

РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИУРЕТАНА, НАПОЛНЕННОГО ШЛАМОВЫМ ОТХОДОМ

¹Чухланов В.Ю., ¹Селиванов О.Г., ¹Селиванова Н.В.

¹Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия (600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87), e-mail: selivanov6003@mail.ru

В работе рассматривается вопрос получения нового огнестойкого защитного полиуретанового покрытия, модифицированного полиметилфенилсилоксаном и наполненного гальваническим шламом. Модификация полиметилфенилсилоксаном повышает термостойкость, влагостойкость, физико-механические характеристики полимерного покрытия. Гальванический шлак, содержащий в своем составе гидроксиды и оксиды металлов, при высоких температурах может играть роль антипиреновой добавки, значительно снижая скорость горения и способность поддерживать горение полиуретанового покрытия. Показано, что полученное полимерное защитное покрытие обладает повышенной огнестойкостью за счет модификации полиметилфенилсилоксаном и использования в качестве наполнителя-антипирена гальванического шлама, при этом решается вопрос экологически безопасной утилизации шламовых отходов.

Ключевые слова: защитное полиуретановое покрытие, модификатор полиметилфенилсилоксан, наполнитель гальванический шлак, антипиреновая добавка, безопасная утилизация отходов.

THE DEVELOPMENT OF PROTECTIVE POLYMER COATING WITH INCREASED FIRE RESISTANCE BASED ON MODIFIED POLYURETHANE, FILLED WITH SLUDGE WASTE

¹Chukhlanov V.Y., ¹Selivanov O.G., ¹Selivanova N.V.

¹Vladimir state university named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir, Russia (600000, Vladimir, Gorkiy str., 87), e-mail: selivanov6003@mail.ru

This paper considers the question of obtaining a new fire-resistant protective polyurethane coating modified with polymethylphenylsiloxanes and filled with galvanic sludge. Polymethylphenylsiloxane modification increases heat resistance, moisture resistance, physical and mechanical properties of the polymer coating. Galvanic sludge, containing in its composition metal hydroxides and oxides, at high temperatures may play a role fire retardant additive, dramatically reducing the combustion rate and the ability to support combustion of the polyurethane coating. It is shown that the resulting polymer protective coating has a high fire resistance by modifying polymethylphenylsiloxanes and using as a filler - retardant galvanic sludge, thus the issue of environmentally safe disposal of sludge waste is solved.

Keywords: protective polyurethane coating, modifier polymethylphenylsiloxanes, filler galvanic sludge, fire retardant additive, safe disposal of waste.

Введение

В настоящее время разработано большое количество полимерных покрытий, которые нашли самое широкое применение при защите бетонных, металлических, деревянных конструкций зданий и сооружений от воздействия неблагоприятных факторов, таких как влага, ультрафиолетовые лучи, высокие и низкие температуры, агрессивные химические среды и т.д. Но у них, как и у большинства полимерных материалов, есть один существенный недостаток – повышенная горючесть, обусловленная высоким содержанием углерода и водорода в полимерной смоле. В случае воздействия открытого огня полимерные материалы поддерживают собственное

горение, вследствие чего в атмосферу выделяются токсичные вещества (продукты термического разложения и окисления полимерных материалов), опасные для здоровья человека, поэтому решение задачи создания полимерных защитных покрытий с повышенной огнестойкостью - является актуальным.

Эффективность разработки защитных огнестойких полимерных покрытий во многом определяется их физико-химическими свойствами, которые в свою очередь зависят от природы полимера и состава компонентов, входящих в полимерное покрытие (модификаторы, пластификаторы, стабилизаторы, наполнители, пигменты, специальные добавки – антипирены и т.д.). Целью настоящей работы является исследование огнезащитных свойств полимерного защитного покрытия, разработанного на основе полиуретанового предполимера, модифицированного кремнийорганическим соединением полиметилфенилсилоксаном и наполненного гальваническим шламом – отходом от очистки сточных вод гальванических производств.

Материалы и методы исследования

Для получения защитного полиуретанового покрытия использован полиуретановый предполимер (ПУ) с содержанием NCO- групп 13-17%, вязкостью при 25 °С – не более 7000 МПа·с, временем отверждения – 24 часа. Предполимер получен на основе полиизоцианата (ПИЦ) и смеси полиэфиров – Лапрола с молекулярной массой 1500 -6000 и Лапрола 402. В качестве модификатора использован полиметилфенилсилоксан (ПМФС), изготовленный по ГОСТ 15866-70. В качестве наполнителя использован гальванический шлам, взятый после реagentной очистки сточных вод гальванического производства одного из машиностроительных предприятий г. Владимира. Для проведения исследований гальванический шлам был высушен и подвергнут тонкому помолу на шаровой мельнице до степени перетира в пределах 40-60 мкм (по ГОСТ 6589 – 74). Гальванический шлам был проанализирован на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного анализа «ARLADVANT”X». Элементный состав представлен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав гальванического шлама

Элементы в составе оксидов и гидроксидов	Содержание, % (по сухому)
Ca	42,72
Cr	12,89
Zn	12,24
Mg	6,66
Si	6,58
Fe	6,17
Cu	2,39
Ni	1,75

Al	1,69
Mn	0,096

Изготовленные для исследований образцы защитного полимерного покрытия, содержащие различное количество модификатора полиметилфенилсилоксана и наполнителя - антипирена гальванического шлама, испытывали по методике на стойкость к горению [1]. Сущность метода заключается в определении скорости распространения пламени по горизонтально закрепленному образцу.

Результаты и обсуждение

Анализ состава гальванического шлама показывает, что наибольшее содержание в нем имеют гидроксиды и оксиды металлов кальция, цинка, хрома, магния, кремния, железа. Можно предположить, что гидроксиды и оксиды металлов, содержащиеся в гальваническом шламе, могут выступать в роли антипирена в полимерных защитных покрытиях. Как известно, гидроксиды металлов под воздействием высокой температуры (180-300 °С) разлагаются на оксиды металлов и воду. Реакция разложения является эндотермической, что приводит к охлаждению полимерной матрицы до температур ниже точки воспламенения. Образование воды способствует разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении, ослабляет действие кислорода и уменьшает скорость горения. Оксиды металлов в виде инертного порошка способствуют гашению воспламененных участков полимерного покрытия, образуя теплоизолирующий слой. Эффективность действия гидроксидов металлов прямо пропорциональна связана с их содержанием в полимере, но увеличение содержания больше 50% нежелательно, так как резко увеличивается вязкость композиции и ухудшаются физико-механические свойства полимерного покрытия.

Важным аспектом при разработке огнестойкого полимерного защитного покрытия является его модификация ПМФС. Модифицирование полимерных материалов кремнийорганическими соединениями нашло широкое распространение при разработке новых полимерных защитных покрытий [3], в частности полиуретановых [4]. ПМФС является наиболее широко распространенным кремнийорганическим продуктом и имеет ряд ценных свойств, в первую очередь высокую теплостойкость, малые изменения физических характеристик в широком диапазоне температур. ПМФС значительно увеличивает прочностные характеристики защитных полимерных покрытий, адгезию к подложке, влагостойкость. Модифицированное полиметилфенилсилоксаном полиуретановое покрытие обладает большей огнестойкостью, чем немодифицированное, за счет

образования защитного слоя на поверхности покрытия. Для проведения испытаний на стойкость к горению были изготовлены образцы защитных полиуретановых покрытий различных составов. Составы образцов покрытий приведены в таблице 2.

Таблица 2. Составы образцов защитных полиуретановых покрытий

№ образца	ПУ, мас.ч.	Модификатор, мас. ч.	Наполнитель	
			Маршалит, мас. ч.	ГШ, мас. ч.
1	100	-	-	-
2	100	-	10	-
3	100	-	25	-
4	100	5	25	-
5	100	10	25	-
6	100	15	25	-
7	100	-	-	10
8	100	-	-	25
9	100	-	-	50
10	100	5	-	25
11	100	10	-	25
12	100	15	-	25

Испытание на стойкость к горению полученных образцов полиуретановых покрытий проводили по ГОСТ 28157-89 (метод А). Испытания проводили на образцах, имеющих форму брусков длиной 125 мм, шириной 10 мм и толщиной 1,5 мм с нанесенными метками перпендикулярно к оси образцов на расстоянии 25 и 100 мм. Сущность метода заключается в определении скорости распространения пламени по горизонтально закрепленному образцу. По методу А для образцов толщиной менее 3 мм скорость горения не должна превышать 75 мм/мин на участке между метками. Нами были проведены экспериментальные испытания всех образцов полимерных покрытий с замером скорости распространения пламени. Результаты испытаний представлены на рис. 1.

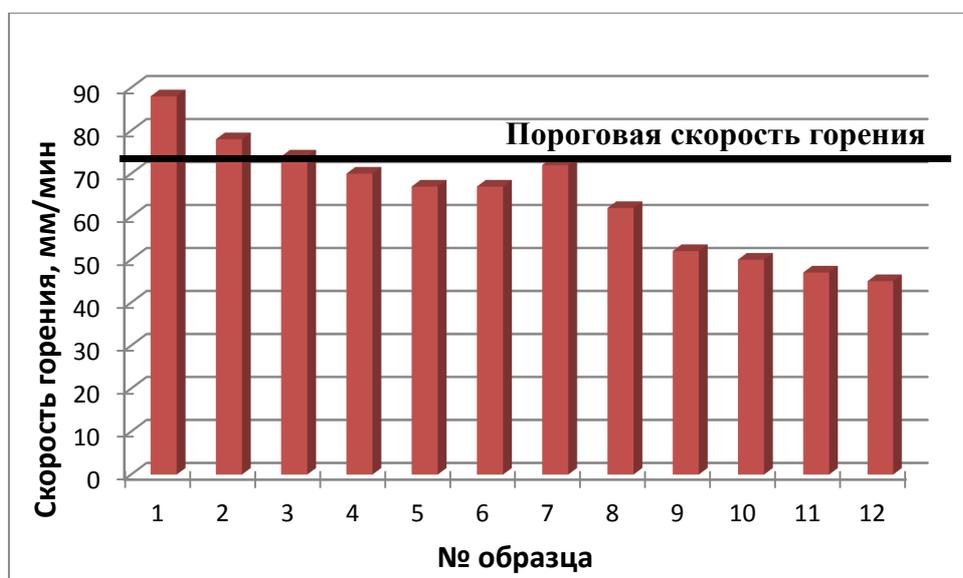


Рис. 1. Зависимость скорости горения образца от состава защитного полиуретанового покрытия

Для проведения экспериментов нами были разработаны составы защитных покрытий, содержащие стандартный инертный наполнитель маршалит (ГОСТ 9077-82) и предложенный в качестве наполнителя-антипирена гальванический шлам. Результаты испытаний образцов показывают, что чистый полиуретан (обр. № 1), а также образцы № 2-3 (содержащие маршалит до 25 мас. частей) имеют скорость горения больше 70 мм/мин, т.е. практически их пожароопасность не снижается. Введение модификатора ПМФС (5-25 мас. ч.) в состав образцов защитных покрытий снижает скорость горения до порогового уровня. Использование гальванического шлама в качестве наполнителя – антипирена (обр. № 7, 8, 9), даже без модифицирования покрытия ПМФС, приводит к снижению скорости горения ниже порогового уровня. Необходимо отметить, что введение 50 мас. частей ГШ в качестве наполнителя приводит к технологическим трудностям при создании защитного покрытия вследствие резкого нарастания вязкости полимерной композиции. Введение ПМФС (5-15 мас. ч.) в защитные покрытия, содержащие гальванический шлам, только способствует дальнейшему снижению скорости горения образцов, что подтверждает ранее выдвинутые предположения о механизмах огнестойкого действия гальванического шлама и полиметилфенилсилоксана. При этом, как показано в ранее проводимых исследованиях [2, 5], разработанные образцы защитного покрытия, модифицированные кремнийорганическими соединениями и содержащие гальванический шлам до 25 мас. Частей, экологически безопасны.

Выводы

Результаты испытаний показали, что разработанные образцы полимерного защитного покрытия, модифицированные кремнийорганическим соединением ПМФС и содержащие в качестве наполнителя гальванический шлам, обладают более низкой скоростью горения и способностью к поддержанию огня. Следовательно, гальванический шлам может быть рекомендован в качестве антипиреновой добавки для полимерного защитного покрытия. Важным экологическим аспектом данного исследования является токсикологическая безопасность материала и утилизация шламовых отходов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (ГК № 02.G.25.31.0066 от 12.02.2013 г.)

Список литературы

1. ГОСТ 28157-89 Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. - Издательство стандартов, 1990.
2. Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Селиванова Н.В., Михайлов В.А., Савельев О.В. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2013. - Т. 15, № 3 (6). - С. 1956-1960.
3. Чухланов В.Ю., Никонова Н.Ю., Алексеенко А.Н. Гидрофобизирующая жидкость для бетонных и железобетонных конструкций // Строительные материалы. - 2003. - № 12. - С. 38-39.
4. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. - 2013. - № 9. - С. 8-10.
5. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.В. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленстирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. - № 12. - С. 52-55.

Рецензенты:

Акулова М.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Строительное материаловедение, специальные технологии и технологические комплексы», Ивановский государственный политехнический университет, г. Иваново.

Кухтин Б.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химия», Институт прикладной математики, био- и нанотехнологий, Владимирский государственный университет, г. Владимир.