

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

Калмагамбетова А. Ш., Аяпбергенова Б. Е., Дивак Л. А., Тамабаева А. А.

*КарГТУ Карагандинский государственный технический университет, Караганда
Республика Казахстан (100027, г. Караганда, бульвар Мира, 56) e-mail: Kargtu@kstu.kz*

В последние десятилетия как у нас в республике, так и за рубежом растет число крупных пожаров, сопровождающихся значительными материальными потерями и человеческими жертвами, поэтому разработка материалов, повышающих огнестойкость строительных конструкций и безопасность жизнедеятельности объектов, является важной задачей.

Предлагаемые огнезащитные материалы изготавливали на основе кремнийорганического лака, мочевиноформальдегидного лака и ПВА дисперсии. Сравнительную оценку огнезащитных свойств полученных покрытий оценивали в установке типа «огневая труба» по потере массы и по длительности тления. Для определения огнезащитной эффективности покрытий по металлу высохшие покрытия подвергали воздействию одномерного теплового потока в соответствии со стандартной кривой пожара. Обобщая результаты испытаний, можно сделать вывод, что лучшим составом является композиция на основе кремнийорганического лака с wollastonitом. Можно предположить, что в процессе усадки вспученного слоя покрытия под влиянием высоких температур игольчатые волокна wollastonita, сплавляясь с упорядоченной структурой кокса, создают термостойкий барьер, повышающий огнестойкость композиции.

Ключевые слова: огнезащитный состав, антипирены-добавки, пленкообразователи, наполнители, коксовый остаток, полиол, карбонизованный слой, пенообразователь.

FOR THE PROCESS'S MECHANISM IN THE RESEARCH OF FIRE-PROOF COMPOSITIONAL MATERIALS

Kalmagambetova A. S., Ayapbergenova B. E., Divak L. A., Tamabaeva A. A.

*Ganda state technical university, Karaganda, Kazakhstan (100027, Karaganda, Mira blvd, 56),
e-mail: Kargtu@kstu.kz*

In the last decades in our Republic as well as in foreign countries the number of burnouts rises and they usually cause considerable material damage and human lives' losses, therefore the development of the materials which would increase the fire-resistance quality of construction structures and safety of objects activities is a very important task.

The offered fire-proof materials have been made based on silicone varnish, urea-formaldehyde varnish, and surface-active dispersion. Comparative assessment of fire-proof properties of the obtained surfaces was done using a facility of a "fire pipe" model which works on mass loss and smoldering duration.

In order to determine fire-resistant efficiency of metal surfaces, the dried up surfaces were exposed to 1D heat current according to the fire standard curve. Summarizing the results of tests we can make a conclusion, that the best mixture is the composition based on silicon varnish with wollastonit. It is possible to presume that when the swelling layer of the cover is shrinking because of high temperatures, the needled fibers of wollastonit, getting fused with the well-ordered structure of the coke, create the heat-resistant barrier which increases the fire-resistance of the whole composition.

Key words: flame retardant, fire-retardant additive, filming agents, loading, carbon residue, polyol, carbonized layer, foam former, dehydrate agent.

Новая промышленная политика страны направлена на технико-технологические перевооружения действующих предприятий и достраивание индустриальных звеньев. Динамично растущий спрос в республике на строительную продукцию ускорил развитие промышленности строительных материалов различного назначения. В последние десятилетия как у нас в республике, так и за рубежом растет число крупных пожаров, сопровождающихся значи-

тельными материальными потерями и человеческими жертвами, поэтому разработка материалов, повышающих огнестойкость строительных конструкций и безопасность жизнедеятельности объектов, является важной задачей.

При разработке материалов особое внимание уделяется высокотехнологичным секторам обрабатывающей промышленности, к которой отнесено производство органической химии и пластики. Однако их недостатком является низкая теплостойкость и горючесть, поэтому изыскание особых покрытий на основе полимерных материалов, образующих на поверхности конструкций экран, по огнестойкости превышающий известные пределы, является актуальной задачей. Поставленная цель отвечает задачам разработки инновационной продукции.

На современном этапе своего развития исследования по получению огнезащитных вспучивающихся систем имеют общие принципы, выражающие связь между ингредиентами при образовании их структур. Компоненты огнезащитных материалов, находясь в тесной взаимосвязи между собой в единой системе по функциям, обнаруживаются как: связующий материал, обладающий пониженной горючестью; материалы для торможения реакции окисления и позволяющие длительное время поддерживать механическую прочность структуры образовавшегося слоя; пенообразователи, усиливающие теплостойкость покрытий; наполнители, стабилизирующие образующийся при воздействии пламени вспененный слой покрытия [4].

Предлагаемые огнезащитные материалы изготавливали на основе кремнийорганического лака, мочевиноформальдегидного лака и ПВА дисперсии. Вспенивающе-карбонизирующаяся фаза состояла из трех традиционных компонентов: кислотного катализатора полифосфата аммония; полиола пентаэритрита; пенообразователя меламина в соотношении 3:1:1, полученные экспериментально на основании определения огнезащитной эффективности композиций [2].

Композиции готовили смешиванием компонентов в диссольвере в течение 15 минут. Затем формировали покрытие на стальных и деревянных образцах путем нанесения кистью, высушивания до степени 3 (ГОСТ 19007) при температуре 20 °С в течение 24 часов). Характеристики физико-химических свойств композиций приведены в таблице 1.

Сравнительную оценку огнезащитных свойств полученных покрытий оценивали в установке типа «огневая труба» (ГОСТ 1636). Оценку возгораемости по методу огневой трубы вели по потере массы и по длительности тления.

Для определения огнезащитной эффективности покрытий по металлу высохшие покрытия подвергали воздействию одномерного теплового потока в соответствии со стандартной кривой пожара (ГОСТ 30247.0-94) до достижения стальной подложкой температуры 500

⁰ С. В качестве образцов использовали стальные пластины размерами 600х600х5 мм с нанесенными на них огнезащитными составами, температура на поверхности стальных образцов измерялась с помощью термоэлектрических преобразователей. В процессе их проведения регистрировали следующие показатели [1]:

- время наступления предельного состояния;
- изменение температуры в печи;
- поведение огнезащитного покрытия (вспучивание, обугливание, отслоение, выделение дыма, продуктов горения и т.д.);
- изменение температуры на необогреваемой поверхности опытного образца.

Характеристика исследуемых композиций

Таблица 1

Номер покрытия	Пленкообразующий компонент	Внешний вид состава	Физико-механические свойства		физико-химические свойства	
			Вязкость, с	Степень перетира, ус.ед.	Сухой остаток, %	Средняя потеря массы образцов, %
1	ПВА дисперсия	Вязкая жидкость белого цвета	83	90	53	8,8
2	Мочевиноформальдегидная смола	Вязкая жидкость бежевого цвета	90	85	47	7,5
3	Кремнийорганический лак	Вязкая жидкость серого цвета	105	80	45	9,4

Исследуемые покрытия относятся к несгорающим, т.к. потеря массы после испытаний в огневой трубе находится в пределах 7,3–9,5 %. Потеря массы образцов, защищенных огнезащитными композициями, снижается при увеличении их массы, лучшим составом является композиция на основе кремнийорганического лака.

Далее были рассмотрены огнезащитные композиции на основе кремнийорганического лака с различными силикатными наполнителями: асбест, вермикулит и волластонит.

Наполнители в огнезащитных вспенивающихся композициях могут выполнять три различные функции: зародышеобразователя парогазовой дисперсной фазы (пены), газообразующего агента и элемента жесткого каркаса. В наших композициях используются волокнистые или чешуйчатые силикатные наполнители, имеющие собственную макроскопическую структуру и способные выступать в качестве армирующего наполнителя. В этом случае волокнистый армирующий наполнитель обеспечивает прочность

композиционного материала, его способность противостоять разрушению не только под действием механических напряжений, но и под действием термического воздействия. Результаты исследования огнезащитных композиций с силикатными наполнителями показали существенную зависимость процесса термодеструкции от природы наполнителя.

Из графиков, представленных на рисунке 1, видно, что контрольный образец без покрытия за 10 мин от начала испытания (температура в печи 560–720 °С) на необогреваемой стороне образца достигает температуры 300 °С. Образцы с огнезащитными покрытиями 1, 2, и 3 достигают за это же время 170, 200 и 220 °С соответственно. Замедление повышения температуры на необогреваемой стороне образцов огнезащитных композиций можно объяснить термоокислительной деструкцией полиорганосилоксанового связующего, термодеструкцией полифосфата аммония, дегидратацией пентозэритрита и меламина. Это способствовало обогащению газовой фазы негорючими продуктами окисления (CO₂, CO, H₂O), замедляющих повышение температуры на необогреваемой стороне образца.

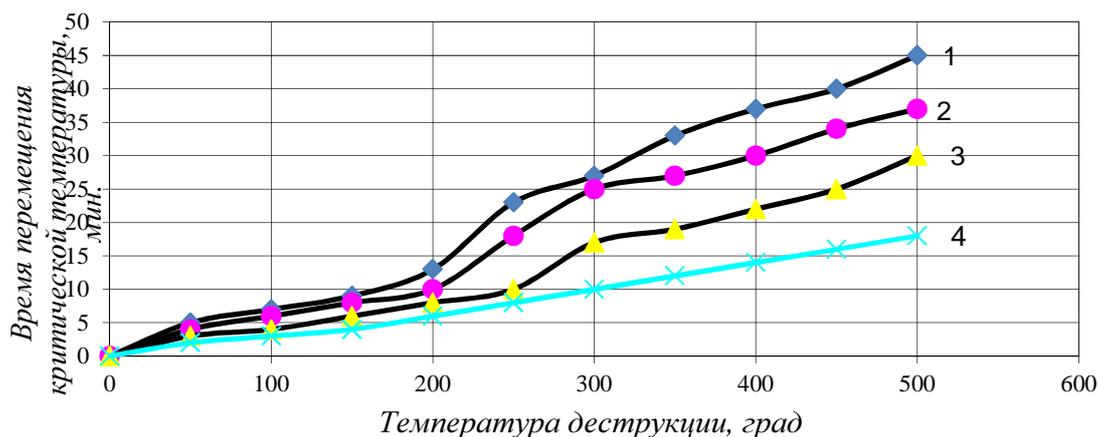


Рисунок 1. Зависимость времени испытания от изменения температуры образцов с покрытием: 1 – состав с воластонитом; 2 – состав с вермикулитом; 3 – состав с асбестом; 4 – чистая пластина

Дальнейшее испытание в печи протекает в интервале 720–875 °С, при котором интенсивно развиваются термоокислительные процессы, возрастают весовые потери в связи с выгоранием органической части композиционного материала. Оказалось, что введение силикатных наполнителей заметно увеличивает огнестойкость материала. В композициях с различными силикатными наполнителями температура начала спекания различна, однако во всех случаях происходит уменьшение пористости материала и изменения кристаллической структуры силикатов.

Изменение характера нагрева пластины с огнезащитной композицией на основе асбеста (состав 3) характеризуется: образованием больших пузырей, появляющихся из-за

испарения связанной асбестом воды через 10 мин после начала испытаний; выравнивание к 15 мин максимального вспучивания; на 20 мин вздутия лопаются в нескольких местах, и вспученный слой уменьшается в 2 раза; на 33 мин температура на обратной стороне достигает максимального значения 500 °С, опыт прекращен.

Композиция на основе вермикулита (состав 2) характеризуется наличием открытых пор большого размера. При приготовлении состава эти поры заполняются пленкообразующим компонентом и способствуют повышению средней плотности. Это обеспечивает прочность композиционного материала, его способность противостоять разрушению под действием термического воздействия. Однако при температуре нагрева печи до 700–820 °С наблюдается: шелушение огнезащитного состава из-за отслаивания вермикулита, что снижает термическую стабильность образующегося вспененного слоя; обильное дымовыделение, отслаивание верхнего слоя пенококса и дальнейшее увеличение пористости; на 37 мин температура на обратной стороне достигает максимального значения.

Огнезащитную эффективность композиции на основе волластонита (состав 1) можно объяснить образованием при термической деструкции кремнийорганического лака и волластонита, более упорядочной структуры кокса. При 350 °С наряду с аморфной фазой появляются следы кристаллической фазы, что свидетельствует о вероятности появления гексагональной графитоподобной структуры [5]. При повышении температуры до 600 °С наблюдается перестройка в структуре кокса, что, по-видимому, связано с началом процесса графитизации системы. Уплотнение углеродных слоев в структуре кокса, а также повышение однородности микропористой структуры затрудняет процесс теплопереноса жидких продуктов деструкции к поверхности. Можно предположить, что в процессе усадки вспученного слоя покрытия под влиянием высоких температур игольчатые волокна волластонита, сплаваясь с упорядочной структурой кокса, создают термостойкий барьер, повышающий огнестойкость композиции.

При термическом воздействии на пластины с огнезащитной композицией на основе волластонита наблюдается: через 13 мин появление отдельных вздутий, которые выравниваются через 22 мин; общий объем увеличивается в 12–14 раз; к 37 мин вспененный слой не выгорает и не уменьшается; к 45 мин появляются точечные трещины, температура достигает 500 °С, опыт прекращается.

Таким образом, огнезащитные композиции, полученные на основе асбеста, вермикулита и волластонита позволяют повысить огнестойкость металлических конструкций в 1,6; 2 и 2,5 раз.

Обобщая результаты испытаний в «огневой трубе» и огнезащитной эффективности по металлу, можно сделать вывод, что наилучшими огнезащитными свойствами обладают составы на основе кремнийорганического лака и силикатного наполнителя волластонита [2,3].

Список литературы

1. Абсиметов В. Э., Калмагамбетова А. Ш., Гуторов А. А. Огнезащитная эффективность вспучивающихся покрытий для металла // Строительные материалы. – 2007. – №8. – С.60–62.
2. Абсиметов В. Э., Калмагамбетова А. Ш. Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий // Патент РК №14919.2004. Бюл. № 31.
3. Абсиметов В. Э., Калмагамбетова А. Ш. Огнезащитный состав «Казантикор-У» // Предпатент РК №24551.2011. Бюл. № 17.
4. Калмагамбетова А. Ш., Шайкежан А. К механизму процесса в исследованиях огнезащитных композиционных материалов // Вестник НИИСтромпроекта. – 2009. – №5. – 6(22). – С.22–26.
5. Чердабаев А. Ш. Малоугловое рентгеновское рассеяние в физико-химических исследованиях структуры материалов. – Алматы: Аян эдет, 2004. – С.106–110.

The list of references

1. Absimetov V. E., Kalmagambetova A. Sh., Gutorov A. A. Ogneshashitnaya effektivnost' vspuchivaushikhs'a pokritiy dlya metalla//Stroitelniye materialy. – 2007. – №8, S.60–62.
2. Absimetov V. E., Kalmagambetova A. Sh. Ogneshashitniy vspuchivaushiys'a sostav dl'a pokritiy // Patent RK №14919.2004. Bul.№ 31.
3. Absimetov V. E., Kalmagambetova A. Sh. Ogneshashitniy sostav «Kazantikor-U» // Pred-Patent RK №24551.2011. Bul. № 17.
4. Kalmagambetova A. Sh., Shaykezhan A. K mekhanizmu processa v issledovaniyah ogneshashitnyh kompozicionnyh materialov // Vectnik NIИctromproekta. – 2009. – №5–6(22). – S.22–26.
5. Cherdabayev A. Sh. Malouglovoye rentgenovskoye rasseyaniye v fiziko-khimicheskikh issledovaniyah struktury materialov. – Almaty: Ayan edet, 2004. – S.106–110.

Рецензенты:

Салькеева Лязат Каришовна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Органической химии и полимеров» Карагандинского государственного университета, г. Караганда.

Байкенов Мурзабек Исполвич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
«Химической технологии и полимеров» Карагандинского государственного университета,
г. Караганда.