

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ВСПУЧИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ

к.х.н. А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский, С.Л. Кильчицкая
Смоленский лакокрасочный завод

Важнейшим элементом системы пожарной безопасности зданий и сооружений является огнезащита строительных конструкций. Она должна обеспечивать повышение огнестойкости конструкций до необходимого уровня, снижение их пожарной опасности, предотвращение развития и распространения пламени. Выполнение этих требований снижает вероятность гибели людей и материальные потери от пожаров. Одним из наиболее эффективных и доступных способов придания огнестойкости различным материалам служит окраска их огнезащитными ЛКМ.

Главная цель различных способов огнезащиты строительных конструкций — максимально снизить скорость нагрева защищаемой поверхности, сохранив при этом на определенный период времени их прочностные характеристики. Так, металлические конструкции, быстро нагреваясь при пожаре, уже при 500 °С теряют несущую способность. Наглядной иллюстрацией недостаточной защиты несущих металлоконструкций является трагедия, произошедшая в Нью-Йорке 11 сентября 2001 г.

Для повышения пределов огнестойкости конструкций применяют различные материалы и способы защиты: бетонирование, оштукатуривание специальными составами, использование кирпичной кладки, негорючих листовых теплоизоляционных материалов и др.

В настоящее время среди огнезащитных материалов наиболее перспективны лакокрасочные покрытия вспучивающегося (интумесцентного) типа. Интумесцентная технология защиты изделий от горения является сравнительно новой и заключается во вспучивании и превращении в кокс поверхностного слоя материала, подверженного воздействию пламени. Образующийся при этом вспененный коксовый слой предохраняет в течение определенного времени защищаемую поверхность (или нижележащие слои) от воздействия пламени и высоких температур [1].

Целесообразность использования огнезащитных вспучивающихся покрытий (ОВП) обусловлена прежде всего тем, что они тонкослойны, при нагревании не выделяют токсичных веществ, обладают высокой огнезащитной эффективностью и могут быть нанесены на за-

щищаемую поверхность различными механизированными методами. В обычных условиях эксплуатации эти покрытия похожи по внешнему виду на традиционные лакокрасочные покрытия и выполняют аналогичные защитно-декоративные функции. При воздействии высокой температуры толщина и объем вспучивающегося покрытия увеличиваются в десятки раз за счет образования негорючего и твердого вспененного слоя (кокса) с плотностью $3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ г/см³ и коэффициентом теплопередачи, близким к таковому для воздуха. Слой действует как физический барьер для подвода тепла от пламени к нижележащим слоям покрытия и защищаемой поверхности, уменьшая теплопередачу примерно в 100 раз [2, 3].

ОВП широко применяются для повышения огнестойкости стальных, деревянных, бетонных, кирпичных строительных конструкций, воздуховодов, кабелей, кровли и других изделий [4–7]. Требования к огнезащитным материалам, включая вспучивающиеся покрытия, предназначенные для нанесения на различные поверхности, изложены в следующих Нормах пожарной безопасности (НПБ):

- НПБ 251–98 «Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний»;
- НПБ 236–97 «Огнезащитные составы для стальных конструкций. Метод определения огнезащитной эффективности»;
- НПБ 238–97 «Огнезащитные кабельные покрытия. Общие требования и методы испытаний».

Эффективное вспенивание данного вида покрытий достигается только при обязательном наличии в их составе ряда специальных компонентов, выполняющих определенные функции, а также оптимальном количественном соотношении между ними. Обычно по своим функциям основные компоненты ОВП подразделяют на следующие группы [2, 3, 8, 9]:

- пленкообразователи (например, стирол-акриловые и ПВА-дисперсии, эпоксидные и кремнийорганические смолы);
- карбонизирующиеся соединения — источники углерода (пентаэритрит, дипентаэритрит и др.);
- неорганические кислоты и их производные — фосфорная кислота, полифосфат аммония (ПФА) и др.;
- вспенивающие агенты — газообразователи, порофоры (меламин, мочевины и др.). Кроме того, в состав ОВП входят галогенсодержащие добавки (хлорпарафин и др.), некоторые пигменты и наполнители.

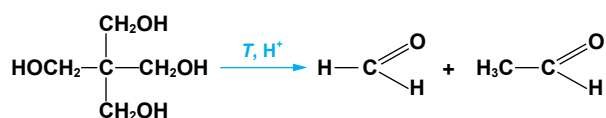
Вспенивание и коксообразование интумесцентных покрытий сопровождается различными физико-химическими процессами, протекающими, как правило, в определенной последовательности по мере нарастания температурного воздействия на композицию. Механизм вспучивания покрытий изучен недостаточно глубоко. Это связано с тем, что основные реакции, приводящие к получению защитного пенококсового слоя, протекают в области высоких температур (до 900 °С), что затрудняет моделирование указанных процессов. Кроме того, ОВП являются многокомпонентными композиционными материалами. Это предопределяет в свою очередь большое количество возможных взаимодействий между компонентами образовавшегося огнезащитного покрытия особенно при высоких температурах. При этом предсказать направление высокотемпературных реакций также достаточно сложно.

По мнению многих специалистов [2, 3, 8], механизм вспучивания огнезащитных покрытий состоит из следующих стадий:

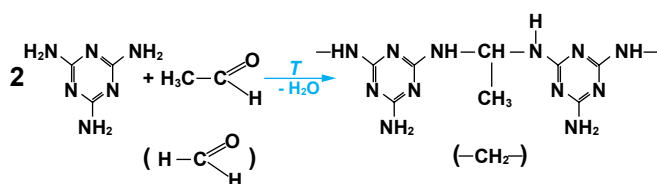
- выделение неорганической кислоты, способной к этерификации карбонизирующихся материалов (полиолов) при 150–215 °С в зависимости от вида производного кислоты;
- этерификация полиола выделившейся кислотой при температуре несколько выше температуры первой стадии. В присутствии аминов реакция ускоряется и завершается при более низкой температуре;
- плавление смеси компонентов вспучивающегося покрытия непосредственно перед или во время этерификации;
- химические превращения образующегося эфира полиола с неорганической кислотой вследствие дегидратации, в результате чего образуются углеродно-неорганические (как правило, углерод- и

фосфорсодержащие) структуры, которые в дальнейшем участвуют в процессах коксования;

- вспенивание карбонизирующейся массы негорючими газами, выделяющимися при разложении вспенивающего агента, а также водяным паром, образующимся в результате дегидратации полиола;
 - желатинизация, а затем отверждение вспененной массы в момент завершения процессов коксования. Эта твердая масса состоит из мелкоячеистой пены, являющейся хорошим теплоизолятором.
- Примером другой трактовки механизма вспучивания покрытий могут быть данные работ [9, 10]. В частности, на основе результатов комплексного термического анализа (ДТА+ТГА) различных смесей компонентов ОВП и ИК-спектроскопии пенококсов авторы высказали предположение, что пентаэритрит (ПЭР) не этерифицируется фосфорной кислотой, а разлагается в условиях повышенной температуры и кислой среды на формальдегид и ацетальдегид:



Образовавшиеся альдегиды участвуют в свою очередь в синтезе альдегидномеламиновой смолы (АМС) — предшественника пенококсового каркаса:



В свою очередь ПФА выполняет функцию регулятора роста АМС, будучи связанным химическими связями с одной стороны с металлической подложкой, а с другой — с меламином.

Огнезащитная эффективность покрытий вспучивающегося типа обусловлена различными факторами [2, 3, 11]:

- эндотермическим отводом тепла, расходуемого на различные фазовые и химические превращения ингредиентов в процессе образования пенококсового слоя. Выделяющиеся при этом газообразные продукты, такие, как аммиак, углекислый газ, азот, пары воды, проходя через нагретые слои формирующегося пенококсового слоя, значительно охлаждают его, отводя тем самым значительную долю энергии;
- термическим сопротивлением образующегося пенококсового слоя, зависящим от его теплопроводности, термостабильности, толщины, строения, жесткости, кинетики и условий его получения;
- способностью отражения (поглощения) падающего теплового потока поверхностью образующегося пенококсового слоя. Вспененный кокс также ограничивает диффузию летучих продуктов деструкции полимера к

пламени и, наоборот, кислорода воздуха к поверхности разлагающегося полимера. Увеличение выхода карбонизированных продуктов и толщины пенослоя уменьшает количество поступающих в зону горения летучих веществ, снижает интенсивность теплового потока к нижележащим слоям покрытия. Увеличение термостойкости кокса приводит к росту температуры его поверхности и способствует повышению затрат на нагрев. Морфология кокса влияет на его теплопроводность, проницаемость, способность к выгоранию и тлению.

Пенококсовый слой должен иметь высокую адгезию к защищаемой поверхности, которая при пожаре нагревается. В этом плане большое практическое значение имеют также противокоррозионные грунтовки, наносимые на подложку перед ее окраской огнезащитным ЛКМ [12, 13].

Огнезащитная эффективность ОВП при нанесении на металл согласно НПБ 236–97 характеризуется временем (в минутах) от начала огневого испытания до достижения образцом стальной конструкции с огнезащитным покрытием критической температуры (500 °С). При этом тепловое воздействие на испытуемый образец осуществляется в стандартном температурном режиме пожара, характеризуемом следующей температурной зависимостью:

$$T = 345 \lg(8t + 1) + T_0,$$

где T — температура, соответствующая времени t , °С;
 T_0 — температура до начала теплового воздействия (принимают равной температуре окружающей среды), °С;

t — время, исчисляемое от начала испытания, мин.

ЛКМ интумесцентного типа делятся на два основных вида: водо- и органоразбавляемые. Водо-разбавляемые материалы не имеют запаха и зачастую более эффективны по огнезащитным свойствам. Лучшие ОВП, полученные на основе водно-дисперсионных (ВД) красок, имеют коэффициент вспучивания 40–50 и при толщине защитного слоя 1–1,5 мм обеспечивают четвертую группу огнезащиты по НПБ 236–97. Однако им присущ очень серьезный недостаток — высокая восприимчивость к воде и влаге воздуха, что обуславливает снижение огнезащитной эффективности из-за потери покрытием водорастворимых специальных компонентов. В свою очередь органоразбавляемые ЛКМ образуют более водостойкие покрытия, могут наноситься на изделия в условиях повышенной влажности, допускают транспортировку и применение в зимнее время.

Образование вспучивающегося слоя с оптимальными защитными свойствами при действии на покрытие высоких температур определяется в значительной степени составом огнезащитной краски, количественным соотношением между компонентами и химическими процессами, протекающими при формировании пенококса. Поэтому знание основных функциональных свойств компонентов и химизма их превращений в кар-

бонизирующиеся продукты является ключевым фактором для целенаправленного повышения эффективности огнезащитных покрытий.

Пигменты и наполнители присутствуют в составе ОВП не только для придания им цвета и укрывистости, но могут выполнять и другие важные функции [8, 14]:

- зародышеобразователей или точек роста пузырей для образующейся в результате интумесценции огнезащитной пены;
 - газообразующих веществ;
 - элементов жесткости каркаса пенококсового слоя.
- По данным [14], пигменты и наполнители с точки зрения их действия как зародышеобразователей вспененной структуры делятся на две группы:
- способствующие образованию ячеистой (вспененной) структуры кокса (диоксид титана, бораты бария и цинка, гидроксид магния);
 - подавляющие образование пены в коксе (гидроксид алюминия, вспучивающийся графит, цеолит, триполифосфат натрия).

Соединения первой группы действуют как активные зародышеобразователи пузырей и обуславливают формирование более регулярной и устойчивой пены по сравнению с пенококсом, полученным из аналогичных композиций без наполнителя (пигмента) — зародышеобразователя. Наиболее эффективными зародышеобразователями пены являются диоксид титана и гидроксид магния.

В свою очередь соединения второй группы угнетают образование пены в коксующемся слое. Например, вспучивающийся графит придает коксу свою структуру, подавляя при этом вспенивание органоразбавляемой массы, а пенококсы, образующийся в присутствии триполифосфата натрия, обладает значительной текучестью.

Свой вклад во вспучивание покрытий вносят неорганические наполнители, которые при повышенных температурах разлагаются с образованием негорючих газообразных продуктов (например, CO_2 , паров воды) и отводят тепло. К таковым относятся гидроксид алюминия, карбонаты кальция, кадмия и цинка, соли борной кислоты.

Такие материалы, как борат цинка, силоксаны, тальк, каолин, стекловолокно и другие, добавляют в составы ОВП для формирования в коксе при повышенных температурах стекловидных и керамических структур, укрепляющих пенококсовый каркас. Например, при температуре до 600 °С полифосфат аммония взаимодействует с тальком с образованием кристаллических продуктов типа $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$, SiP_2O_7 , $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$, а при температуре, близкой к 1000 °С, — с образованием стеклообразных фосфатов магния и кремния.

Диоксид титана при температуре около 600 °С реагирует с ПФА с образованием пирофосфата титана

TiP₂O₇ — огнеупорного материала, который стабилизирует изолирующую пену при высоких температурах, когда большая часть углерода окислилась и выгорела с образованием CO₂. При этом на коксовом слое появляется белый налет [8].

Некоторые пигменты и наполнители могут изменять элементный состав пенококса (повышать или понижать содержание в его составе углерода, фосфора и кислорода) по сравнению с пенококсом на основе аналогичных ненаполненных композиций. К таким соединениям относятся бораты бария и цинка, гидроксиды магния и алюминия, графит (см. таблицу).

При повышенных температурах хлорированный парафин, находящийся в составе вспучивающихся покрытий, разлагается с образованием С=С-связей в углеводородной полимерной цепи. В свою очередь при температуре выше 300 °С меламина конденсируется с получением производных циамеллуровой кислоты, таких, как мелем. Мелем и полиен реагируют между собой в широком температурном диапазоне с образованием конденсированной гетероароматической структуры, которая обладает высокой термостойкостью [8].

Результаты элементного анализа пенококса для ОВП, содержащих различные наполнители [14]*

Наполнитель	Массовая доля элементов, %		
	Р	О	С
Без наполнителя	13,2	37,7	49,1
Диоксид титана	12,3	39,5	44,0
Борат бария	11,7	35,3	52,8
Борат цинка	15,0	38,7	43,7
Гидроксид магния	15,1	35,7	45,4
Гидроксид алюминия	6,7	39,2	50,9
Графит JLS-GR-1002	8,2	32,5	57,9
Графит JLS-GR-803	9,1	34,3	55,8
Цеолит натрия	11,7	37,4	45,4

* Массовое содержание наполнителя (пигмента) в ОВП – 9 %.

Пленкообразователь в составе ЛКМ и в образовавшемся на его основе ОВП выполняет ряд важнейших функций:

- обеспечивает необходимые реологические характеристики огнезащитного ЛКМ, что позволяет легко наносить его на защищаемую поверхность и получать необходимую толщину пленки без стекания.

ООО «ОМИА УРАЛ»

предлагает со складов
в Москве и Санкт-Петербурге

Тел.: +7 (495)786 63 30, (37)
Факс: +7 (495)786 63 35
Моб. тел.: +7 (919) 967 16 35

e-mail: igor.gerasimchuk@omya.com



НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ЛКМ, КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ:

- OMYACARB® – тонкоизмельченный белый мрамор высокой чистоты
- CAROLITH® – измельченный мрамор в виде гранул
- MICRODOL® – тонкоизмельченный порошкообразный белый доломит
- OMYABRITE® – наноструктурированный карбонат кальция
- NAKUENKA® – поверхностно обработанный химически осажденный мел для герметиков и клеев
- OMYATALC® – тонкоизмельченный тальк различных фракций

Burgess Pigment

ICEBERG®, OPTIWHITE®, Burgess № 28 – кальцинированный каолин высокой чистоты и белизны



РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ:

ECODIS®, COADIS® – полнакриловые диспергаторы для водно-дисперсионных ЛКМ
VISCOATEX®, THIXOL®, RHEOTECH®, SOAPUR® – акриловые, ассоциативные акриловые, полиуретановые загустители для водно-дисперсионных ЛКМ



CAB-O-SIL® – пирогенный диоксид кремния
MONARCH®, BLACK PEARLS®, MOGUL, REGAL® – пигментная сажа



СМОЛЫ:

MAPRENAL®, RESIMENE® – меламиноформальдегидные смолы для автомобильных конвейерных лаков и эмалей, пищевых и консервных лаков, покрытий рулонного металла, эмалей горячего отверждения

ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ:

BERMOCOLL®

При этом обеспечивается также и седиментационная устойчивость ЛКМ при хранении;

- является матрицей, связывающей вместе все огнезащитные ингредиенты, в результате чего создается плотный контакт между ними, что обуславливает требуемое поведение покрытий при пожаре;
- обеспечивает адгезию покрытия к защищаемой поверхности и, соответственно, последующее удержание на этой поверхности пенококсового слоя;
- создает необходимую защиту компонентов пеногенного покрытия, многие из которых водорастворимы, от влияния влаги, УФ-излучения, истирания и других возможных воздействий;
- содействует формированию однородной пенококсовой структуры. В этом случае его роль заключается в том, что расплавленный полимер задерживает газы, выделяемые газообразователем, контролируя тем самым процесс вспенивания огнезащитной реакционной массы и ее плавный переход под действием температуры в пенококсовый слой, а также качество этого слоя. Установлено, что для эффективного действия пленкообразователя в составе ОВП наиболее важными являются такие физико-химические свойства полимера, как химический состав, молекулярная масса, температура размягчения, вязкость и др. Так, пленкообразователь не должен преждевременно плавиться и стекать с подложки. Вязкость расплава и другие характеристики полимера должны обеспечивать необходимую диффузию газов через реакционную массу и дальнейшее превращение последней в коксоуголь.

В составе ОВП используют различные типы пленкообразователей. Их выбор, так же как и выбор других компонентов, определяется типом поверхности, условиями эксплуатации изделий и требованиями, предъявляемыми к физико-химическим характеристикам ЛКМ и образуемых ими покрытий [15]. В качестве пленкообразователей в органорастворимых ЛКМ

применяют хлорированный полиэтилен, пентафталевые лаки, поливинилхлоридные, стирол-акриловые сополимеры и др. Для таких пленкообразователей оптимальными растворяющими системами являются смеси растворитель — разбавитель, где в качестве растворителей выступают ароматические углеводороды (толуол, ксилол), бутилацетат, метилэтилкетон и др., а в качестве разбавителей — сольвент, уайт-спирит [13]. Характерные особенности поведения различных видов пленкообразователей во вспучивающихся системах органорастворимого типа рассмотрены в работах [2, 3].

Наиболее широко применяемые пленкообразователи для огнезащитных ВД-ЛКМ — поливинилацетатные, стирол-акриловые, акриловые и другие дисперсии. В данном случае важным условием сохранения основных эксплуатационных свойств ОВП в течение длительного времени является стабильность термопластичности полимера в процессе эксплуатации покрытий. С использованием водных дисперсий изготавливаются вспучивающиеся составы для защиты практически любых поверхностей (металл, древесина, бетон и др.).

Рассмотрим некоторые из последних изобретений в области ОВП. В описаниях к патентам [16–18] показано, что сочетание линейного и сшитого сополимеров одинаковой химической природы в качестве пленкообразователя в составе ОВП делает возможным целенаправленное регулирование и оптимизацию образования пенококсового слоя и улучшает его изолирующие свойства. Сополимеры такого типа, содержащие в своем составе мономерные звенья *n*-метилстирола и 2-этилгексилакрилата, выпускает компания Elioket под торговой маркой Pliolite и Plioway. Они получили признание у производителей органорастворимых огнезащитных красок во всем мире. В рецептуре огнезащитной композиции, приведенной в патентном описании [19], для улучшения эксплуатационных свойств покрытий в качестве пленкообразователя также ис-



пользуется комбинация двух водных акриловых дисперсий.

Авторы патентов [20–23] разработали на основе стирол-акриловой дисперсии Диакам (ТУ 2241-039-07507802–2001) различные огнезащитные ЛКМ, предназначенные для нанесения на деревянные конструкции (композиция «Эврика»), кабельную продукцию (композиция «КЛ-1») и металлические конструкции (композиции «Уникум» и «Джокер»). Основу всех указанных композиций, помимо стирол-акриловой дисперсии, составляют ПЭР, меламин, ПФА, диоксид титана, эфир целлюлозы и глицерин.

Для улучшения основных качественных характеристик огнезащитных ЛКМ и образуемых ими покрытий, а также снижения себестоимости ЛКМ в патентных описаниях [24–25] предложено использовать в составе композиций не дорогостоящий ПФА, а его более дешевые и водостойкие олигомерные производные. Получение этих компонентов с применением ортофосфорной кислоты является самостоятельной стадией технологии изготовления ВД-красок.

Содержание в рецептуре лакокрасочных материалов ПФА и ПЭР при мольном соотношении 1:1 обеспечивает высокую огнезащитную эффективность покрывного материала за счет образования мелкопористого кокса с хорошим изолирующим действием [26].

С учетом того, что серьезную угрозу для жизни людей при пожарах оказывают образующиеся при сгорании различных веществ ядовитые дымы и туманы, авторы патента [27] исключили из состава огнезащитной краски потенциально опасные компоненты, которые при вспучивании могут служить источником ядовитых газообразных выделений. Указанная краска рекомендована для обработки древесины внутри помещений.

Согласно данным патентного описания [28], для получения краски, которая может применяться для огнезащиты самых разнообразных изделий и конструкций, вначале готовят полуфабрикат из сухих компонентов, входящих в состав ЛКМ. Затем совмещают полученный полуфабрикат с наиболее пригодным пленкообразователем органо- или водоразбавляемого типа.

Таким образом, анализ рассмотренной научной и патентной литературы свидетельствует о том, что ОВП получили самое широкое распространение в строительной индустрии для повышения огнестойкости зданий и сооружений благодаря высокой эффективности защиты от пламени, снижения угрозы распространения пожара и экономической целесообразности их практического использования по сравнению с другими огнезащитными материалами. Главным направлением дальнейшего развития ОВП должно стать детальное изучение механизма их действия и повышение на этой основе огнезащитной эффективности покрытий и их долговечности без потери защитных свойств.



Специалисты Смоленского ЛКЗ также проводят работы по созданию, исследованию и испытанию ЛКМ, образующих ОВП. Некоторые наиболее интересные результаты этих работ будут представлены нами в отдельной публикации.

Литература

1. **Camino G., Lomakin S.** Fire retardant materials/ Ed. by Horrocks A. and Price D. Cambridge: CRC Press and Woodhead Publishing Ltd. 2001. P. 318–336.
2. **Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин Ю.В.** Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989. 184 с.
3. **Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Алескеров М.М.** ЛКМ. 1992. № 6. С. 45–51.
4. **Войтович В.А.** Пром. окраска. 2004. № 3. С. 2–6.
5. **Futterer T., Nagerl H-D., Tortosa E. et al.** Там же. С. 9–11.
6. **Родыгин М.Ю., Калафат К.В., Назаркевич В.В. и др.** Пром. окраска. 2004. № 5. С. 30–35.
7. **Вахитова Л.Н., Феценко П.А., Лапушкин М.Л. и др.** Пром. окраска. 2006. № 6. С. 7–12.
8. **Фрим А., Жуков Р.** ЛКМ. 2010. № 10. С. 41–47.
9. **Зыбина О.А., Варламов А.В., Чернова Н.С. и др.** ЖПХ. 2009. Т. 82, вып. 9. С. 1445–1449.
10. **Чернова Н.С.** Автореф. канд. дисс. СПб., 2010. 22 с.
11. **Натейкина Л.И., Горнак А.В.** Пожарная безопасность в строительстве. 2010. № 4. С. 32–34.
12. **Зыбина О.А., Яцукович А.Г., Костовская Е.Н. и др.** Хим. пром-сть. 2003. Т. 80, № 9. С. 38–39.
13. **Крашенинникова М.В.** ЛКМ. 2006. № 12. С. 14–16.
14. **Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И.** Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18, № 7. С. 51–58.
15. **Дмитриева Ю.Н.** ЛКМ. 2006. № 12. С. 16–19.
16. Пат. 2302440 RU.
17. Пат. 7105605 US.
18. Пат. 7288588 US.
19. Пат. 2225423 RU.
20. Пат. 2249575 RU.
21. Пат. 2249576 RU.
22. Пат. 2249577 RU.
23. Пат. 2249578 RU.
24. Пат. 2219208 RU.
25. Пат. 2313549 RU.
26. Пат. 2312876 RU.
27. Пат. 2174527 RU.
28. Пат. 2224775 RU.