

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2026-367-10>

УДК 691.175:699.81:624.014

ВАХІТОВА ЛЮБОВ

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України

<https://orcid.org/0000-0003-4727-9961>

e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

КАЛАФАТ КОСТЯНТИН

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України

<https://orcid.org/0000-0001-6165-0005>

e-mail: kkalafat@kovlargroup.com

РАМІЛЬ ВАХІТОВ

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка

<https://orcid.org/0000-0002-9657-5743>

e-mail: vahitov89@gmail.com

НАДІЯ ТАРАН

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка

<https://orcid.org/0000-0003-1043-5596>

e-mail: N.A.Taran@nas.gov.ua

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНВІНІЛАЦЕТАТУ ЯК ПОЛІМЕРНА МАТРИЦЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ РЕАКТИВНОГО ТИПУ

Метою роботи є дослідження впливу композитів на основі співполімеру етиленвінілацетату (EVA), монтморилоніту (ММТ), терморозширеного графіту (EG) та їх гібридних поєднань на процеси термодеструкції, формування коксового шару та вогнезахисну ефективність інтумесцентних покриттів реактивного типу складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит. Композити для інтумесцентних систем отримано методом попереднього синтезу двома способами: у водному розчині та у розплаві полімеру EVA. Структуру органо-неорганічних композитів підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу, які ідентифікували формування інтеркальовано-ексфольованих структур з доведеною міжфазною взаємодією. Встановлено, що введення ММТ та EG підвищує термостійкість композитів (зростання температур деструкції на 10–25 °C) та сприяє інтенсифікації процесів коксоутворення. Показано, що при додаванні в інтумесцентну систему EVA-ММТ формує щільний коксовий каркас, тоді як EVA-EG забезпечує ефективне спучення на початкових етапах нагрівання. У присутності гібридного композиту EVA-ММТ-EG в інтумесцентних покриттях реалізується синергетичний ефект ММТ та EG. Вогневі випробування продемонстрували зростання межі вогнестійкості з 42 до 53 хв (на 26 %) для систем EVA-ММТ-EG. Отримані результати підтверджують доцільність використання гібридних нанокompозитів EVA-ММТ-EG як ефективної полімерної складової інтумесцентних вогнезахисних покриттів.

Ключові слова: інтумесцентні покриття; етиленвінілацетат; монтморилоніт; терморозширений графіт; композити; нанокompозити; термодеструкція; коксоутворення; вогнезахисна ефективність.

VAKHITOVA LIUBOV, KALAFAT KOSTYANTYN, VAKHITOV RAMIL, TARAN NADIYA

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

ETHYLENE-VINYL ACETATE - BASED COMPOSITES AS A POLYMER MATRIX FOR INTUMESCENT FIRE-PROTECTIVE COATINGS

The aim of this work is to investigate the effect of organo-inorganic nanocomposites based on ethylene-vinyl acetate (EVA), montmorillonite (MMT), expanded graphite (EG), and their hybrid combinations on thermal degradation behavior, char formation mechanisms, and the fire-protective performance of intumescent coatings based on the ammonium polyphosphate/melamine/pentaerythritol (APP/MEL/PER) system. The nanocomposites were prepared via preliminary synthesis using solution mixing and melt blending techniques, allowing a comparative assessment of structural organization depending on the preparation method. Structural characterization by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction confirmed the formation of intercalated-exfoliated structures with enhanced interfacial interactions between the polymer matrix and nanofillers, particularly pronounced in hybrid systems obtained by solution processing.

It was found that the incorporation of MMT and EG increases the thermal stability of the composites, shifting the onset and main degradation temperatures by 10–25 °C and indicating a modification of degradation pathways. MMT promotes catalytic condensation and carbonization processes, contributing to the formation of a dense and mechanically stable char framework, while expanded graphite enhances the expansion process and facilitates the development of a porous thermally insulating structure. In hybrid EVA-MMT-EG systems, a pronounced synergistic effect is observed, manifested in increased char residue, an extended stability range of the char layer, and improved structural integrity and morphology of the protective barrier.

The results of thermogravimetric analysis, SEM observations, and expansion coefficient measurements are consistent and confirm the formation of a more efficient and stable protective layer. Fire tests of APP/MEL/PER-based intumescent coatings demonstrated an increase in fire resistance from 42 to 53 min (26 %) when hybrid nanocomposites were used as the polymer component. The obtained results indicate the high potential of hybrid organo-inorganic nanocomposites as effective polymer matrices for advanced intumescent fire-protective coatings designed for severe thermal exposure conditions, including hydrocarbon fire scenarios.

Keywords: intumescent coatings; ethylene vinyl acetate; montmorillonite; thermally expanded graphite; composites; nanocomposites; thermal destruction; coke formation; fire protection efficiency.

Стаття надійшла до редакції / Received 05.05.2026

Прийнята до друку / Accepted 17.07.2026

Опубліковано / Published 31.07.2026



This is an Open Access article distributed under the terms of the [Creative Commons CC-BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

© Вахітова Любов, Калафат Костянтин, Вахітов Раміль, Таран Надія

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Забезпечення надійного вогнезахисту будівельних конструкцій є одним із ключових завдань сучасної інженерії безпеки, що безпосередньо пов'язане з підвищенням стійкості матеріалів до термічних навантажень та збереженням їх експлуатаційних властивостей в умовах пожежі. Важливим напрямом у цій сфері є розроблення ефективних інтумесцентних покриттів, здатних формувати стабільний теплоізоляційний бар'єр. При цьому актуальною науковою проблемою залишається керування процесами термодеструкції полімерної матриці та формування коксового шару з заданими структурно-функціональними характеристиками.

Розв'язання цієї проблеми пов'язане з необхідністю встановлення закономірностей впливу складу та структури матеріалів на механізми їх термічної поведінки, а також з пошуком підходів до цілеспрямованого модифікування полімерних систем для підвищення їх вогнезахисної ефективності. Це має важливе практичне значення для створення нових матеріалів із підвищеною термостійкістю, що можуть бути використані у вогнезахисті сталевих конструкцій.

Аналіз досліджень та публікацій

Співполімери етилену з вінілацетатом (EVA) широко використовуються у виробництві, клеїв, герметиків, фарб, в т.ч. й вогнезахисних покриттів завдяки поєднанню гнучкості, адгезійних властивостей та технологічності [1–3]. До недоліків EVA слід віднести його підвищену горючість, що обмежує застосування та зумовлює активний пошук ефективних способів модифікації, зокрема у складі інтумесцентних вогнезахисних систем, які за участю EVA при нагріванні формують теплоізоляційний коксовий шар [1, 4].

Одним із перспективних та продуктивних підходів до підвищення термостійкості співполімеру EVA є використання нанодомішок, які здатні суттєво змінювати механізми та характер термодеструкції, тепло- та масопереносу в полімерній матриці [5]. Серед них особливу увагу привертають монтморилонітові наноглини (MMT) [6, 7] та вуглецеві матеріали типу розширюваного графіту (EG) [8, 9], які позитивно впливають на зменшення горючості полімерної матриці.

Нанокompозити EVA/MMT є ефективними системами з підвищеною термостійкістю, властивості яких визначаються природою наноглини та ступенем її розшарування в полімерній матриці. Завдяки полярності EVA, що зростає зі збільшенням вмісту вінілацетату, забезпечується ефективна взаємодія з гідрофільними та гідрофобними шаруватими силікатами з формуванням інтеркальованих або ексфольованих структур [10]. Саме ексфольована морфологія є найбільш ефективною, оскільки забезпечує максимальну площу міжфазного контакту полімеру та наноматеріалу з додатковим армуванням полімерної матриці [11, 12]. В наукових дослідженнях підкреслюється, що введення MMT в EVA насамперед забезпечує бар'єрний механізм вогнезахисту [13], який визначається формуванням лабіринтної структури за рахунок максимального розшарування наноструктурної домішки.

На відміну від наноглин, EG проявляє принципово інший механізм дії завдяки здатності до значного об'ємного розширення з утворенням термостабільного коксового шару при температурному впливі [13]. Введення EG у EVA призводить до зростання температури початку деградації та суттєвого зниження пікової швидкості тепловиділення, що пов'язано з формуванням ефективного захисного шару, який блокує доступ кисню та вихід летких продуктів [14]. Згідно з дослідженням [15], введення MMT сприяє покращенню міжфазної взаємодії та стабілізації структури композиту, тоді як EG забезпечує формування інтумесцентного шару, проте характеризується менш рівномірним розподілом у полімерній матриці. Комбінування цих компонентів приводить до синергетичного ефекту та істотного підвищення вогнестійкості [15]. В огляд [16] підтверджується, що шаруваті силікати виконують бар'єрну функцію, тоді як графітові матеріали відповідають за формування структури коксу, а їх поєднання забезпечує максимальний ефект завдяки синергії механізмів.

Застосування наноглин та вуглецевих наноматеріалів в рецептурах вогнезахисних покриттів реактивного типу (інтумесцентних покриттів) є відомим фактом [17–19], але аналіз літератури свідчить, що у більшості робіт нанодомішки вводяться безпосередньо у склад інтумесцентних композицій на стадії змішування компонентів [4, 13]. Підхід, що передбачає використання попередньо синтезованих EVA-композитів (EVA/MMT, EVA/EG) як полімерної складової покриттів реактивного типу, не використовується. Відсутні роботи, присвячені застосуванню таких композитів у вигляді функціональної зв'язуючої фази інтумесцентних покриттів.

Формулювання цілей статті

Метою роботи є: дослідження впливу композитів EVA-MMT, EVA-EG та їх гібридних систем EVA-MMT-EG, отриманих шляхом попереднього синтезу, на процеси термодеструкції, формування коксового шару та вогнезахисну ефективність покриттів реактивного типу.

Для досягнення мети поставлено такі завдання:

1. Здійснити ідентифікацію отриманих композитів.
2. Дослідити особливості термодеструкції EVA у складі композитів з MMT та EG.
3. Оцінити вплив MMT та EG на формування коксового шару та механізми вогнезахисту.
4. Визначити вогнезахисну ефективність покриттів реактивного типу з використанням попередньо синтезованих EVA-нанокompозитів як полімерної складової.

Виклад основного матеріалу

В дослідженні використовували дисперсію етиленвінілацетату Vinnapas® EZ 3010 (Wacker, США), твердий полімер етиленвінілацетату CEVA (Phoenix Chemical Industry Limited, Китай), поліфосфат амонію типу

П CF-APP 201 (APP) виробництва Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай, пентаеритрит мікронізований (PE) марки Charmor PM40 (Perstorp Holding AB, Швеція), меламін (MA) від Borealis Agrolinz Melamine GmbH, Австрія, графіт EG-250 (Beijing Great Wall Co., Ltd., Китай), наноглину Optigel WA (BYK-Chemie GmbH, Німеччина)/

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на приладах Specord 75 IR та Bruker Tensor 37FT-IR в області 4000–400 см^{-1} . Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-2, термогравіметричні дослідження здійснювали на приладі «Thermoscan-2».

Синтез нанокомпозитів

Етиленвінілацетат-монтморилоніт (EVA-MMT-I). До 200 г співполімеру етилену при перемішуванні порціями додавали 6 г наноглини Optigel WA. Суміш перемішували на низькооборотній мішалці (200–300 об./хв) протягом 5 год до отримання однорідної рідини, що містить нанокомпозит EVA-MMT-I.

Етиленвінілацетат-графіт (EVA-EG-I). Для синтезу нанокомпозиту EVA-EG-I графіт EG-250, триаліліанурат, дикумільпероксид та тетрагідрофуран при співвідношенні 1:0,01:0,01:1 попередньо змішували на шаровому млині протягом 30 хв. Потім 12 г цієї суміші порціями додавали до 200 г співполімеру етилену з вінілацетатом при перемішуванні. Суміш перемішували на низькооборотній мішалці (200–300 об./хв) протягом 5 год.

Етиленвінілацетат-монтморилоніт-графіт (EVA-MMT-EG-I). Нанокомпозит EVA-MMT-EG-I отримували шляхом перемішування протягом 5 год. суміші 200 г співполімеру EVA, 3 г наноглини Optigel WA та 6 г суміші графіту EG-250 з триаліліануратом і дикумільпероксидом в тетрагідрофурані (1:0,01:0,01:1).

EVA-MMT-II, EVA-EG-II, EVA-MMT-EG-II отримували методом розплаву. 50 г твердого співполімеру етилену з вінілацетатом (CEVA) нагрівали до 120 °C при інтенсивному перемішуванні. Після розплавлення полімеру додавали 1,5 г наноглини Optigel WA чи графіту EG-250. Суміш перемішували при температурі 120–130 °C протягом 1 год. та отримували відповідно композити EVA-MMT-II та EVA-EG-II. Для синтезу EVA-MMT-EG-II в розплав полімеру CEVA додавали певну кількість наноглини Optigel WA та графіту EG-250 при співвідношенні 1:1 за мас. та перемішували при температурі 120–130 °C протягом 1 год. 3 розплавів нанокомпозитів формували плівки товщиною 1-2 мм для подальших досліджень.

Для приготування інтумесцентних композицій (IFR) в лабораторний дисольвер поміщали компоненти інтумесцентної системи: поліфосфат амонію, пентаеритрит, меламін, оксид титану при співвідношенні 3:1:1:0,5 (мас. ч.). Суміш перемішували протягом 30 хв при швидкості обертів фрези 1000-1200 об/хв. До отриманої пасти додавали 1,7 мас. ч. EVA чи розчину відповідного композиту. Суміш перемішували 15 хв при швидкості обертів фрези 400-500 об/хв. Готову інтумесцентну композицію зберігали у герметичній ємності. Для вогневих випробувань у міні печі отриману інтумесцентну композицію додатково модифікували волокном Larinus MS 605 у кількості 2 мас. %.

Коефіцієнт спучення K ($\text{см}^3/\text{г}$) та межу вогнестійкості R (хв) визначали як описано в роботах [4, 13].

Для ідентифікації структури та підтвердження утворення нанокомпозитів на основі EVA з монтморилонітом (MMT), терморозширеним графітом (EG) та їх гібридним поєднанням (MMT+EG) було використано ІЧ-спектроскопію (рис. 1–3, табл. 1).

ІЧ-спектроскопічний аналіз підтверджує утворення композитів EVA з MMT, EG та їх сумішню і дозволяє оцінити рівень міжфазної взаємодії залежно від методу отримання (у розчині чи розплаві). Для співполімеру EVA характерні смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1736 см^{-1} , $\nu(\text{CH}_2)$ при 2923–2853 см^{-1} , $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ при 1462–1372 см^{-1} та $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ у діапазоні 1240–1020 см^{-1} . Наноглина MMT демонструє смуги $-\text{OH}$ (3420 см^{-1}), $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (1635 см^{-1}) і $\nu(\text{Si}-\text{O})$ (1045 см^{-1}).

Для структур EVA-MMT (рис. 1) спостерігаються характерні зміни в області $\nu(\text{Si}-\text{O})$ та $\nu(\text{C}=\text{O})$. Згідно з табл. 1, для систем, отриманих розчинним методом, фіксуються зсуви та розширення смуги $\nu(\text{Si}-\text{O})$ (1101–1020 см^{-1}) і зміна інтенсивності та зсув смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ на відмітку 1721 см^{-1} , що свідчить про міжфазну взаємодію, зокрема утворення водневих зв'язків типу $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{MMT}$ та інтеркаляцію полімеру в міжшаровий простір глини. Для зразків, отриманих у розплаві, ці ефекти значно слабші, а спектри мають переважно адитивний характер.

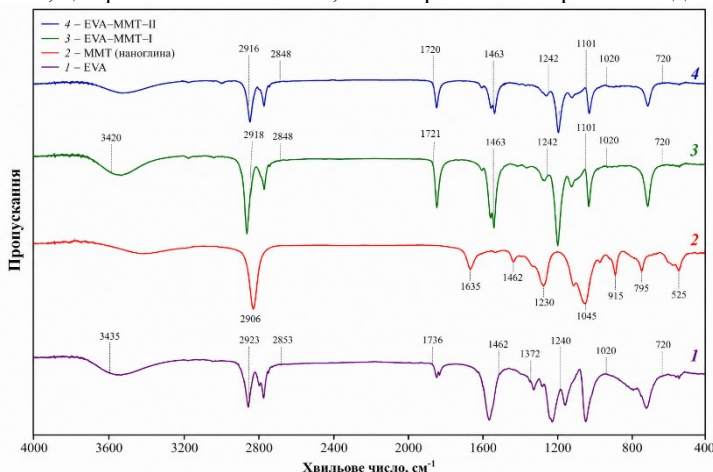


Рис. 1. ІЧ-спектри композитів EVA-MMT, отриманих різними методами: (1) EVA; (2) MMT; (3) EVA-MMT-I (розчин); (4) EVA-MMT-II (розплав)

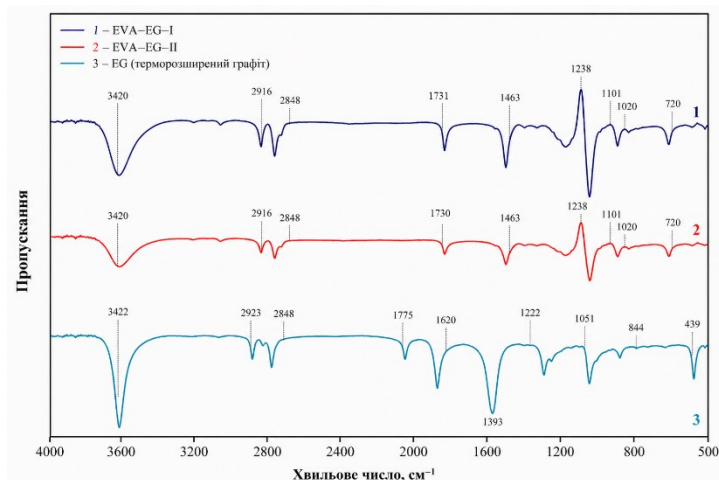


Рис. 2. ІЧ-спектри композитів EVA-EG, отриманих різними методами: (1) EVA-EG-I (розчин); (2) EVA-EG-II (розплав); (3) терморозширений графіт (EG)

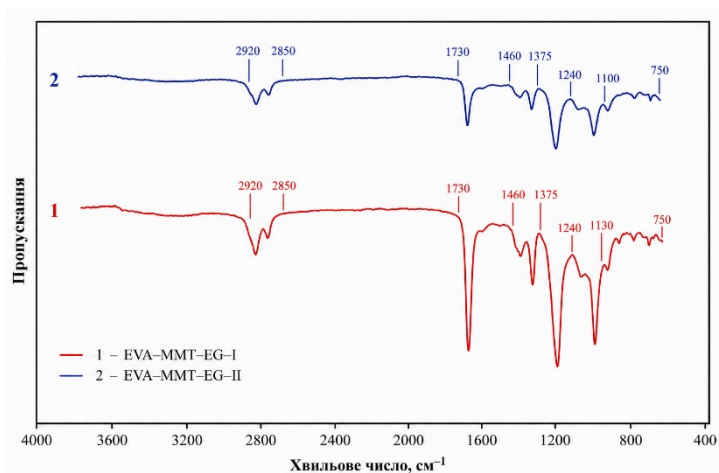


Рис. 3. ІЧ-спектри гібридних композитів EVA-MMT-EG, отриманих різними методами: (1) EVA-MMT-EG-I (розчин); (2) EVA-MMT-EG-II (розплав)

Таблиця 1

Основні ІЧ-смуги та їх інтерпретація*

Хвильове число, cm^{-1}	Віднесення	EVA	MMT	EG	EVA-MMT	EVA-EG	EVA-MMT-EG	Зміни у композитах
~ 3420	$\nu(\text{OH})$	—	+	$\pm$	$\downarrow$	$\pm$	$\downarrow\downarrow$	взаємодія $\text{OH}\cdots\text{C}=\text{O}$
2920	$\nu(\text{CH}_2)$	+	—	—	+	+	+	без змін
2848	$\nu(\text{CH}_2)$	+	—	—	+	+	+	без змін
1736	$\nu(\text{C}=\text{O})$	+	—	—	Δ	Δ	$\Delta\Delta$	міжфазна взаємодія
~ 1620	$\text{C}=\text{C}/\delta(\text{H}_2\text{O})$	—	+	+	+	+	+	перекриття смуг
1463	$\delta(\text{CH}_2)$	+	—	—	+	+	+	слабкі зміни
~ 1390	$\text{C}-\text{O}$	—	$\pm$	+	+	+	+	внесок EG
1230–1240	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	+	—	—	Δ	Δ	$\Delta\Delta$	взаємодія з MMT
1020–1050	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	—	+	—	Δ	—	$\Delta\Delta$	ключова зона взаємодії
~ 720	CH_2	+	—	—	+	+	+	без змін

*Позначення: + наявна; — відсутня; $\pm$ слабка; Δ — зміщення/зміна інтенсивності; $\downarrow\downarrow$ — значне зменшення інтенсивності.

У композитах EVA-EG характер спектрів визначається переважно структурою полімерної матриці. За даними табл. 1, основні смуги EVA зберігаються без істотних зсувів, за виключенням смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$, які зсуваються на 1730 cm^{-1} . Показово, що у зразках, отриманих розчинним методом, спостерігається перерозподіл інтенсивності в області $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, що пов'язано з кращим диспергуванням EG та його більш інтенсивною взаємодією з функціональними групами полімеру.

Найбільш виражені зміни характерні для гібридних композитів EVA-MMT-EG. Для них спостерігається зсув смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ з 1736 до 1730 cm^{-1} , що узгоджується з даними табл. 1 і вказує на послаблення карбонільного зв'язку внаслідок утворення водневих зв'язків між EVA та наноглиною. Одночасно визначаються суттєві зміни

в області $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ($1230-1240 \text{ cm}^{-1}$) та $\nu(\text{Si}-\text{O})$, що є ключовою зоною підтвердження композитної структури. Такі ефекти найбільш виражені для зразків, отриманих змішуванням у розчині ($\Delta\Delta$ у табл. 1), тоді як для систем, отриманих у розплаві, вони значно слабші.

Таким чином, показано, що розчинне змішування забезпечує формування композитів із розвинутою міжфазною взаємодією (водневі зв'язки, більша інтеркаляція), тоді як змішування у розплаві приводить переважно до утворення мікрокомпозитних систем за рахунок зниження розшарування нанодомішок у середовищі розплавленого полімеру. Найбільш виражені ознаки утворення наноструктурних композитів встановлено для гібридних систем EVA-MMT-EG. Слід відмітити, що у межах проведеного дослідження не отримано прямих даних щодо розмірів дисперсної фази у системах EVA-MMT, EVA-EG та EVA-MMT-EG, тому їх доцільно розглядати як композити. Разом з тим, сукупність отриманих результатів не виключає можливості формування нанокомпозитної структури.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) демонструє суттєві зміни структури композитів порівняно з вихідним полімером (табл. 2, рис. 4). Для монтморилоніту характерний базальний рефлекс (001) при 3.9° ($d=2.25 \text{ nm}$), тоді як для терморозширеного графіту спостерігається дифракційний максимум при 3.7° ($d=2.37 \text{ nm}$), що відповідає шаруватій структурі. Співполімер EVA є переважно аморфним і не дає чітких рефлексів у цьому діапазоні.

Для всіх композитів спостерігається зміщення максимумів у бік менших кутів 2θ , що відповідає збільшенню міжшарової відстані з $2.25-2.37 \text{ nm}$ до $3.21-3.64 \text{ nm}$. Для систем EVA-MMT це однозначно свідчить про інтеркаляцію макромолекул EVA у міжшаровий простір глини. При цьому для EVA-MMT-I (розчинне змішування) розширення піку супроводжується зниженням його інтенсивності, що вказує на часткове розшарування та кращу інтеркаляцію. Для EVA-MMT-II спостерігається більше значення d , однак при меншому розширенні піку, що може свідчити про менш однорідну структуру та часткову агломерацію.

Таблиця 2.

Параметри рентгенофазового аналізу EVA та композитів

Зразок	2θ , град	d , нм	Інтенсивність	Характер піку
MMT	$\sim 3,9$	2,25	висока	базальний рефлекс (001)
EG	$\sim 3,7$	2,37	висока	шарувата графітоподібна структура
EVA	—	—	—	аморфна фаза
EVA-MMT-I	$\sim 2,75$	3,21	знижена	зміщений, розширений
EVA-MMT-II	$\sim 2,55$	3,45	знижена	більш розмитий
EVA-EG-I	$\sim 2,53$	3,49	середня	розширений
EVA-EG-II	$\sim 2,62$	3,37	висока	відносно чіткий
EVA-MMT-EG-I	$\sim 2,42$	3,64	низька	сильно розмитий
EVA-MMT-EG-II	$\sim 2,45$	3,60	низька	розмитий

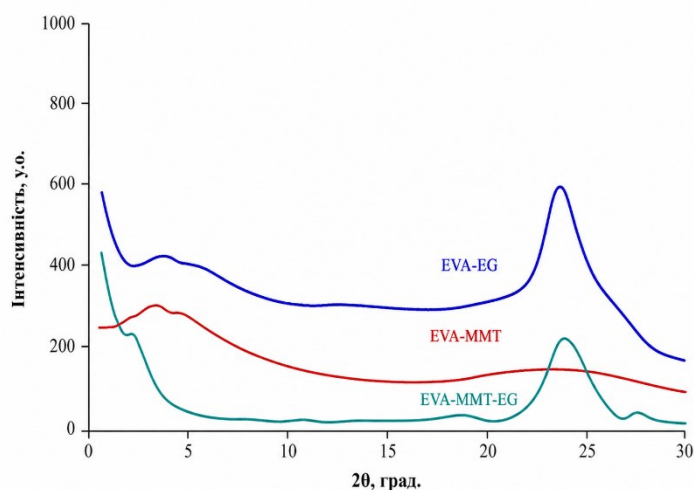


Рис. 4. Рентгенограми композитів EVA-EG, EVA-MMT та EVA-MMT-EG, отриманих у розчині

Композити EVA-EG показують менш виражені зміни, що пов'язано з обмеженою здатністю графітоподібних структур до інтеркаляції полімеру. Збільшення d у цьому випадку відображає переважно розшарування та диспергування агрегатів EG у полімерній матриці, а не класичну інтеркаляцію. Більш чіткі піки для EVA-EG свідчать про збереження частково впорядкованих областей графіту.

Найбільш суттєві структурні зміни характерні для гібридних систем EVA-MMT-EG, де міжшарова відстань досягає $3.60-3.64 \text{ nm}$. Це вказує на синергетичний ефект наповнювачів: присутність EG сприяє розпушенню структури MMT і полегшує проникнення полімеру в міжшаровий простір. Одночасне значне зниження інтенсивності та сильне розширення піків свідчать про зменшення ступеня впорядкованості та формування високодисперсної, частково ексfolьованої структури. Ці ефекти найбільш виражені для систем, отриманих розчинним методом.

Таким чином, поєднання даних РФА та ІЧ-спектроскопії підтверджує, що в системах, отриманих розчинним методом, реалізується інтеркаляційно-ексфольована структура з розвиненими взаємодіями між полімером та нанодомішкою. Для композитів, отриманих у розплаві, характерна менш виражена структурна організація, що відповідає переважно мікрокомпозитному рівню.

Згідно з даними ТГА[20], наведеними у табл. 3, введення нанодомішок (MMT, EG та їх суміші) призводить до зміщення термоокиснювальної деструкції EVA у більш високотемпературну область (де $T_{пр}$ – температура початку термічної деструкції, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$ – температури, при яких втрата маси становить відповідно 20%, 50% та 80%): $T_{пр}$ зростає з 249 до 255–265 °С, а температури $T_{20\%}$ – $T_{80\%}$ підвищуються на 10–25 °С. Це свідчить про зміну механізму деградації полімеру в присутності нанонаповнювачів.

Таблиця 3.

Термогравіметричний аналіз полімеру та нанокомпозитів

№	Сполука	$T_{пр}, ^\circ\text{C}$	$T_{20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{80\%}, ^\circ\text{C}$	% m, 700 °C
1	EVA	249	374	412	475	0,3
2	EVA-MMT-I	255	382	415	501	3,8
3	EVA-MMT-II	261	385	413	504	3,9
4	EVA-EG-I	264	387	417	492	4,1
5	EVA-EG-II	262	385	415	494	3,4
6	EVA-MMT-EG-I	265	391	416	490	4,1
7	EVA-MMT-EG-II	264	394	418	498	4,0

Термодеструкція EVA, як відомо, відбувається у дві стадії: первинне відщеплення оцтової кислоти з утворенням ненасичених структур (300–350 °С) та подальше дегідрування і розщеплення макроланцюгів із виділенням летких вуглеводнів (400–500 °С) [20]. У присутності MMT і EG ці процеси модифікуються за рахунок кількох взаємодоповнюючих механізмів. Зокрема шаруваті наночастинки MMT виступають як активні центри, що здатні стабілізувати радикальні проміжні продукти деградації. Це призводить до зниження швидкості радикальних ланцюгових реакцій (дегідрування, β -розривів) та зміни складу летких продуктів у бік більш конденсованих структур [21]. MMT і EG формують ефективний бар'єрний шар, який ускладнює дифузію кисню в об'єм матеріалу та вихід летких продуктів деструкції. Цей ефект проявляється у зменшенні температур втрат маси (табл. 3), що особливо виражений у гібридних системах EVA-MMT-EG. Крім того, присутність нанонаповнювачів сприяє інтенсифікації процесів коксоутворення. Залишок маси при 700 °С зростає з 0,3% для EVA до 3,4–4,1% для композитів (табл. 3), що вказує на формування більш стабільного карбонізованого шару. MMT каталізує циклізацію і ароматизацію продуктів розкладання, тоді як EG забезпечує структурний каркас для формування щільного коксового залишку [15, 16]. У гібридних композитах EVA-MMT-EG реалізується синергетичний ефект: поєднання каталізуючої дії MMT та структурної функції EG приводить до значного підвищення термостійкості ($T_{пр}$ до 265 °С) і стабільності залишку ($m=4,1\%$).

Коефіцієнт спучення (K , cm^3/g) є ключовою характеристикою ефективності інтумесцентних покриттів, що відображає здатність системи формувати теплоізоляційний коксовий шар під дією температури. Інтумесцентні фарби IFR готували як описано в експериментальній частині дослідження. З даних (рис. 5) походить, що введення нанодомішок суттєво впливає як на температуру початку спучення, так і на стабільність сформованого шару інтумесцентних композицій. Зокрема, для систем на основі EVA встановлено, що додавання EG знижує температуру початку розширення інтумесцентного покриття, тоді як присутність MMT, навпаки, зміщує її у більш високотемпературну область. Гібридні композити EVA-MMT-EG демонструють проміжну поведінку, поєднуючи ранній початок спучення з підвищеною термостійкістю.

Найбільш важливим є збільшення температурного інтервалу стабільності (плато K): для EVA він становить приблизно 280–415 °С, тоді як для EVA-MMT-EG-I довжина плато фіксується у інтервалі 300–610 °С, що свідчить про формування більш термостійкого коксового шару. При цьому максимальні значення K для композитів досягаються при вищих температурах.

Отримані результати узгоджуються з даними ТГА і вказують на те, що наноглина MMT сприяє формуванню більш жорсткого та стабільного коксового каркасу, тоді як розширюваний графіт EG забезпечує інтенсифікацію процесу спучення. Їх поєднання реалізує синергетичний ефект, що приводить до формування розвиненого, термостійкого та ефективного теплоізоляційного шару.

Синергічна дія наноглини та графіту підтверджується вогневими випробуваннями інтумесцентного покриття. В табл. 5 наведені дані вогневих випробувань інтумесцентних фарб складу APP/MA/PE/TiO₂/EVA (композит EVA), які були проведені у міні печі, як детально описано в [4]. За межу вогнестійкості (R , хв) приймали час від початку вогневої дії до настання критичної температури на зворотному боці металевої пластинки (500 °С). Отримані значення R , наведені у табл. 5, підтверджують, що найбільшу вогнестійкість демонструє вогнезахисне інтумесцентне покриття з гібридним композитом EVA-MMT-EG-I.

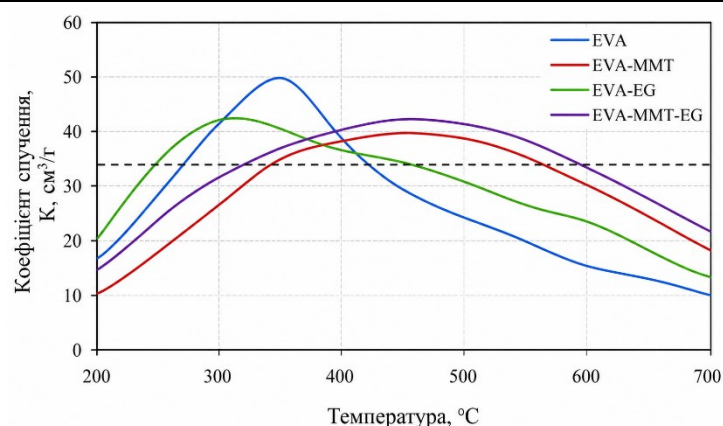


Рис. 5. Залежність коефіцієнта спучення K (cm^2/g) інтумесцентних композицій IFR при варіюванні нанокompозиту від температури T ($^{\circ}\text{C}$)

Таблиця 5.

Значення межі вогнестійкості (R , хв) інтумесцентних композицій IFR з різними композитами EVA

№	Полімерна складова	Товщина покриття, мм	R , хв
1	EVA	1,72	42
2	EVA-MMT-I	1,64	49
3	EVA-EG-I	1,71	46
4	EVA-MMT-EG-I	1,65	53

Результати вогневих випробувань показують, що значення R зростає з 42 хв для вихідного EVA до 46–49 хв для систем EVA-EG та EVA-MMT відповідно, і досягає максимального значення 53 хв з підвищення (в порівнянні з EVA) на 26 % для гібридного нанокompозиту EVA-MMT-EG. Підвищення вогнестійкості узгоджується з даними ТГА та коефіцієнта спучення і зумовлене комплексною дією кількох механізмів. Наноглина (MMT) сприяє формуванню більш щільного та механічно стійкого коксового каркасу, тоді як терморозширений графіт (EG) інтенсифікує процес спучення та утворення теплоізоляційного шару. Їх поєднання забезпечує синергетичний ефект: формується розвинений, багат шаровий коксовий бар'єр, який ефективно обмежує теплоперенос і дифузію кисню до поверхні матеріалу.

Таким чином, сукупність отриманих результатів демонструє, що використання гібридних композитів структури EVA-MMT-EG забезпечує комплексне покращення термостійкості, інтенсифікацію процесів коксоутворення та формування ефективного теплоізоляційного бар'єра. Встановлений синергетичний ефект від поєднання наноглини та терморозширеного графіту дозволяє підвищити вогнезахисну ефективність інтумесцентних покриттів порівняно з індивідуальними компонентами. Це підтверджує доцільність застосування гібридних органо-неорганічних систем як нового підходу до створення високоефективних вогнезахисних матеріалів реактивного типу, орієнтованих на експлуатацію в умовах інтенсивних теплових навантажень, зокрема при сценаріях вуглеводневих пожеж.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

За результатами ІЧ-спектроскопії та РФА підтверджено утворення нанокompозитів EVA/MMT, EVA/EG та їх гібридних систем. Встановлено формування інтеркальовано-ексфольованої структури з розвинутою міжфазною взаємодією, найбільш вираженою для композитів EVA-MMT-EG, отриманих розчинним методом.

Показано, що EVA-MMT у складі інтумесцентної композиції забезпечує формування щільного та механічно стійкого коксового каркасу, тоді як EG інтенсифікує процес раннього спучення з утворенням пористого теплоізоляційного шару. Гібридні композити EVA-MMT-EG реалізують синергетичний ефект, який проявляється у формуванні найбільш стабільного та термостійкого коксового шару та підвищенні вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів. Максимальна межа вогнестійкості досягнута саме для цих систем і перевищує показник немодифікованого EVA на 26 %.

Отримані результати обґрунтовують доцільність використання гібридних органо-неорганічних нанокompозитів EVA-MMT-EG як ефективної полімерної матриці інтумесцентних покриттів, зокрема для умов інтенсивного теплового впливу.

Перспективи подальших досліджень пов'язані з оптимізацією складу та морфології гібридних систем, встановленням кількісних залежностей «структура – властивості – ефективність», а також дослідженням довговічності, адгезійної стабільності та поведінки покриттів в умовах комбінованих (термічних і механічних) навантажень. Особливий інтерес становить розроблення масштабованих технологій отримання таких композитів та їх інтеграція у промислові рецептури вогнезахисних матеріалів.

Література

1. Kang K. H., Kim H. R., Park S., Park J. S., Hwang D., Lee B. M., Choi J. H. Effect of intumescent flame retardants on the properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/high-density polyethylene blends // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2025. Vol. 31. P. 356–366. DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.22175>
2. Kim H., Lee H., Seo S., Jang H., Park J. Mechanical reinforcement of ethylene vinyl acetate (EVA) nanocomposites prepared from masterbatch of cellulose nanofibers wrapped with ethylene vinyl alcohol (EVOH) // *Polymers*. 2026. Vol. 18, No. 2. Article 167. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym18020167>
3. Ahmed J., Mushtaq S. Bridging the future: Unveiling the latest innovations in ethylene vinyl acetate blends and composites through electron beam irradiation—A comprehensive review // *Macromolecular Research*. 2024. Vol. 32. P. 1049–1063. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13233-024-00292-4>
4. Vakhitova L., Kalafat K., Vakhitov R., Drizhd V. Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures // *Heliyon*. 2024. Vol. 10, No. 14. Article e34729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34729>
5. Sessini V., Arrieta M. P., Fernández-Torres A., Raquez J.-M., Dubois P., Kenny J. M., Peponi L. Nanocomposites based on ethylene vinyl acetate reinforced with different types of nanoparticles: Potential applications // *Handbook of polymer nanocomposites for industrial applications* / ed. C. M. Hussain. Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 357–377. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821497-8.00011-3>
6. Ray S. S., Tersur Orasugh J., Temane L. T. Application of polymer-nanoclay in flame retardant systems // *Nanoclays*. Springer Series in Materials Science. Cham: Springer, 2025. Vol. 350. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-85304-3_14
7. Lee J.-H., Ryu H.-J., Rejinold N. S., Choi J. Y., Long Y.-Z., Choi G., Choy J.-H. Nano-enhanced thermo-mechanical properties of ethylene vinyl acetate with intumescent agent and organoclays // *Applied Clay Science*. 2024. Vol. 262. Article 107608. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107608>
8. Xing H., Yu Z., Li J., Liu M., Liu J., Li X., Luo J. Flame-retardant and mechanical performances of crosslinked EVA blend/aluminum trihydrate/expandable graphite composite: The impact of microencapsulation of expandable graphite and its action mechanism // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. Vol. 241. Article 111556. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2025.111556>
9. Dong X., Yang X., Wang S., Wang K., Zhang Y., Liu J., Chang H. Concurrently improving fire safety and processability of ethylene vinyl acetate copolymer by expandable graphite and polyphosphoric acid // *Polymer Composites*. 2023. Vol. 44, No. 10. P. 7017–7029. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.27615>
10. Chaudhary D. S., Prasad R., Gupta R. K., Bhattacharya S. N. Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites // *Thermochimica Acta*. 2005. Vol. 433, No. 1–2. P. 187–195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.031>
11. Guo F., Aryana S., Han Y., Jiao Y. A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites // *Applied Sciences*. 2018. Vol. 8, No. 9. Article 1696. DOI: <https://doi.org/10.3390/app8091696>
12. Rafiee R., Shahzadi R. Mechanical properties of nanoclay and nanoclay reinforced polymers: A review // *Polymer Composites*. 2019. Vol. 40, No. 2. P. 431–445.
13. Vakhitova L., Kalafat K., Vakhitov R., Drizhd V., Taran N., Bessarabov V. Nano-clays as rheology modifiers in intumescent coatings for steel building structures // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2023. Vol. 16. Article 100544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.100544>
14. Mochane M. J., Luyt A. S. The effect of expanded graphite on the thermal stability, latent heat, and flammability properties of EVA/wax phase change blends // *Polymer Engineering & Science*. 2015. Vol. 55. P. 1255–1262. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.24063>
15. Theys L., Mochane M. J. et al. Effect of expandable graphite and montmorillonite on flammability // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2025. Vol. 44. P. 1023–1038. DOI: <https://doi.org/10.1177/08927057251329245>
16. Mustafayeva F., Aliyev V., Hasanov R. Fire-resistant polymer composites with mineral fillers // *RSC Advances*. 2026. Vol. 16. P. 12345–12360. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D5RA09525E>
17. Priyadharshini A., Xavier J. R. Recent innovations in graphene-based nanocomposite coatings for enhanced flame retardancy in industrial applications // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. Vol. 240. Article 111479. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2025.111479>
18. Nazrun T., Hassan M. K., Hasnat M. R., Hossain M. D., Ahmed B., Saha S. A comprehensive review on intumescent coatings: Formulation, manufacturing methods, research development, and issues // *Fire*. 2025. Vol. 8, No. 4. Article 155. DOI: <https://doi.org/10.3390/fire8040155>
19. Hejna A. Expandable graphite as intumescent flame retardant for polyurethane foams: Mini review and application guidelines // *Environmental Chemistry and Safety*. 2025. Vol. 1. Article 9600003. DOI: <https://doi.org/10.26599/ECS.2025.9600003>
20. Vakhitova, L., Bessarabov, V., Taran N., Redko, A., Anishchenko, V., Zagoriy, G., & Popov, A. (2019). Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(6 (97), 13–20. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.154676>

21. Lei, Z., Cao, Y., Xie, F., Ren, H. Study on surface modification and flame retardant properties of ammonium polyphosphate for polypropylene // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 124, № 1. P. 781–788. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.35064>

References

1. Kang K. H., Kim H. R., Park S., Park J. S., Hwang D., Lee B. M., Choi J. H. Effect of intumescent flame retardants on the properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/high-density polyethylene blends // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2025. Vol. 31. P. 356–366. DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.22175>
2. Kim H., Lee H., Seo S., Jang H., Park J. Mechanical reinforcement of ethylene vinyl acetate (EVA) nanocomposites prepared from masterbatch of cellulose nanofibers wrapped with ethylene vinyl alcohol (EVOH) // *Polymers*. 2026. Vol. 18, No. 2. Article 167. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym18020167>
3. Ahmed J., Mushtaq S. Bridging the future: Unveiling the latest innovations in ethylene vinyl acetate blends and composites through electron beam irradiation—A comprehensive review // *Macromolecular Research*. 2024. Vol. 32. P. 1049–1063. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13233-024-00292-4>
4. Vakhitova L., Kalafat K., Vakhitov R., Drizhd V. Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures // *Heliyon*. 2024. Vol. 10, No. 14. Article e34729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34729>
5. Sessini V., Arrieta M. P., Fernández-Torres A., Raquez J.-M., Dubois P., Kenny J. M., Peponi L. Nanocomposites based on ethylene vinyl acetate reinforced with different types of nanoparticles: Potential applications // *Handbook of polymer nanocomposites for industrial applications* / ed. C. M. Hussain. Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 357–377. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821497-8.00011-3>
6. Ray S. S., Tersur Orasugh J., Temane L. T. Application of polymer-nanoclay in flame retardant systems // *Nanoclays*. Springer Series in Materials Science. Cham: Springer, 2025. Vol. 350. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-85304-3_14
7. Lee J.-H., Ryu H.-J., Rejinold N. S., Choi J. Y., Long Y.-Z., Choi G., Choy J.-H. Nano-enhanced thermo-mechanical properties of ethylene vinyl acetate with intumescent agent and organoclays // *Applied Clay Science*. 2024. Vol. 262. Article 107608. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107608>
8. Xing H., Yu Z., Li J., Liu M., Liu J., Li X., Luo J. Flame-retardant and mechanical performances of crosslinked EVA blend/aluminum trihydrate/expandable graphite composite: The impact of microencapsulation of expandable graphite and its action mechanism // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. Vol. 241. Article 111556. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2025.111556>
9. Dong X., Yang X., Wang S., Wang K., Zhang Y., Liu J., Chang H. Concurrently improving fire safety and processability of ethylene vinyl acetate copolymer by expandable graphite and polyphosphoric acid // *Polymer Composites*. 2023. Vol. 44, No. 10. P. 7017–7029. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.27615>
10. Chaudhary D. S., Prasad R., Gupta R. K., Bhattacharya S. N. Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites // *Thermochimica Acta*. 2005. Vol. 433, No. 1–2. P. 187–195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.031>
11. Guo F., Aryana S., Han Y., Jiao Y. A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites // *Applied Sciences*. 2018. Vol. 8, No. 9. Article 1696. DOI: <https://doi.org/10.3390/app8091696>
12. Rafiee R., Shahzadi R. Mechanical properties of nanoclay and nanoclay reinforced polymers: A review // *Polymer Composites*. 2019. Vol. 40, No. 2. P. 431–445.
13. Vakhitova L., Kalafat K., Vakhitov R., Drizhd V., Taran N., Bessarabov V. Nano-clays as rheology modifiers in intumescent coatings for steel building structures // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2023. Vol. 16. Article 100544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.100544>
14. Mochane M. J., Luyt A. S. The effect of expanded graphite on the thermal stability, latent heat, and flammability properties of EVA/wax phase change blends // *Polymer Engineering & Science*. 2015. Vol. 55. P. 1255–1262. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.24063>
15. Theys L., Mochane M. J. et al. Effect of expandable graphite and montmorillonite on flammability // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2025. Vol. 44. P. 1023–1038. DOI: <https://doi.org/10.1177/08927057251329245>
16. Mustafayeva F., Aliyev V., Hasanov R. Fire-resistant polymer composites with mineral fillers // *RSC Advances*. 2026. Vol. 16. P. 12345–12360. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D5RA09525E>
17. Priyadarshini A., Xavier J. R. Recent innovations in graphene-based nanocomposite coatings for enhanced flame retardancy in industrial applications // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. Vol. 240. Article 111479. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2025.111479>
18. Nazrun T., Hassan M. K., Hasnat M. R., Hossain M. D., Ahmed B., Saha S. A comprehensive review on intumescent coatings: Formulation, manufacturing methods, research development, and issues // *Fire*. 2025. Vol. 8, No. 4. Article 155. DOI: <https://doi.org/10.3390/fire8040155>
19. Hejna A. Expandable graphite as intumescent flame retardant for polyurethane foams: Mini review and application guidelines // *Environmental Chemistry and Safety*. 2025. Vol. 1. Article 9600003. DOI: <https://doi.org/10.26599/ECS.2025.9600003>
20. Vakhitova, L., Bessarabov, V., Taran N., Redko, A., Anishchenko, V., Zagoriy, G., & Popov, A. (2019). Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(6 (97)), 13–20. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.154676>
21. Lei, Z., Cao, Y., Xie, F., Ren, H. Study on surface modification and flame retardant properties of ammonium polyphosphate for polypropylene // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 124, № 1. P. 781–788. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.35064>