study of polyethylene flame retarded with expandable graphite and intumescent fire-retardant additives // *J. of Fire Sciences.* — 2014. — № 18. — P. 1–19.
  20. *Omranea A., Wangb Y. C., Göransson U. et al.* Intumescent coating surface temperature measurement in a cone calorimeter using laser-induced phosphorescence // *Fire Safety Journal.* — 2007. — V. 42, № 1. — P. 68–74.
  21. *Zhang J., Jiang D., Wilkie C.* Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on a three component oligomerically-modified clay // *Polymer Degradation and Stability.* — 2006. — V. 91, № 1 — P. 641–648.
  22. *Лапушкин М.П., Феценко П.А., Вахитов Р.А.* Влияние неорганических антипиренов на огнезащитную эффективность составов интумесцентного типа // *Лакокрасочные материалы и их применение.* — 2007. — № 1–2. — С. 48–54.
  23. *Вахитова Л.М., Калафат К.В., Лапушкин М.П.* Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Сумісна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти // *Хімічна промисловість України.* — 2007. — № 5. — С. 41–46.
  24. *Вахитова Л.Н., Таран Н.А., Дрижд В.Л. и др.* Влияние структуры амина на огнезащитную эффективность системы полифосфат аммония/пентаэритрит/амин // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія Хімія і технологія.* — 2014. — № 1(22). — С. 142–149.
  25. *Вахитова Л.Н., Калафат К.В., Лапушкин М.П., Феценко П.А.* Армирование вспученного слоя огнезащитных покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение.* — 2007. — № 7–8. — С. 81–86.
  26. *Вахитова Л.Н., Завертаный А.А.* Жидкокерамические теплоизоляционные покрытия — новое слово в энергосбережении // *Технологии безопасности и противопожарной защиты.* — 2010. — № 3(45). — С. 64–66.
  27. *Вахитова Л.М., Калафат К.В., Лапушкин М.П., Жильцов М.П.* Вогнезахисні покриття. Шляхи підвищення ефективності // *Хімічна промисловість України.* — 2007. — № 5. — С. 11–15.
  28. *Вахитова Л.М., Феценко П.А., Лапушкин М.П., Калафат К.В.* Комплексное решение проблемы защиты металлоконструкций от воздействия коррозии и огня // *Промышленная окраска.* — 2006. — № 6. — С. 17–22.
  29. *Таран Н.А.* Влияние оксидов и гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность интумесцентной полимерной композиции // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія Хімія і технологія.* — 2013. — № 2(21). — С. 102–108.
  30. *Вахитова Л.М., Таран Н.А., Дрижд В.Л. и др.* Интумесцентні композиції. Вплив наносполук на структуру коксового шару // *Хімічна промисловість України.* — 2013. — № 5. — С. 9–15.
  31. *Таран Н.А.* Влияние нанокompозита на основе монтмориллонита на термическое разложение и огнезащитную эффективность интумесцентной композиции // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія Хімія і хімічна технологія.* — 2014. — № 2(23) — С. 128–135.
  32. *Вахитова Л.Н., Лапушкин М.П., Рыбак В.В. и др.* Органомодифицированный монтмориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем // *Хімічна промисловість України.* — 2014. — № 1. — С. 57–62.
  33. *ETAG 18-2 Fire protective products Part 2: Reactive coatings for fire protection of steel elements.* — Brussels.: EOTA, 2006. — 35 p.
  34. *Вахитова Л.М., Лапушкин М.П.* Новые материалы в строительстве. Антимикробные ЛКМ в Украине // *Будівництво України.* — 2013. — № 3. — С. 8–11.
  35. *Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market.* [Електронний ресурс]: Official Journal of the European Communities. — Режим доступу: <http://www.reach-compliance.eu/greek/legislation/docs/launchers/biocides/launch-1998-8-EC.html>.
  36. *ДСТУ EN 1040:2004* Засоби хімічні дезінфікувальні і антисептичні. Основна бактеріцидна активність. Метод випробування та вимоги (стадія 1) (EN 1040:1997, IDT). [Електронний ресурс]: Перелік чинних в Україні ДСТУ ISO по дезінфекції та стерилізації. — Режим доступу: <http://pharmasvit.com/perelik-chin-nix-v-ukra%D1%97ni-dstu-iso-po-dezinfekci%D1%97ta-sterilizaci%D1%97-58441.html>.
  37. *ДСТУ EN 1275:2004* Засоби хімічні дезінфікувальні і антисептичні. Основна фунгіцидна активність. Метод випробування та вимоги (стадія 1) (EN 1275:1997, IDT). [Електронний ресурс]: Document.UA. — Режим доступу // <http://document.ua/zasobi-himichni-dezinfikovalni-i-antiseptichni-osnovna-fungci-dna-aktivnist-metod-viprobuvannya-ta-vimogi-stadiya-1-en-1275-1997-idt>.

38. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Основы огнезащиты стальных конструкций // Промислове будівництво та інженерні споруди. — 2015. — № 2. — С. 23—27.
39. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Системы конструктивной огнезащиты стали // Промислове будівництво та інженерні споруди. — 2015. — № 2. — С. 28—32.
40. Калафат К., Бильк А., Беляев Н., Ковалевская Э. Расчет огнестойкости стальных конструкций и проектирование огнезащиты в соответствии с Еврокодом 3 и национальными приложениями Украины. — К.: Украинский центр стального строительства. — 2014. — 83 с.
12. *Reglament (JeS) № 1907/2006 Jevropejs'kogo parlamentu i rady vid 18 grudnja 2006 roku pro rejestraciju, ocinku, avtoryzaciju i obmezhenja himichnyh rečovyn ta preparativ (REACH)*. [Elektronnyj resurs]: The European Chemicals Agency (ECHA). Rezhym dostupu: <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table> [in Ukrainian].
13. *Nacional'nyj plan vykonannja Stokgol'm's'koi' konvencii' pro stjiki organichni zabrudnjuvachi*. Proekt № GF/2732-03-4668 «Zabezpechennja zahodiv iz rozroblennja Nacional'nogo planu shhodo vprovadzhennja v Ukraїni Stokgol'm's'koi' konvencii' pro stjiki organichni zabrudnjuvachi». Kyiv: Min-vo ohorony navkolyshn'ogo pryrodnogo seredovyshha, 2006 [in Ukrainian].
14. Nenahov S.A. Fiziko-himija vspenivajushhihsja ognезashhitnyh pokrytij na osnove polifosfata ammonija. *Pozharovzryvobezopasnost'*. 2010, 19(8): 11—58 [in Russian].
15. Bourbigot S., Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *J. Mater. Chem.* 2007, 22(17): 2283—2300.
16. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V. Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Polym. Degrad. Stab.* 1985, 3(12): 203—211.
17. Bourbigot S., Le Bras V., Delobel R. et al. Carbonization mechanisms resulting from intumescence — part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*. 1995, 3(33): 283—294.
18. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 201(3—4): 979—987.
19. Kruger H.J., Focke W.W., Albertus W.M., Roberson T.A. Cone calorimeter study of polyethylene flame retarded with expandable graphite and intumescent fire-retardant additives. *J. of Fire Sciences*. 2014, N 18: 1—19.
20. Omrane A., Wangb Y.C., Göransson U. et al. Intumescent coating surface temperature measurement in a cone calorimeter using laser-induced phosphorescence. *Fire Safety Journal*. 2007, 42(1): 68—74.
21. Zhang J., Jiang D., Wilkie C. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on a three component oligomerically-modified clay. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91(1): 641—648.
22. Lapushkin M.P., Feshhenko P.A., Vahitov R.A. Vlihanie neorganicheskikh antipirenov na ognезashhituju jeffek-

## REFERENCES

1. *Pat. SSSR № 1799886*. Sostav dlja teplozashhitnyh pokrytij. Somova E.V., Rozov A.S., Reutov O.S., Al'shanov Ju.I., Kostikov S.V., Drizhd L.P. [in Russian].
2. *Pat. Ukraїny № 23926*. Vodorozchynna vognezahysna sumish. Vahitova L. M., Skrypka G. V., Zhył'cov M. P. [in Ukrainian].
3. *Pat. SSSR № 1529687*. S-triazinsoderzhashhie jepoksidnye soedinenija v kachestve termpolimerizujushhihsja monomerov dlja polimerov i S-triazinsoderzhashhie tetrafenoly v kachestve promezhutochnyh soedinenij dlja sinteza S-triazinsoderzhashhih jepoksidnyh smol. Drizhd L.P., Kajda L. N., Prudchenko A. P., Batizat V. P. [in Russian].
4. Vahitova L.N., Chepovskij V.O. Nekotorye aspekty ognезashhitny metallokonstrukcij mashzalov. *Tehnologii bezopasnosti i pozharnoj zashhity*. 2010, N 1(43): 62—66 [in Russian].
5. Vahitova L.M., Feshhenko P.O., Lapushkin M.P., Kalafat K.V. Zahyst metalevyh budivel'nyh konstrukcij vid vplyvu korozii j vognju. *Budivnyctvo Ukraїny*. 2007, N 2: 8—12 [in Ukrainian].
6. *Pat. Ukraїny na korysnu model' № 73096*. Vognezahysna farba dlja derevyny. Vahitova L. M., Lapushkin M. P., Drizhd V. L. [in Ukrainian].
7. *Pat. Ukraїny na korysnu model' № 41447*. Vognezahysna farba dlja derevyny. Vahitova L. M., Lapushkin M. P. [in Ukrainian].
8. Vahitova L.N., Taran N.A., Lapushkin M.P. i dr. Tverdogaznyj aminoliz v sisteme polifosfat ammonija—pentaeritrit—amin. *Teoret. i jeksperim. himija*. 2012, 48(3): 163—167 [in Russian].
9. Vahitova L.N. Aktual'nye problemy ognезashhitny drevesiny. *Tehnologii bezopasnosti i protivopozharnoj zashhity*. 2009, N 6(42): 58—60 [in Russian].
10. Vahitova L.N., Kalafat K.V. *Ognезashhita stal'nyh konstrukcij*. Kyiv: Ukrainiskij centr stal'nogo stroitel'stva, 2014 [in Russian].
11. *Reglament (JeS) № 305/2011 Jevropejs'kogo parlamentu i rady vid 9 bereznja 2011 roku, shho vstanovljuje garmo-*



- tivnost' sostavov intumescentnogo tipa. *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie*. 2007, N 1–2: 48–54 [in Russian].
23. Vahitova L.M., Kalafat K.V., Lapushkin M.P. Vognezahysna efektyvnist' intumescentnyh system. Sumisna dija karbonizujuchoi' spoluky ta donora kysloty // *Himichna promyslovist' Ukrainy*. — 2007. — №5. — S. 41–46 [in Ukrainian].
  24. Vahitova L.N., Taran N.A., Drizhd V.L. i dr. Vlihanie struktury amina na ognezashhitnuju jeffektivnost' sistemy polifosfat ammonija-pentajeritrit-amin. *Naukovi praci Donec'kogo nacional'nogo tehničnogo universitetu. Serija Himija i tehnologija*. 2014, N 1(22): 142–149 [in Russian].
  25. Vahitova L.N., Kalafat K.V., Lapushkin M.P., Feshhenko P.A. Armirovanie vspuchennogo sloja ognezashhitnyh pokrytij. *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie*. 2007, N 7–8: 81–86 [in Russian].
  26. Vahitova L.N., Zavertanyj A.A. Zhidkokeramicheskie teploizoljacionnye pokrytija — novoe slovo v jenergo-sberezhenii. *Tehnologii bezopasnosti i protivopozharnoj zashhity*. 2010, N 3(45): 64–66 [in Russian].
  27. Vahitova L.M., Kalafat K.V., Lapushkin M.P., Zhyl'cov M.P. Vognezahysni pokryttja. Shljahy pidvyshhennja efektyvnosti. *Himichna promyslovist' Ukrainy*. 2007, N 5: 11–15 [in Ukrainian].
  28. Vahitova L.M., Feshhenko P.A., Lapushkin M.P., Kalafat K.V. Kompleksnoe reshenie problemy zashhity metallo-konstrukcij ot vozdeystvija korrozii i ognja. *Promyshlennaja okraska*. 2006, N 6: 17–22 [in Russian].
  29. Taran N.A. Vlihanie oksidov i gidroksidov metallov i ih nanorazmernih analogov na ognezashhitnuju jeffektivnost' intumescentnoj polimernoj kompozicii. *Naukovi praci Donec'kogo nacional'nogo tehničnogo universitetu. Serija Himija i tehnologija*. 2013, N 2(21): 102–108 [in Russian].
  30. Vahitova L.M., Taran N.A., Drizhd V.L. y dr. Intumescentni kompozicii'. Vplyv nanospoluk na strukturu koksovogo шарu. *Himichna promyslovist' Ukrainy*. 2013, N 5: 9–15 [in Ukrainian].
  31. Taran N.A. Vlihanie nanokompozita na osnove montmorillonita na termicheskoe razlozhenie i ognezashhitnuju jeffektivnost' intumescentnoj kompozicii. *Naukovi praci Donec'kogo nacional'nogo tehničnogo universitetu. Serija Himija i himichna tehnologija*. 2014, N 2(23): 128–135 [in Russian].
  32. Vahitova L.N., Lapushkin M.P., Rybak V.V. i dr. Organomodificirovannyj montmorillonit. Komponent ognezashhitnyh intumescentnyh sistem. *Himichna promyslovist' Ukraini*. 2014, N 1: 57–62 [in Russian].
  33. *ETAG 18-2 Fire protective products Part 2: Reactive coatings for fire protection of steel elements*. Brussels.: EOTA, 2006.
  34. Vahitova L.M., Lapushkin M.P. Novye materialy v stroitel'stve. Antimikrobnye LKM v Ukraine. *Budivnictvo Ukraini*. 2013, N 3: 8–11 [in Russian].
  35. *Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market*. [Elektronnyj resurs]: Official Journal of the European Communities. Режим доступу: <http://www.reach-compliance.eu/greek/legislation/docs/launchers/biocides/launch-1998-8-EC.html>.
  36. *DSTU EN 1040:2004 Zasoby himichni dezynfikoval'ni i antyseptychni. Osnovna bekterycydna aktyvnist'. Metod vyprovuvannja ta vymogy (stadija 1) (EN 1040:1997, IDT)*. [Elektronnyj resurs]: Perelik chynnyh v Ukraini DSTU ISO po dezinfekcii' ta sterylizacii'. Rezhym dostupu: <http://pharmasvit.com/perelik-chinnix-v-ukra%D1%97ni-dstu-iso-po-dezinfekcii%D1%97-ta-sterili-za-ci%D1%97-58441.html> [in Ukrainian].
  37. *DSTU EN 1275:2004 Zasoby himichni dezynfikoval'ni i antyseptychni. Osnovna fungicydna aktyvnist'. Metod vyprovuvannja ta vymogy (stadija 1) (EN 1275:1997, IDT)*. [Elektronnyj resurs]: Document.UA. Rezhym dostupu // <http://document.ua/zasobi-himichni-dezynfikovalni-i-antiseptichni-osnovna-fung-std7170.html> [in Ukrainian].
  38. Vahitova L.N., Kalafat K.V. Osnovy ognezashhity stal'nyh konstrukcij. *Promislove budivnictvo ta inzhenerni sporudi*. 2015, N 2: 23–27 [in Russian].
  39. Vahitova L.N., Kalafat K.V. Sistemy konstruktivnoj ognezashhity stali. *Promislove budivnictvo ta inzhenerni sporudi*. 2015, N 2: 28–32 [in Russian].
  40. Kalafat K., Bilyk A., Beljaev N., KovalevskaJa. *Raschet ognestojkosti stal'nyh konstrukcij i proektirovanie ognezashhity v sootvetstvii s Evrokodom 3 i nacional'nymi prilozhenijami Ukrainy*. Kyiv: Ukrainskij centr stal'nogo stroitel'stva, 2014 [in Russian].

Л.Н. Вахітова, К.В. Калафат, В.Л. Дрижд, Н.А. Таран

Институт физико-органической химии и углекислоты  
НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Киев

#### ХИМИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ОГНЕЗАЩИТЫ

Рассмотрены современные подходы к созданию огнезащитных покрытий путем модификации интумесцентных систем наноматериалами с изучением механизма химических превращений в условиях воздействия высоких температур. Проведено систематическое исследование взаимодействий компонентов интумесцентной смеси полифосфатного типа, найдены четкие корреляции между направлениями химических процессов и огнезащитными свойствами интумесцентного покрытия. Предложены действенные способы одновременного повышения огнезащитной эффективности и эксплуатационных характеристик интумесцентных покрытий в части срока службы, устойчивости к воздействию факторов окружающей среды и биопоражения. Результаты фундаментальных исследований позволили разработать новые ре-

центры огнезащитных составов, свойства которых были подтверждены испытаниями в соответствии с действующими стандартизированными методиками, и внедрить их в производство.

*Ключевые слова:* интумесцентная система, огнезащитная эффективность, срок службы, наноматериалы, монтмориллонит, биоциды.

*L.M. Vakhitova, K.V. Calafat,  
V.L. Drizhd, N.A. Taran*

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic  
Chemistry and Coal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

#### CHEMICAL SOLUTIONS OF FIRE PROTECTION PROBLEMS

The modern approaches to the creation of fire protective coatings by modifying intumescent systems by nanomaterials with study of the chemical reaction mechanisms under

the high temperatures influence were considered. A systematic study of the interactions of components of polyphosphate type intumescent blend were carried out, a well-defined correlations between the directions of chemical processes and fire retardant properties of intumescent coatings were found. Efficient ways to simultaneous increase of fire-protective efficiency and performance characteristics of intumescent coatings (operatin life, resistance to environmental factors and biocontamination) were proposed.

The results of fundamental research allowed to develop new formulations of flame retardant compositions, whose properties have been confirmed by tests in accordance with existing standardized methods, these results were introduced into production.

*Keywords:* intumescent system, fire-protective efficiency, operation life, nanomaterials, montmorillonite, biocides.

Стаття надійшла до редакції 26.07.15