

СВОЙСТВА ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

К.Х.Н. А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский, С.Л. Кильчицкая,
Смоленский лакокрасочный завод

В настоящее время огнезащитные вспучивающиеся покрытия интумесцентного типа являются наиболее широко применяемыми огнезащитными средствами различных материалов, изделий и объектов, включая несущие конструкции зданий и сооружений. Эффективность огнезащиты данными ЛКМ определяется прежде всего их составом и соотношением компонентов [1–4].

Огнезащитные вспучивающиеся покрытия (ОВП) широко распространены в строительной индустрии благодаря высоким огнезащитным свойствам, минимальному расходу, отсутствию выделения токсичных веществ при горении, технологичности при изготовлении и нанесении на окрашиваемую поверхность, легкости восстановления защитного слоя после повреждения и др.

Ранее [5] нами были обобщены основные представления, существующие в настоящее время об ОВП, в том числе их составе, отличительных особенностях, основных свойствах и механизме действия, а также функциональных особенностях компонентов покрытий и областях применения.

В настоящей публикации продолжено рассмотрение свойств ОВП в зависимости от их качественного и количественного состава.

В обычных условиях эксплуатации ОВП должны обладать адгезией к защищаемой поверхности, хорошими физико-механическими свойствами (прочность при ударе, эластичность), необходимой кроющей способностью, декоративным внешним видом, стойкостью к загрязнению. Кроме того, они не должны вызывать коррозию металла.

С этим негативным фактором связаны проблемы, возникающие при эксплуатации некоторых огнезащитных силикатных составов [6]. В то же время сами пеногенные составы должны обладать высокой стойкостью к действию агрессивной производственной атмосферы и повышенной влажности. В противном случае под их воздействием на металлической поверхности, находящейся под защитным покрытием, возни-

кают и развиваются очаги коррозии. При этом снижается адгезионная прочность, происходит отслоение и растрескивание покрытий, что приводит к снижению длительности огнезащиты. В [6] отмечается, что наиболее существенное значение для эксплуатации покрытия в условиях повышенной влажности имеет прежде всего его водопоглощение. Поэтому практически все производители вспучивающихся составов рекомендуют дополнительно наносить на ОВП атмосферостойкие лаки или эмали, повышающие устойчивость покрытий к действию влаги и агрессивной атмосферы.

В этой связи Кравцовым и др. были разработаны два универсальных вспучивающихся покрытия, которые обеспечивают хорошие огнезащитные свойства и эффективную антикоррозионную защиту металлических поверхностей [7–10]. Так, в одном варианте предложено вводить в состав ОВП цинковый порошок, который, по мнению авторов, помимо традиционного антикоррозионного действия в составе покрытий [11], принимает участие в структурировании пенококса за счет образования шивок между полимерно-олигомерными фрагментами карбонизата. Во втором случае для повышения антикоррозионных свойств покрытия используют смесь фосфата и хромата гуанидина. На основании данных разработок предложена технология нанесения пеногенных покрытий на поверхность стали, исключающая применение грунтовочного слоя и покрывного атмосферостойкого лака.

Специальными компонентами, которые чаще всего используют в рецептурах ОВП и обуславливают интумесцентное действие последних, являются пентаэритрит (ПЭР), полифосфат аммония (ПФА) и меламин (МЛ). Механизм вспучивания покрытий с участием этих соединений рассмотрен нами ранее [5]. Очевидно, что количественное соотношение между отмеченными ингредиентами в огнезащитной композиции будет определять в первую очередь направление и глубину протекания процессов пено- и коксообразования, а также эффективность огнезащитного действия покрытия в целом. В табл. 1 представлены литературные данные о количественном содержании специальных компонентов в различных огнезащитных составах. Однако из приведенного материала очень трудно понять,

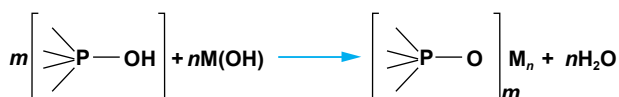
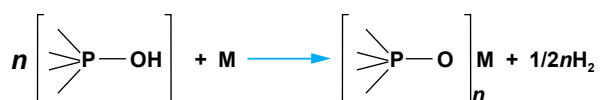
Компоненты интумесцентных систем на основе фосфорной кислоты

Химическое название	Производитель	Торговая марка
Полифосфат аммония	Albright & Wilson	Amgard MC, TR, CL
	Great Lakes	FRCROS 480, 481, 484, 485
	Hoechst Celanese	Hostaflam AP 422, 462
	Solutia, Inc.	Phos-Chek P/30, P/40
	Clariant	Exolit AP 422, 462
Моноаммонийфосфат	Rhone-Poulenc	–
Диаммонийфосфат	Rhone-Poulenc	–
	Great Lakes	Ultra Carb
Фосфат меламина	AkzoNobel	Fyrol MP
	Albright & Wilson	Amgard NH/ND
	Great Lakes	FRCROS 490
	Miljac	–
Пирофосфат меламина	AkzoNobel	Fyrol MPP
	Great Lakes	FRCROS 491
	Miljac	–
	StanChem	MPP
Фосфорсодержащий полиол	Albright & Wilson	Vircol 82
	Hoechst Celanese	Hostaflam OP 514, 515, 550
Сложные эфиры фосфоновой кислоты	AkzoNobel	Fyrol DMMP, HMP
Ди-(полиоксизетилен)гидрометилфосфонат	AkzoNobel	Victastab HMP

- ↗ не содержащие в своем составе кристаллизационную или сорбированную воду;
- ↗ не разлагающиеся при температуре с выделением газообразных продуктов (например, CO₂);
- ↗ не образующие между собой или с присутствующими в составе веществами синергетические смеси.

Среди исследованных веществ к таковым относятся прежде всего оксиды цинка, магния, алюминия, а также фосфат цинка. Они являются в композициях балластом и не улучшают их огнезащитное действие. Основной причиной отсутствия положительного эффекта от перечисленных неорганических антипиренов является существенное снижение коэффициента вспучивания покрытия при их наличии в составе [18].

Показано [17], что фактором, обуславливающим адгезию пенококса к поверхности металла, является взаимодействие свободных кислотных групп фосфорной кислоты, которая становится частью полимерной структуры вспененного слоя, с металлом или гидратированной оксидной пленкой на его поверхности с образованием солевых связей железо–кислота:



При этом фосфорная кислота участвует в процессах структурирования защитного слоя как при образовании исходного покрытия, так и формировании пенококса. Являясь многофункциональным агентом, она способствует «сшивке» пространственных структур, образующихся при синтезе высокомолекулярных продуктов в результате горения.

В этой связи следует отметить запатентованный состав [19]. Согласно приведенному патентному описанию, повышенная адгезия ОВП к загрунтованной металлической поверхности, а также хорошие огнезащитные свойства композиции достигаются при использовании в составе классической интумесцентной системы (ПЭР + МЛ + неорганическая кислота) сульфата аммония вместо ПФА.

Введение в огнезащитный состав расширенного графита марки РГ-М (ТУ 5728-006-115907317–99) в количестве 5,0–15,0 % (по массе) увеличивает температурный интервал вспучивания ОВП на основе водо- или органорастворимого пленкообразователя с 250–300 до 250–700 °C [20]. Ниже приведены и другие приемы целенаправленного расширения температурного интервала, при котором происходит формирование пенококса и оптимизация его огнезащитных свойств [15, 21]:

- ↗ использование в качестве пленкообразователя в составе ОВП различных смесей линейного и сшитого сополимеров одинаковой химической природы (продукты сополимеризации п-метилстирола и 2-этилгексилакрилата);

➔ применение в роли карбонизирующего агента вместо ПЭР ($T_{пл.} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$) дипентаэритрита (ДПЭР) с $T_{пл.} = 222\text{ }^{\circ}\text{C}$ или смеси ПЭР и ДПЭР в определенном соотношении.

Авторами также проведены исследования свойств ОВП в зависимости от их состава. В качестве изучаемых огнезащитных композиций использовали рецептуры на основе органорастворимого полимера, ПФА, ПЭР, МЛ, хлорпарафина (ХП), пигментов и наполнителей. Композиции изготавливали в диссольтвере путем добавления в аппарат компонентов в определенной последовательности и постановки краски на тип. Исследовали свойства исходного ЛКМ, получаемого покрытия, а также образующегося пенококка. Предел огнестойкости интумесцентных составов для металла определяли следующим образом. Изготовленную краску наносили на предварительно загрунтованные металлические пластины размером 140×100 мм и толщиной 2; 3 или 5 мм с термопарами, закрепленными на обратной стороне. Толщина покрытия составляла $(1,0 \pm 0,1)$; $(1,5 \pm 0,1)$ или $(2,0 \pm 0,1)$ мм. После полного высыхания в естественных условиях в течение 30 сут пластину с покрытием испытывали в специальной мини-печи для огневых испытаний по ГОСТ Р 53295–2009, где поддерживались температурные условия стандартного пожара. За предел огнестойкости покрытия принимали время (t , мин) достижения значения критической температуры ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) на обратной стороне металлической пластины. Кроме того, для изучения внешнего вида и качества образующегося пенококсового слоя во времени образцы ОВП выдерживали в мини-печи в течение заданного времени. Коэффициент вспучивания покрытий определяли по ГОСТ Р 12.3.047–98.

Проиллюстрируем некоторые наиболее интересные результаты по влиянию состава ОВП на их свойства. На рис. 1 представлены данные огневых испытаний в мини-печи вспучивающихся покрытий одинакового состава и толщины, но полученных из исходных красок, в которых в качестве растворителя используется в одном случае смесь ксилола и уайт-спирита в массовом соотношении 40/60, а во втором — только ксилол.

Очевидно, что состав растворителя в значительной степени обуславливает качество формируемых покрытий. В частности, их структура определяется прежде всего надмолекулярной структурой полимера, образовавшейся при его растворении в органическом растворителе. Она переходит и в сформированное на подложке покрытие [22]. Это в свою очередь сказывается впоследствии на огнезащитных свойствах образующихся ОВП. Значительное влияние растворителей на огнезащитные свойства пеногенных составов отмечено в [23].

В идентичных условиях влияние ХП, особенно при различном содержании в его составе связанного хлора, на огнезащитные свойства ОВП неоднозначно (рис. 2). Это связано с тем, что ХП во вспучивающем-

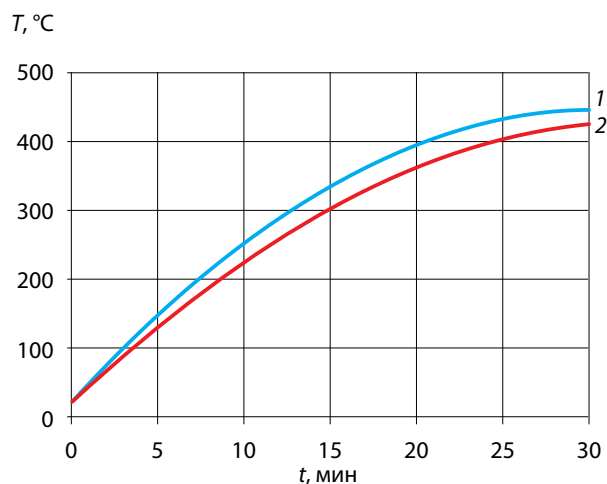


Рис. 1. Изменение температуры пластин с ОВП в мини-печи при огневом воздействии в течение 30 мин. Покрытия получены из красок, содержащих в качестве растворителя: смесь ксилола и уайт-спирита в массовом соотношении 40/60 (кр. 1), ксилол (кр. 2)

ся покрытия выполняет различные функции. В исходной композиции он служит прежде всего пластификатором, влияющим на весь комплекс эксплуатационных характеристик (температура стеклования, физико-механические, диэлектрические и другие свойства покрытия) [24, 25]. При воздействии на ОВП пламени ХП проявляет свойства антипирена, подавляя горение материала [26–28]. В частности, он разлагается с отщеплением хлористого водорода и образованием $\text{C}=\text{C}$ -связей в углеводородном скелете. Считается [15], что под влиянием возрастающей температуры полученный полиен вступает в реакцию с производным меламина — мелемом с образованием конденсированной гетероароматической структуры, которая

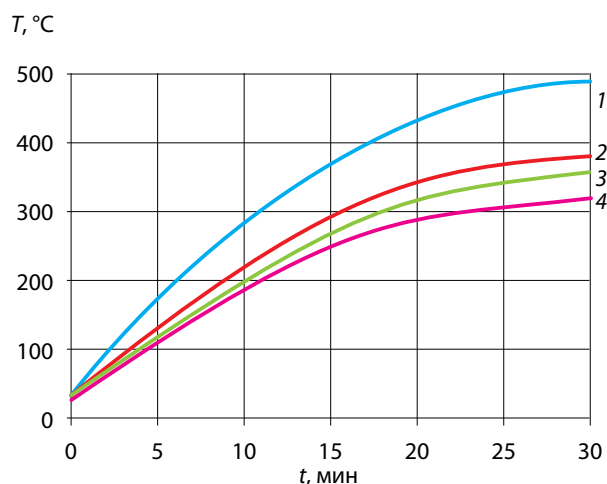


Рис. 2. Изменение температуры пластин с ОВП в мини-печи при огневом воздействии в течение 30 мин. Массовое содержание ХП в составе огнезащитной композиции составляет 7,5 %. Покрытия содержат в качестве ХП: хлорпарафин-50 (кр. 2), хлорпарафин-70 (кр. 3), смесь ХП-70+ХП-50 в массовом соотношении 70/30 (кр. 4). Кр. 1 — без ХП

обладает высокой термостойкостью и укрепляет пенококсовый каркас. В конечном итоге огнезащитная эффективность ОВП является функцией двух различных механизмов действия ХП в композиции.

На рис. 3 представлен внешний вид ОВП, извлеченных из мини-печи после 45 мин огневого воздействия.

Таким образом, ОВП являются многокомпонентными композиционными материалами, оптимизация состава которых открывает широкие возможности для целенаправленного создания новых покрытий с хорошими эксплуатационными свойствами.

Авторы продолжают публикацию статей по данной тематике, используя накопленный литературный материал и результаты собственных исследований.



Рис. 3. Внешний вид ОВП после выдерживания в мини-печи в течение 45 мин: а — в состав покрытия входит смесь ХП-70 и ХП-50 в массовом соотношении 70/30; б — покрытие получено из краски, содержащей в качестве растворителя ксилол

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 и их применение. 1992. № 6. С. 45–51.
4. Собратьев С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник. М.: Пожнзна, 2004. 240 с.
5. Павлович А.В., Владенков В.В., Изюмский В.В. и др. Лакокрасоч. пром-сть. 2012. № 5. С. 22–27.
6. Вахитова Л.Н., Фещенко П.А., Лапушкин М.Л. и др. Пром. окраска. 2006. № 6. С. 7–12.
7. Пат. 2312878 RU.
8. Пат. 2313550 RU.
9. Ямщикова С.А., Кравцов В.В., Сисанбаев А.В. Управление качеством в нефтегазовом комплексе. 2009. № 2. С. 41–43.
10. Ямщикова С.А. Автореф. канд. дисс. Уфа, 2009. 24 с.
11. Павлович А.В., Владенков В.В., Изюмский В.Н. Лакокрасоч. пром-сть. 2010. № 3. С. 38–46.
12. Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И. Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18, № 7. С. 51–58.
13. Калинина Н.К. Автореф. канд. дисс. М., 2011. 18 с.
14. Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. Успехи х. 1999. Т. 68, № 7. С. 663–673.
15. Фрим А., Жуков Р. ЛКМ и их применение. 2010. № 10. С. 41–47.
16. Вахитова Л. Н., Калафат К.В., Лапушкин М. П. и др. ЛКМ и их применение. 2007. № 7–8. С. 81–85.
17. Зыбина О.А. Автореф. канд. дисс. СПб., 2004. 23 с.
18. Лапушкин М.П., Фещенко П.А., Вахитов Р.А. ЛКМ и их применение. 2007. № 1–2. С. 48–54.
19. Пат. 2313548 RU.
20. Пат. 2244727 RU.
21. Пат. 2302440 RU.
22. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справ. пособ. Л.: Химия, 1986. 208 с.
23. Крашенинникова М.В. ЛКМ и их применение. 2006. № 12. С. 14–16.
24. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
25. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1974. С. 627–633.
26. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
27. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушаков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 224 с.
28. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1972. С. 190–193.