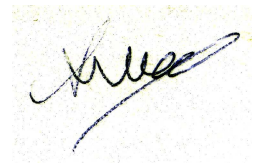


На правах рукописи



ЕВСТИГНЕЕВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ

**ГРАДИЕНТНЫЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ  
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет».

Научный руководитель: **Королев Евгений Валерьевич**,  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Низина Татьяна Анатольевна**, доктор технических наук, профессор, кафедра «Строительные конструкции» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», профессор

**Строганов Виктор Федорович**, доктор химических наук, профессор, кафедра «Химия и инженерная экология в строительстве» ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», заведующий кафедрой

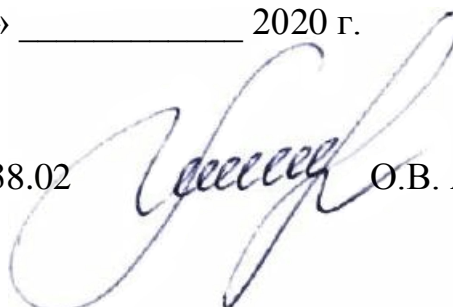
Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Защита состоится «25» мая 2020 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.138.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» по адресу: 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26., студия 9 (открытая сеть).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» [www.mgsu.ru](http://www.mgsu.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.138.02



О.В. Александрова

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Обеспечение безопасности строительных объектов в эксплуатационный период продолжает оставаться актуальной задачей, решение которой требует привлечения различных средств и методов. Эффективным способом сохранения несущей способности металлических конструкций при пожаре является использование огнезащитных вспучивающихся покрытий, которые при воздействии огня создают тепловой барьер, пролонгирующий период достижения критического нагрева металла. Большинство современных огнезащитных вспучивающихся покрытий для стальных конструкций изготавливаются на полимерной основе, часто — на эпоксидной.

Высокая кратность вспучивания покрытия может быть достигнута использованием компонентов, которые приводят к возникновению и росту парогазовых областей и/или возрастанию объема твердых включений при высоких температурах. Вспучивание сопровождается образованием пористого каркаса (пенококсового остатка, пенококса), как правило — углеродного. Несмотря на различия в механизмах увеличения объема большинство исследователей классифицирует все такие компоненты и покрытия на их основе как *интумесцентные*.

В качестве интумесцентных компонентов традиционно используется сочетание полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина. Некоторые из этих веществ характеризуются высокой растворимостью в воде, что отрицательно сказывается на водо- и химической стойкости покрытия, барьерных свойствах и адгезии к стальной подложке и может привести к существенному снижению показателей огнезащитных свойств после длительного периода эксплуатации в нормальных условиях (до пожара).

Реализация комплексной защиты, включающей защиту от коррозии металлической конструкции, требует использования эффективных полифункциональных покрытий, для которых характерен комплекс показателей, в конечном итоге обеспечивающих тепловой барьер при пожаре после длительного периода эксплуатации.

Разработка эффективных полифункциональных огнезащитных вспучивающихся покрытий возможна при условии уменьшения количества водорастворимых интумесцентных компонентов совместно с использованием научно обоснованных технологических решений, направленных на сохранение высокого коэффициента вспучивания и сохранности пенококсового остатка при

огневым воздействием. Решение задачи обеспечения функциональных свойств (высокого коэффициента вспучивания и сохранности пенококса после длительного периода эксплуатации) базируется на теоретических положениях физико-химии поверхностных явлений и заключается в создании термодинамически *устойчивого водонерастворимого слоя*, совместимого с интумесцентными компонентами и матричным материалом покрытия, а также в управлении *градиентом температуры* в процессе термического воздействия посредством введения дисперсных фаз с малой теплопроводностью. Указанное положение составило суть научной гипотезы диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена на базе научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» кафедры строительных материалов и материаловедения НИУ МГСУ при поддержке Минобрнауки России, НИР 7.6250.2017/8.9 «Теоретико-эмпирические модели функциональных композитов на основе первичных наноматериалов».

### **Степень разработанности темы**

В настоящее время имеется обширный отечественный и зарубежный опыт разработки интумесцентных эпоксидных покрытий как на основе классической триады «полифосфат аммония – меламин – пентаэритрит», так и на основе компонентов, нерастворимых в воде, в частности – на основе терморасширяющегося графита. Выявлены закономерности, связывающие термическое сопротивление слоя, огнезащитную эффективность и технологические факторы изготовления. Известны эпоксидные покрытия на основе указанной триады, характеризующиеся высокими показателями огнезащитных свойств (термическое сопротивление слоя – не менее  $0,21 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ , огнезащитная эффективность – не менее 90 мин при начальной толщине слоя 2 мм) непосредственно после нанесения на защищаемую конструкцию. Известны эпоксидные покрытия на основе терморасширяющегося графита, для которых снижение огнезащитных показателей после проведения ускоренных климатических испытаний не превышает 10 %.

Недостатками известных решений в области интумесцентных эпоксидных покрытий на основе триады «полифосфат аммония – меламин – пентаэритрит» являются недостаточная стойкость к воздействиям агрессивных сред и климатических факторов в период нормальной эксплуатации (обусловлено использованием водорастворимых компонентов); основным недостатком известных решений на основе терморасширяющегося графита является подавление вспенивания фосфатной части (приводит к разрушению пенококса).

## **Цель и задачи исследования**

**Целью диссертационной работы** является разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение полифункционального огнезащитного покрытия на эпоксидной матрице, обладающего повышенными показателями стойкости к воздействию природных и техногенных факторов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. На основе анализа информационных ресурсов определить перечень критериев оптимизации, обосновать выбор исходных материалов и технологических методов, направленных на сохранение высокого коэффициента расширения и коэффициента сохранности пенококсового остатка.

2. Установить зависимости влияния управляющих рецептурных и технологических факторов на процессы структурообразования, структуру и свойства наномодифицированного композита для полифункциональных огнезащитных покрытий. Оптимизировать рецептурные факторы, обеспечивающие повышение коэффициента сохранности пенококсового остатка посредством управления тепловыми потоками на стадии коксообразования.

3. С использованием характерных свойств реактопластов разработать метод формирования градиента параметров молекулярной структуры и показателей макроскопических свойств по толщине покрытия, способствующий повышению термического сопротивления и коэффициента сохранности пенококсового остатка. Определить оптимальные технологические режимы тепловой обработки покрытия.

4. Провести оптимизацию рецептуры и режима изготовления покрытия, установить оптимальные сочетания технологических факторов изготовления.

5. Выполнить оценку технико-экономической эффективности и провести апробацию разработанного технологического решения.

## **Научная новизна**

1. Установлено, что обработка поверхности частиц полифосфата аммония раствором триаминопропилтриэтоксисилана приводит образованию продуктов, обеспечивающих повышение показателей водо- и химической стойкости, стойкости к воздействию климатических факторов интумесцентных композиций: на ИК-спектрах практически отсутствуют линии, принадлежащие триаминопропилтриэтоксисилану; на КР-спектрах идентифицирована линия, соответствующая новообразованиям (комбинационный сдвиг при  $1153\text{ см}^{-1}$ , который не возникает в системе «эпоксидный олигомер – отвердитель»). Опти-

мальной концентрацией раствора триаминопропилтриэтоксисилана в изопропиловом спирте является концентрация, соответствующая формированию слоя толщиной 200 нм на поверхности частиц полифосфата аммония, терморасширяющегося графита и алюмосиликатных микросфер.

2. Установлено, что введение полых алюмосиликатных микросфер в количестве 26...31 мас. % обеспечивает высокую сохранность пенококсового остатка, что обусловлено изменением условий распространения тепла в слое огнезащитного покрытия на основе эпоксидных композитов, содержащих терморасширяющийся графит.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Дополнены теоретические представления о структурообразовании эпоксидных композиционных материалов. Показано, что структурообразование в исследованной системе «эпоксидная матрица – терморасширяющийся графит – полифосфат аммония – полые алюмосиликатные микросферы» подчиняется классическим закономерностям, характерным для данного класса композиционных материалов.

2. Выявлен синергетический эффект влияния поверхностной обработки частиц полифосфата аммония раствором триаминопропилтриэтоксисилана, введения полых алюмосиликатных микросфер и формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия на комплекс эксплуатационных свойств огнезащитных покрытий.

3. Предложен метод формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия, состоящий в тепловой обработке покрытия после прохождения точки геля эпоксидного полимера. Режим обработки определяется по результатам численного решения сопряженной задачи конвективного теплообмена. Установлены оптимальные режимы, позволяющие повысить сохранность пенококсового остатка.

4. Разработаны оптимальные составы наномодифицированных полифункциональных интумесцентных композитов и градиентных наномодифицированных полифункциональных огнезащитных покрытий, характеризующихся высокой сохранностью пенококсового остатка со следующими значениями показателей эксплуатационных свойств: термическое сопротивление слоя — более 0,3 К/Вт, адгезия к стали — более 7,5 МПа, коэффициенты бензостойкости, водо- и щелочестойкости после 6 мес. экспозиции — более 0,92, коэффициент кислотостойкости после 6 мес. экспозиции — более 0,7, коэффициент стойкости к воздействию климатических факторов после 6 мес. экспозиции — более 0,94, огнезащитная эффективность — более 70 мин.

## **Методология и методы исследования**

Научную базу работы составляют труды отечественных и зарубежных исследователей по тематике интумесцентных огнезащитных покрытий, полимерных композитов с эпоксидной матрицей, а также по тематике технологии наномодифицирования строительных композитов.

Методологическую основу составляют общие теоретико-эмпирические методы, положения системно-структурного подхода и математической теории эксперимента.

При выполнении исследований использовано современное высокотехнологичное оборудование, методы исследований и испытаний, регламентированные отечественными и зарубежными нормативными документами, а также аналитические и численные методы прикладной математики, в т.ч. – методы прикладной статистики и математической теории эксперимента. Экспериментальные исследования выполнялись с использованием современных физических методов исследования – абсорбционной ИК-спектроскопии, эмиссионной спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской томографии, дилатометрии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Обоснование выбора вида и количества дисперсных фаз на основании результатов исследования композитов, содержащих эпоксидный полимер и терморасширяющийся графит.

2. Результаты исследования влияния основных технологических факторов на свойства наномодифицированных полифункциональных интумесцентных композитов и градиентных наномодифицированных полифункциональных огнезащитных покрытий.

3. Результаты спектральных исследований составов, содержащих триаминапропилтриэтоксисилан и полифосфат аммония.

4. Метод формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия.

5. Оптимальные составы наномодифицированных полифункциональных интумесцентных композитов и градиентных наномодифицированных полифункциональных огнезащитных покрытий.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования, высокой воспроизводимостью результатов экспериментов и соответствием полученных результатов положениям общей теории композиционных материалов.

### **Апробация результатов**

Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и докладывались на следующих международных и всероссийских научно-практических конференциях: на X Международной научно-практической конференции «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени» (Екатеринбург, 2015), Международной конференции по химии, металлургии и материаловедению (Паттая, 2015), Международной конференции по моделированию, идентификации и управлению (Париж, 2015), Интернациональном симпозиуме по механике и материаловедению (Остров Чеджу, 2016), VI Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании (Москва, 2018), на Международной научно-практической конференции «XXXVI Международные чтения памяти А.Д. Сахарова» (Москва, 2018), а также на семинарах научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии».

### **Внедрение результатов**

В цехе российского подразделения компании Pilkington Group Limited (ООО «Пилкингтон Гласс») было выполнено нанесение разработанного покрытия на вертикальный участок металлической конструкции. Конструкция расположена в зоне с концентрацией ионов фтора до 0,1 мкг/л.

Теоретические положения и результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке магистров по направлению 08.04.01 «Строительство», профиль «Строительное материаловедение» в ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет».

### **Личный вклад**

Автором самостоятельно сформулирована цель работы, определены задачи для ее достижения и сформулирована научная гипотеза, выполнен аналитический обзор информационных источников; выполнен комплекс экспериментальных и численных исследований; выявлено синергетическое влияние трех технологических факторов — обработки поверхности полифосфата аммония, формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия и управления тепловыми потоками на стадии термического воздействия посредством введения полых алюмосиликатных микросфер — на комплекс эксплуатационных показателей огнезащитных покрытий; сформулированы выводы по работе.



## **Публикации**

Материалы диссертации достаточно полно изложены в 15 научных публикациях, из которых 2 работы опубликованы в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (Перечень рецензируемых научных изданий), и 5 работ опубликовано в журналах, индексируемых в международных реферативных базах Scopus и Web of Science. Получено 2 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

## **Структура и содержание работы**

Диссертационная работа состоит из введения, шести разделов, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка литературы и четырех приложений. Работа изложена на 206 страницах, содержит 84 рисунка и 43 таблицы. Список литературы включает 194 наименования.

Содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности и областям исследований «Создание материалов для специальных конструкций и сооружений с учетом их специфических требований», «Разработка методов компьютерного проектирования и управления технологией получения различных строительных материалов» паспорта научной специальности 05.23.05 — Строительные материалы и изделия.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** дана общая характеристика работы.

В **первой главе** представлены результаты аналитического обзора отечественных и зарубежных информационных ресурсов — работ в периодических изданиях, научных монографиях, патентной документации — по тематике пассивной огнезащиты.

Использование огнезащитных вспучивающихся покрытий (далее — покрытие, ОВП) является одним из наиболее эффективных методов огнезащиты стальных конструкций. Такие покрытия получают или введением компонентов, которые разлагаются или с выделением газообразных продуктов или с расширением частиц твердой фазы.

Как правило, ОВП, вспучивание которых реализуется за счет выделения газообразных продуктов, изготавливаются на основе «классической триады» «полифосфат аммония – меламина – пентаэритрит». Недостаток этого решения связан с использованием компонентов с высокой растворимостью, что отрицательно сказывается при длительной эксплуатации на свойствах, связанных со

стойкостью покрытия к воздействию природных и техногенных факторов. Преодоление указанного недостатка возможно при использовании терморасширяющегося графита (далее – ТРГ) в качестве интумесцентного компонента. Расширение ТРГ происходит по механизму увеличения размеров частиц твердой фазы и обусловлено термическим разделением графеновых слоев, что сопровождается кажущимся многократным увеличением объема. Результаты анализа патентной документации свидетельствуют, что ТРГ является эффективным интумесцентным компонентом ОВП.

Эффективность огнезащиты определяется двумя факторами: тепловым сопротивлением пенококса и его сохранностью. Несмотря на известные успехи в разработке ОВП с эпоксидной матрицей, введение ТРГ может привести к подавлению вспенивания фосфатной части и разрушению пенококса. Таким образом, задача сохранности пенококса при введении ТРГ остается не решенной полностью и требует новых подходов к решению.

Предварительная поверхностная обработка дисперсных фаз, в конечном итоге приводящая к изменению свойств матрицы вблизи межфазной границы, — один из наиболее эффективных методов повышения показателей свойств полимерных композитов. Толщина слоя с измененными свойствами по порядку величины составляет около 100 нм, поэтому подобные композиты правомерно называть наномодифицированными.

Во **второй главе** приводятся сведения о применяемых материалах и методах исследования.

Для изготовления разрабатываемых композитов в качестве эпоксидного олигомера использована диановая эпоксидная смола DER-331 (аналог ЭД-20 по ГОСТ 10587), отверждаемая аминным комплексом 9210П (ТУ 2433-065-04689375-2003 с Изменением № 1 от 20.04.2006). Массовая доля сшивающего агента составляла 65 % по отношению к массе смолы. В качестве интумесцентных компонентов использованы: ПФА (ТУ 2478-005-75292345) и ТРГ (EG350-8095, JLS Chemical). В качестве функциональной дисперсной фазы, не обладающей интумесцентными свойствами, были использованы полые алюмосиликатные микросферы (ПАМ) со средним диаметром частиц 100 мкм. Помимо прочего, ПАМ вводились для управления реологическими свойствами композиции. Исходя из необходимости обеспечения возможности нанесения слоя толщиной не менее 2 мм на вертикальные поверхности, суммарная объемная доля дисперсных фаз была зафиксирована и составляла 50 %. В качестве модифицирующей добавки использован 3-аминопропилтриэтоксисилан

( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , далее — 3-APTES), традиционно использующийся в качестве промотора адгезии при изготовлении эпоксидных композитов.

В соответствии с положениями системно-структурного подхода исследование разделено на две взаимосвязанные стадии: исследование дисперсно-наполненных интумесцентных композитов и исследование ОВП, изготовленных из разработанных композитов.

При выполнении поисковых исследований использован трехфакторный симплекс-решетчатый план для построения приведенных полиномиальных регрессионных моделей неполного третьего порядка. При выполнении основной части исследований применены двухфакторные центральные композиционные планы, интерпретация производилась с учетом наличия скрытой переменной (объемной доли ПАМ).

В работе исследован процедурный фактор модифицирования композита 3-APTES: 1) объемное модифицирование – введение указанной модифицирующей в матричный материал (концентрация – 1; 2 и 5 % от матричного материала), 2) обработка поверхности ПФА. В последнем случае производилась поверхностная обработка всех трех дисперсных фаз раствором 3-APTES в абсолютном пропаноле-2 и последующая сушка при 25 °С в течение 3 ч. Концентрация и количество раствора выбирались с учетом полной поверхности дисперсных фаз так, чтобы в качестве управляющей переменной выступала расчетная толщина слоя модификатора (100, 200 и 500 нм).

В качестве показателей, характеризующих качество разработанного композита, использованы адгезия к стали, водопоглощение, водостойкость, стойкость к воздействию нефтепродуктов (экспозиция в петролейном эфире), стойкость к воздействию растворов щелочей (5 % NaOH) и кислот (5 % HCl), стойкость к воздействию климатических факторов, коэффициент расширения (определялся по геометрии коксового остатка) и коэффициент сохранности пенококса как массовая доля пенококса в связанном состоянии.

В **третьей главе** приводятся результаты исследования состава, структуры и показателей свойств полифункциональных интумесцентных композитов, в том числе наномодифицированных.

Основной блок исследований предварялся исследованием критического содержания ТРГ. Несмотря на то что свойства, характеризующие пожарную опасность композитов, не подлежали оптимизации, в качестве неинтумесцентной фазы был использован гидроксид алюминия (ГА), традиционно использующийся в качестве антипирена.

По результатам поисковых исследований построены регрессионные модели коэффициента расширения (1) и коэффициента сохранности пенококсового остатка (2):

$$C_E = 32,50x_1 + 5,12x_2 + 1,18x_3 + 23,56x_1x_2 + 20,24x_1x_3 + 2,64x_2x_3 + 151,29x_1x_2x_3, \quad (1)$$

$$C_I = 0,12x_1 + 0,52x_2 + 0,94x_3 - 0,48x_1x_2 - 0,92x_1x_3 - 0,12x_2x_3 - 0,21x_1x_2x_3, \quad (2)$$

где  $x_1, x_2, x_3$  — нормализованные значения объемных содержаний ТРГ, ПФА и гидроксида алюминия соответственно ( $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ ).

Как следует из (1) и (2), увеличение количества ТРГ приводит к закономерному повышению коэффициента расширения. При этом коэффициент сохранности пенококсового остатка существенно уменьшается (первое слагаемое в (2)), что снижает качество теплового барьера. Очевидным является поиск компромисса; было использовано мультипликативное представление целевой функции:

$$Q = \left( \Theta_E^{\gamma_E} \Theta_I^{\gamma_I} \right)^{(\gamma_E + \gamma_I)^{-1}}, \quad (3)$$

где  $\Theta_i(Q_i)$ ,  $i \in \{E, I\}$  — компонентные функции, соответствующие коэффициенту расширения и коэффициенту сохранности пенококсового остатка:

$$\Theta_i(Q_i) = \left( \frac{Q_i - Q_{i,\min}}{Q_{i,\max} - Q_{i,\min}} \right) \text{ при } Q_{i,\min} < Q_i < Q_{i,\max}. \quad (4)$$

Линии равного качества (3), соответствующие  $C_{E,\min} = 5$ ,  $C_{E,\max} = 20$ ,  $C_{I,\min} = 0,3$ ,  $C_{I,\max} = 0,8$ ,  $\gamma_E = \gamma_I = 1$ , представлены на рис. 1.

Максимальное значение  $Q \approx 0,6$  достигается в точке  $v_{f,1} = v_{f,2} = 0,2$ ,  $v_{f,3} = 0,6$ . Малое значение  $Q$  отражает тот факт, что в указанной точке, несмотря на сравнительно высокое значение  $C_E \approx 16$ , сохранность остатка неудовлетворительна:  $C_I \approx 0,54$ . Полученные результаты свидетельствуют как о нецелесообразности использования гидроксида алюминия, так и о необходимости поиска мер, направленных на предотвращение разрушения пенококсового остатка при высоких значениях коэффициента расширения.

Одной из таких мер является введение дисперсных фаз с малой теплопроводностью, изменяющих локальный температурный профиль нагрева при термическом воздействии. В качестве дисперсной фазы, управляющей профилем прогрева, могут быть использованы полые алюмосиликатные микросферы.

Для композитов, содержащих ПАМ, экспериментально-статистические модели для  $C_E$  и  $C_I$  представлены формулами (5) и (6), соответственно:

$$C_E = 13,1 + 2,19x_1 + 0,73x_2 - 0,14x_1x_2 - 0,06x_1^2 + 0,44x_2^2; \quad (5)$$

$$C_I = 0,74 + 0,11x_1 + 0,13x_2 - 0,25x_1x_2 - 0,25x_1^2 + 0,05x_2^2, \quad (6)$$

где  $x_1$  — объемная доля ТРГ;  $x_2$  — объемная доля ПФА (объемная доля ПАМ в композициях равна:  $x_3 = 0,5 - x_1 - x_2$ ).

Анализ (5) и (6) вновь позволяет сделать заключение о том, что основным фактором, влияющим на значение коэффициента расширения (5), является объемная доля ТРГ, повышение которой от 4 до 8 % сопровождается увеличением  $C_E$  на 50 и 30 % для составов, включающих 10 и 20 % ПФА, соответственно. Оптические и рентгено-томографические исследования коксового остатка свидетельствуют, что причиной указанного влияния является высокое значение коэффициента формы нитевидных продуктов расширения частиц ТРГ. Анализ регрессионной модели коэффициента сохранности остатка (6) свидетельствует, что при постоянной объемной доле ПФА скрытая переменная (объемная доля ПАМ) является основным управляющим фактором, позволяющим повысить сохранность. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу выдвинутой гипотезы об эффекте перераспределения тепловых потоков при термическом воздействии.

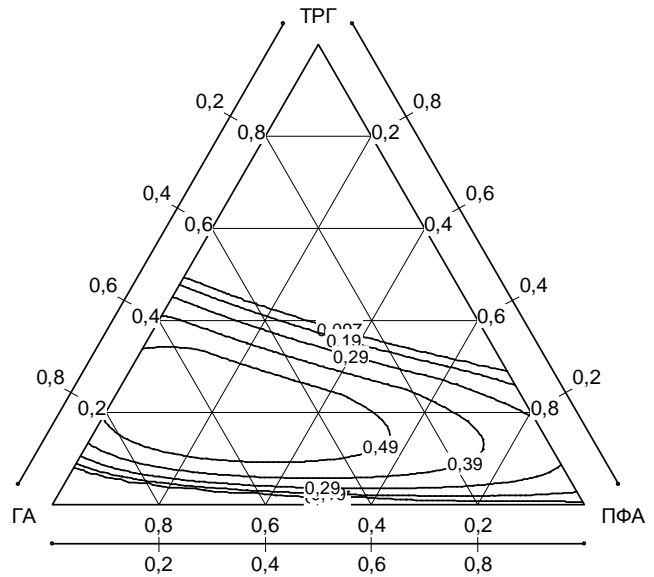


Рис. 1 – Линии равного качества в критериальном пространстве  $C_E, C_I$

Характеристиками, которые с достаточной полнотой позволяют представить огнезащитные свойства композита, являются теплопроводность и термическое сопротивление. Для разрабатываемых композитов регрессионные модели теплопроводности (7) и термического сопротивления пенококсов (8) композитов имеют вид:

$$\lambda = 54,9 - 6,24x_1 - 1,1x_2 - 1,4x_1x_2 - 1,23x_1^2 + 1,14x_2^2, \text{ Вт/(м К)}, \quad (7)$$

$$R_t = 0,231 + 0,066x_1 + 0,017x_2 - 0,0071x_1x_2 - 0,0007x_1^2 + 0,014x_2^2, \text{ К/Вт}, \quad (8)$$

здесь и далее  $x_1$  и  $x_2$  — то же, что и в (5), (6).

Анализ регрессионных моделей (5) и (6) показывает, что теплопроводность пенококсового остатка определяется характеристиками и содержанием интумесцентных фаз. Повышение объемной доли ТРГ приводит к снижению

теплопроводности на величину от 17 до 24 % в зависимости от содержания ПФА; повышение объемной доли ПФА приводит к снижению теплопроводности на величину от 2 до 7 % в зависимости от содержания ТРГ.

Воздействие жидких агрессивных сред, способных к взаимодействию с интумесцентными компонентами, является неблагоприятным фактором, приводящим к снижению огнезащитных свойств после длительного периода эксплуатации. При экспозиции в воде, петролейном эфире, растворах кислот и щелочей были исследованы кинетика изменения массы образцов, асимптотические значения насыщения и значения коэффициента стойкости.

При исследовании кинетики изменения массы выявлено, что за 90 суток экспозиции образцов, содержащих минимальное количество ПФА, в воде и петролейном эфире разрушения материала не происходит (рис. 2). Характер изменения массы при экспозиции указанных составов в этих средах свидетельствует, что для описания кинетики изменения массы допустимо использовать асимптотические модели поглощения. В частности, для зависимостей, представленных на рис. 2, модели имеют вид:

$$W = 2,17 \left( 1 - \exp \left( - \frac{t}{12,4 \cdot \ln 2} \right) \right), \% \quad (9)$$

$$W = 2,76 \left( 1 - \exp \left( - \frac{t}{8,06 \cdot \ln 2} \right) \right), \% \quad (10)$$

Значения параметров, входящих в (9) и (10), свидетельствуют, что скорость насыщения образцов петролейным эфиром на 35 % превышает скорость водопоглощения, что может быть обусловлено термодинамическим сродством петролейного эфира и матричного материала.

Характер изменения массы при экспозиции образцов в растворах оснований и кислот (рис. 3) свидетельствует о разрушении образцов. Потеря массы является наиболее существенной для образцов с высоким содержанием полифосфата аммония. При высоком содержании полифосфата аммония образцы разрушаются менее чем за два месяца экспозиции в растворах кислот.

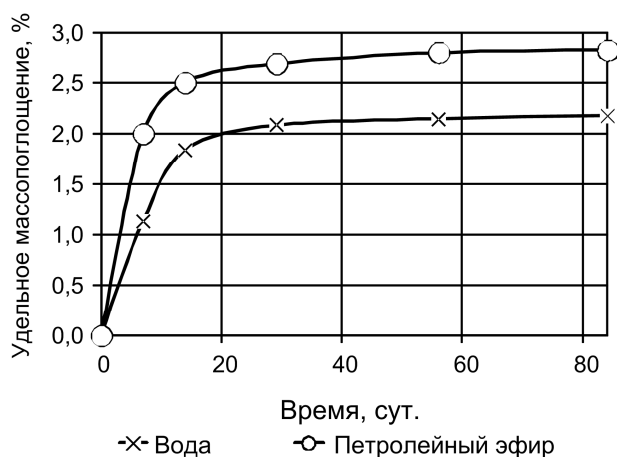


Рис. 2 – Кинетика удельного массопоглощения при экспозиции в воде и петролейном эфире

Таким образом, для повышения кислотостойкости материала необходимы дополнительные меры.

Рациональным приемом, продемонстрировавшим эффективность, является формирование на границе раздела фаз термодинамически устойчивого нерастворимого слоя, совместимого с интумесцентными компонентами и матричным материалом. Для формирования такого слоя в работе был использован 3-APTES. Важнейшим элементом разработки технологии является выбор эффективного способа модифицирования. Сопоставление результатов экспериментальных исследований кислотостойкости как показателя, наиболее ярко характеризующего формирование барьера на границе «ПФА – матрица» (рис. 4), свидетельствует, что эффект поверхностной обработки является наиболее существенным. Формирование на поверхности ПФА слоя 3-APTES предотвращает быстрое разрушение образцов при экспозиции в растворах кислот.

Обработка интумесцентных компонентов раствором 3-APTES оказывает положительное влияние и на стойкость композитов к воздействию климатических факторов. Оптимальным является слой с расчетной толщиной 200 нм.

Использование 3-APTES не оказывает статистически значимого влияния на огнезащитные свойства композита, испытанного непосредственно после изготовления. Поверхностная обработка 3-APTES оказывает влияние на адгезию композита к стали. Регрессионные модели адгезии для немодифицированного и модифицированного (расчетная толщина слоя 3-APTES – 200 нм) композитов имеют вид:

$$R_a = 5,90 + 0,08x_1 - 1,64x_2 - 0,18x_1x_2 - 0,49x_1^2 - 0,26x_2^2, \text{ МПа}; \quad (11)$$

$$R_a = 6,90 - 0,22x_1 - 0,42x_2 + 0,48x_1x_2 - 0,25x_1^2 - 0,19x_2^2, \text{ МПа}. \quad (12)$$

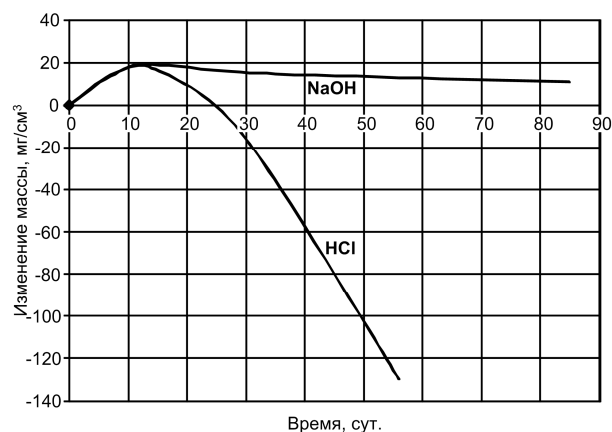


Рис. 3 – Кинетика изменения массы при экспозиции в растворах оснований и кислот

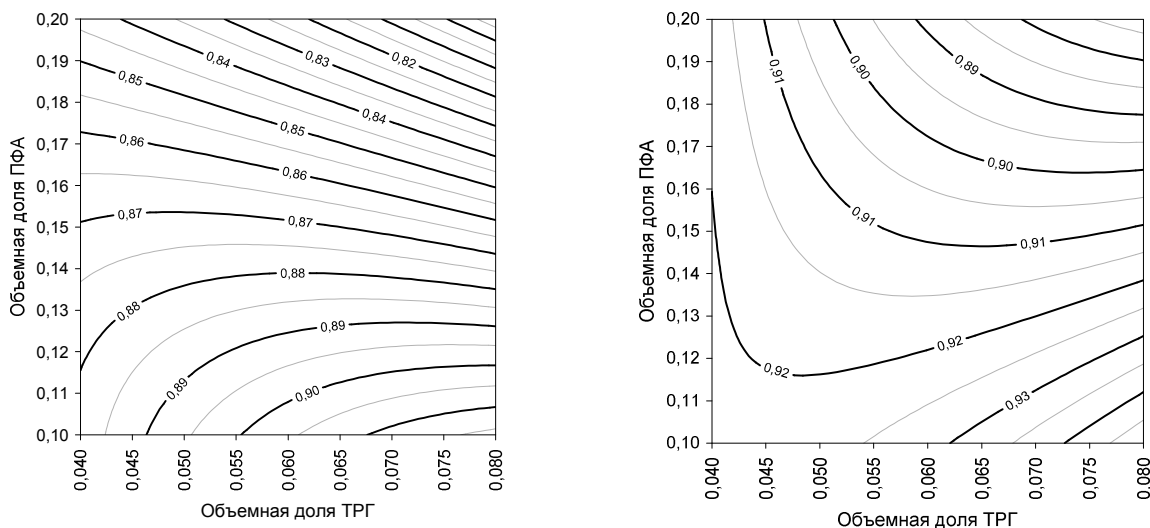


Рис. 4 – Линии равной стойкости композита:

- а) при объемной обработке (2 % 3-АРТЕS от массы вяжущего);
- б) при поверхностной обработке (расчетная толщина слоя 3-АРТЕS на поверхности ПФА — 200 нм)

Анализ (11) показывает, что адгезия к стальной подложке снижается с увеличением содержания полифосфата аммония. Характер разрушения при отрыве свидетельствует, что с увеличением содержания полифосфата аммония адгезионное разрушение меняется на смешанное адгезионно-когезионное. Поверхностная обработка интумесцентных компонентов раствором 3-АРТЕS позволяет повысить адгезию в среднем на 40 %; последнее преимущественно связано с предотвращением разрушения на границе «ПФА – вяжущее».

В настоящей работе для выявления механизма положительного влияния модификатора на показатели стойкости интумесцентных композитов были выполнены спектральные исследования смеси «ПФА – 3-АРТЕS». ИК-спектр представлен на рис. 5.

В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения на частотах 768, 954, 1072, 1167, 1398, 2885, 2930 и 2973  $\text{см}^{-1}$ , связанных с колебательными и вращательными степенями свободы связей Si–O–Si, N–H, H–C–H и O–H молекулы 3-АРТЕS. Это указывает на протекание в системе «ПФА – 3-АРТЕS» реакций, приводящих к разложению 3-АРТЕS. Пик поглощения на частоте 1012  $\text{см}^{-1}$  может быть обусловлен колебаниями связи H–Si–H. На спектрах комбинационного рассеяния обнаруживается выраженная линия (комбинационный сдвиг 1153  $\text{см}^{-1}$ ), соответствующая новообразованиям, которые не возникают в системе «эпоксидный олигомер – отвердитель». Таким образом, при обработке поверхности ПФА раствором 3-АРТЕS происходит разложение 3-АРТЕS, сопровождающееся прививкой продуктов разложения к поверхности ПФА.



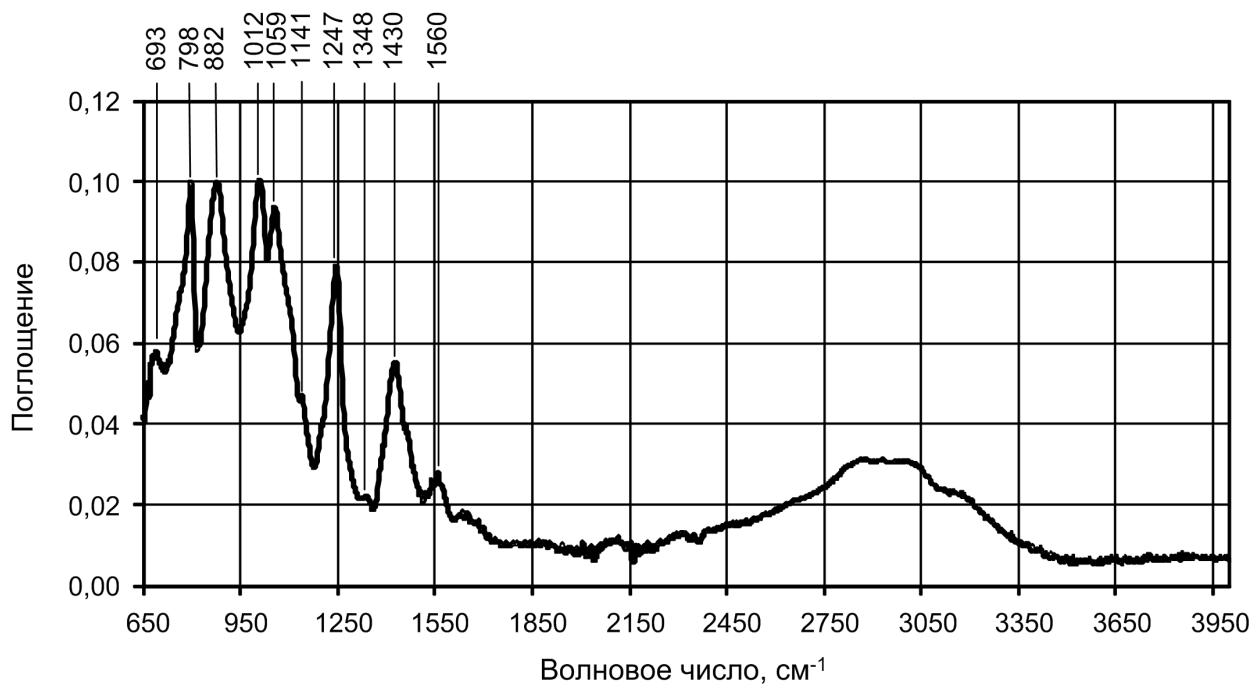


Рис. 5 – ИК-спектр модельной смеси «ПФА – 3-APTES»

Методом введения метрики в пространстве критериев (термическое сопротивление пенококсового остатка, коэффициент сохранности пенококсового остатка, коэффициент стойкости к воздействию растворов оснований, коэффициент стойкости к воздействию растворов кислот, коэффициент стойкости к воздействию климатических факторов и водостойкость) выполнена оптимизация составов интумесцентных композитов. Отобраны 6 составов, оптимальных по предпочтениям термического сопротивления, сохранности пенококсов и стойкости к воздействию природных и антропогенных факторов.

В четвертой главе представлены алгоритм разработки градиентных наномодифицированных полифункциональных интумесцентных покрытий и результаты численного моделирования процесса формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия.

Целью формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия является замедление расширения приповерхностного слоя при огневом воздействии. Формирование градиента осуществляется посредством тепловой обработки покрытия потоком горячего воздуха непосредственно после гелеобразования вяжущего. Для выбора температурного и скоростного режимов обработки был выполнен многоэтапный численный эксперимент. Выявлено, что для покрытия толщиной 2 мм оптимальным может считаться режим со следующими параметрами: расстояние от сопла до поверхности — 0,2 м, скорость движения сопла в латеральной плоскости — 0,07 м/с, расстояние между параллельными линиями обработки — 0,06 м, температура воздуха на

выходе из сопла — 300 °С, скорость воздуха на выходе из сопла — 10 м/с. В соответствии с указанным режимом была выполнена обработка ОВП.

В пятой главе представлены результаты исследования огнезащитной эффективности разработанных ОВП. Для исследования коэффициента сохранности пенококса и огнезащитной эффективности в соответствии с ГОСТ Р 53295-2009 были подготовлены 24 образца и выполнена серия из 12 испытаний.

Выявлено, что ОВП, изготовленные на основе интумесцентных композиций, оптимизированных по показателям термического сопротивления и сохранности пенококса, характеризуются наибольшей огнезащитной эффективностью (рис. 6 и 7).

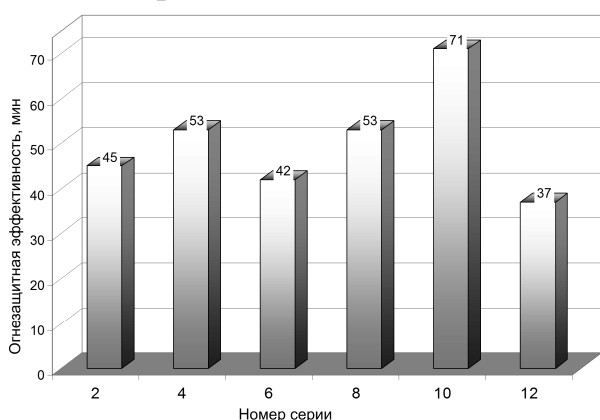


Рис. 6 – Огнезащитная эффективность градиентных ОВП, мин

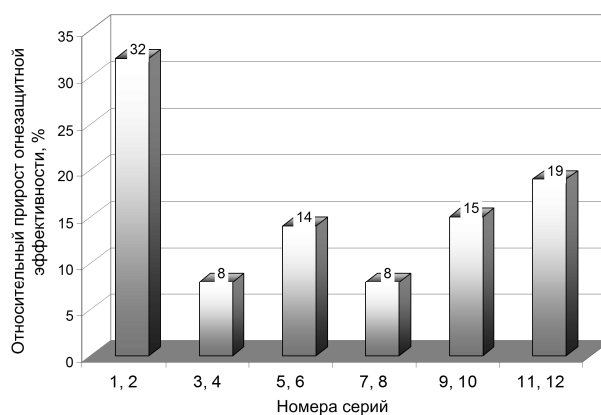


Рис. 7 – Относительный прирост огнезащитной эффективности при формировании градиента температуры стеклования

С использованием методов проверки статистических гипотез выявлено, что формирование градиента температуры стеклования приводит к статистически значимому повышению огнезащитной эффективности (рис. 7).

Выполнен качественный анализ сохранности пенококсового остатка. Установлено, что его сохранность является ключевым фактором обеспечения высокой огнезащитной эффективности ОВП.

Выполнен отбор ОВП оптимальных составов и технологии.

Показано, что достижение требуемого эффекта — комплексной защиты конструкции — возможно лишь при одновременной реализации всех трех воздействий (введение ПАМ, наномодифицирование и формирование градиента), что свидетельствует о наличии синергетического эффекта во влиянии всех трех составляющих технологического решения.

В шестой главе приводятся сведения, касающиеся практического применения разработанных покрытий. Предложена принципиальная технологиче-

ская схема производства полифункционального огнезащитного покрытия. Проведена оценка экономической эффективности применения градиентного модифицированного полифункционального огнезащитного покрытия и рассчитан срок окупаемости проекта. Показано, что срок окупаемости проекта при нормах прибыли 10 % составляет 1,7 года.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны наномодифицированные полифункциональные интумесцентные композиты и градиентные наномодифицированные полифункциональные огнезащитные покрытия, характеризующиеся высокой сохранностью пенококсового остатка со следующими значениями показателей эксплуатационных свойств: термическое сопротивление слоя — более 0,3 К/Вт, адгезия к стали — более 7,5 МПа, коэффициенты бензостойкости, водо- и щелочестойкости после 6 мес. экспозиции — более 0,92, коэффициент кислотостойкости после 6 мес. экспозиции — более 0,7, коэффициент стойкости к воздействию климатических факторов после 6 мес. экспозиции — более 0,94, огнезащитная эффективность — более 70 мин.

2. Выдвинуто и экспериментально подтверждено предположение о том, что введение дисперсных фаз с малой теплопроводностью, изменяющих локальный температурный профиль нагрева при термическом воздействии, положительно влияет на коэффициент сохранности пенококса. Указанное предположение подтверждено на примере полых алюмосиликатных микросфер в дисперсной системе «эпоксидная матрица – терморасширяющийся графит – полифосфат аммония».

3. Показано, что увеличение содержания полифосфата аммония в немодифицированном композите сопровождается существенным снижением стойкости к воздействию природных и техногенных факторов. Выявлено, что для обеспечения оптимальной стойкости рациональна поверхностная модификация – обработка поверхности всех дисперсных фаз интумесцентного композита раствором триаминопропилтриэтоксисилана в изопропиловом спирте. Установлено, что оптимальной является расчетная толщина триаминопропилтриэтоксисилана равная 200 нм. Выявлено, что поверхностная модификация при оптимальной толщине слоя обеспечивает повышение кислотостойкости материала на 24 %. Кроме того, выявлено положительное влияние поверхностной модификации на адгезию к стальной подложке: увеличение адгезионной прочности составляет до 40 %.

4. Показано, что увеличение объемной доли терморасширяющегося графита от 4 до 8 % сопровождается увеличением коэффициента расширения на величину до 50 %, снижению теплопроводности пенококса на величину до 24 %, увеличению термического сопротивления на величину до 100 %.

5. С использованием методов ИК- и КР-спектроскопии установлено, что при обработке поверхности полифосфата аммония триаминопропилтриэтоксисиланом происходит разложение последнего, сопровождающееся прививкой продуктов разложения к поверхности полифосфата аммония.

6. Проведена многокритериальная оптимизация и установлено содержание базовых компонентов, определяющих интумесцентные свойства разрабатываемых композитов и покрытий на их основе: при объемном модифицировании компонентов: терморасширяющийся графит — 7,1...7,6 об.%; полифосфат аммония — 11,1...13,3 об.%; при поверхностном модифицировании компонентов: терморасширяющийся графит — 4,0...7,1 об.%; полифосфат аммония — 10,0...14,4 об.%.

7. Разработан метод формирования градиента параметров молекулярной структуры и показателей макроскопических свойств по толщине покрытия, способствующий повышению термического сопротивления и коэффициента сохранности пенококсового остатка. Сущность метода состоит в тепловой обработке покрытия после прохождения точки геля эпоксидного полимера. Экспериментально подтверждена эффективность технологии формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия.

8. Установлен синергетический эффект воздействия температуры и продолжительности тепловой обработки на температуру стеклования. Этот эффект проявляется в нелинейном характере зависимости температуры стеклования от продолжительности тепловой обработки при различных ее температурах.

Определены оптимальные технологические режимы тепловой обработки покрытия, обеспечивающие достижения целевого градиента температуры стеклования покрытия при заданной его толщине с учетом конфигурации конструкции. Выявлено, что для покрытия толщиной 2 мм оптимальным является режим со следующими параметрами: расстояние от сопла до поверхности 0,2 м, скорость движения сопла в латеральной плоскости 0,07 м/с, расстояние между параллельными линиями обработки 0,06 м, температура воздуха на выходе из сопла 300 °С, скорость воздуха на выходе из сопла 10 м/с; продолжительность обработки 1 м<sup>2</sup> покрытия — 240 ± 2 с.

9. На основе анализа зависимости температур необогреваемой поверхности образцов от продолжительности огневого воздействия установлено, что кратковременное воздействие не приводит к повреждению разработанных покрытий. Покрытие сохраняет защитно-декоративные свойства.

10. На основе сравнительного анализа огнезащитной эффективности и морфологии пенококсового остатка выявлено, что сохранность пенококсов является ключевым фактором обеспечения высокой огнезащитной эффективности. Установлено, что покрытия, изготовленные на основе интумесцентных композитов, оптимизированных по показателям термического сопротивления и сохранности пенококсов, характеризуются наибольшей огнезащитной эффективностью.

11. Выявлен синергетический эффект влияния комплекса рецептурных решений (поверхностной обработки полифосфата аммония раствором триаминапропилтриэтоксисилана и введения полых алюмосиликатных микросфер) и формирования градиента температуры стеклования по толщине покрытия на комплекс эксплуатационных свойств покрытий. Новое технологическое решение обеспечивает повышение огнезащитных свойств покрытий, характеризующихся преимущественно универсальной стойкостью к воздействию природных и техногенных факторов.

12. Предложена принципиальная технологическая схема производства градиентного модифицированного полифункционального огнезащитного покрытия. Проведена оценка экономической эффективности применения градиентного модифицированного полифункционального огнезащитного покрытия и рассчитан срок окупаемости проекта. Показано, что срок окупаемости проекта при нормах прибыли 10 % составляет 1,7 года.

#### **Рекомендации и перспективы дальнейших исследований**

Результаты диссертационного исследования рекомендуется использовать при изготовлении полифункциональных огнезащитных покрытий, обладающих повышенной стойкостью к воздействию природных и техногенных факторов.

Перспективные направления дальнейшей разработки темы:

1. Исследование показателей эксплуатационных свойств композиционных материалов и покрытий аналогичного назначения, изготовленных на основе олигомеров отечественного производства (например, ЭД-22) и сшивающих агентов отечественного производства меньшей стоимости (например, Этал-45М). Результаты позволят снизить стоимость покрытий.

2. Разработка композиционных материалов и покрытий аналогичного назначения, модифицированных введением 2D-нанобъектов. Введение оксида графена, полученного из продуктов термической обработки терморасширяющегося графита, является эффективным способом повышения показателей свойств композиционных материалов на эпоксидном вяжущем.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Публикации в изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий:**

1. Королев Е.В., Смирнов В.А., Евстигнеев А.В. Моделирование и инструментальные средства численного анализа в нанотехнологии материаловедения: обзор // Нанотехнологии в строительстве. — 2014. — № 5. — С. 34–58.

2. Королев Е.В., Смирнов В.А., Евстигнеев А.В. Наноструктура матриц серных строительных композитов: методология, методы, инструментарий // Нанотехнологии в строительстве. — 2014. — № 6. — С. 106–148.

**Статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of Science:**

1. Evstigneev A.V., Smirnov V.A., Gladkikh V.A. Structure of intumescent epoxy composites with expandable graphite // E3S Web of Conferences. — 2019. — Vol. 91. — 07015. DOI: 10.1051/e3sconf/20199107015

2. Evstigneev A.V., Smirnov V.A., Korolev E.V. Design of Nanomodified Intumescent Polymer Matrix Coatings: Theory, Modeling, Experiments // MATEC Web of Conferences. — 2018. — Vol. 251. — 01033. DOI: 10.1051/matecconf/201825101033

3. Smirnov V.A., Evstigneev A.V., Korolev E.V. Experimental Modeling of Transition Layer at Phase Boundary in Composites // Advances in Intelligent Systems Research. — 2015. — Vol. 119. — P. 187–191. DOI: 10.2991/mic-15.2015.42

4. Smirnov V.A., Korolev E.V., Evstigneev A.V. Multiscale material design in construction // MATEC Web of Conferences. — 2017. — Vol. 106. — 03027. DOI: 10.1051/matecconf/201710603027

5. Korolev E.V., Inozemtcev A.S., Evstigneev A.V. Methodology of nanomodified binder examination: Experimental and numerical ab initio studies // Key Engineering Materials. — 2016. — Vol. 683. — P. 589–595. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.589

**Статьи, опубликованные в других изданиях:**

1. Смирнов В.А., Евстигнеев А.В. Эффективность моделирования в строительном материаловедении // Международный научно-исследовательский журнал. — 2016. — № 6. — С. 135–136.

2. Smirnov V.A., Korolev E.V., Evstigneev A.V., Poddaeva O.I. Modeling the Building Materials: Applications of Particle Dynamics // ИОАВ Journal. — 2016. — Vol. 7. — P. 496–503.

3. Евстигнеев А.В., Смирнов В.А. Кинетика массопоглощения композитов на основе терморасширяющегося графита // Вестник современных исследований. — 2018. — № 12. — С. 529–533.

4. Евстигнеев А.В., Смирнов В.А. Стабилизация пенококсового остатка композитов для пассивной огнезащиты: эмпирический подход // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Новая наука: история становления, современное состояние, перспективы развития». Ч. 1. — Стерлитамак: АМИ, 2018. — С. 42–45.

5. Евстигнеев А.В. Формирование градиента свойств как метод повышения качества пассивной огнезащиты // Сборник трудов XI международной научно-практической конференции «Наука в современном обществе: закономерности и тенденции развития». — Уфа: АЭТЕРНА, 2018. — С. 24–27.

6. Евстигнеев А.В. Структура полимерных композитов для пассивной огнезащиты // Сб. трудов Международной НПК «XXXVI Международные чтения памяти И.В. Курчатова». — Москва: ЕФИР, 2018. — С. 11–14.

7. Евстигнеев А.В. Моделирование тепловой обработки функциональных полимерных покрытий строительного назначения // Сб. трудов Международной НПК «Проблемы и перспективы развития науки в России и мире». — Уфа: АЭТЭРНА, 2018. — С. 30–33.

8. Евстигнеев А.В. Композиты для пассивной огнезащиты на основе интеркалированного графита: показатели пенококсового остатка // Сб. трудов Международной НПК «Роль и значение науки и техники для развития современного общества». Ч. 1. — Уфа: ОМЕГА САЙНС, 2018. — С. 70–73.

**Свидетельства о регистрации программ для ЭВМ:**

1. RU 2016663423. Смирнов В.А., Королев Е.В., Евстигнеев А.В. Модуль инициализации корневых файловых систем вычислительных узлов распределенной платформы eScience (приоритет 20.10.2016).

2. RU 2016663421. Смирнов В.А., Королев Е.В., Евстигнеев А.В. Система поддержки интерактивных сессий вычислительных узлов распределенной платформы eScience (приоритет 20.10.2016).