



М.В. КРАШЕНИННИКОВА

ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ В РАЗРАБОТКЕ КОМПОЗИЦИЙ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Создание композиций вспучивающихся огнезащитных покрытий для повышения пределов огнестойкости строительных конструкций весьма актуально на сегодняшний день. Исследователи решают ее традиционными методами с применением известных антипиренов или используя современные нанотехнологии. Огнезащита конструкций является составной частью общей системы мероприятий по обеспечению пожарной безопасности зданий и сооружений. Она направлена на снижение пожарной опасности конструкций, обеспечения их требуемой огнестойкости.

На 1 июля 2006 года в реестре сертифицированной продукции в области ССПБ РФ зарегистрировано для защиты металлических конструкций более 30 различных видов тонкослойных огнезащитных красок, следовательно, разработка вспучивающихся огнезащитных покрытий – одно из интенсивно развивающихся направлений в России и за рубежом.

Для таких покрытий реализуются традиционные методы снижения горючести полимерных материалов:

- 1) введение антипиренов-добавок;
- 2) введение антипиренов-наполнителей;
- 3) введение наполнителей;
- 4) введение пленкообразователей с низким содержанием горючей органической части.

Выбор конкретного метода снижения горючести зависит от многих факторов: природы пленкообразователя, технологии получения покрытия, области применения покрытия и условий его эксплуатации, требуемого предела огнестойкости для металлических конструкций, экологических и экономических соображений.

Антипирены-добавки, к которым относятся органические (фосфаты, хлорпарафины и др.) и неорганические (оксид сурьмы (III), борат цинка, тригидрат оксида алюминия, соединения бора, бария, фосфора, олова и др.) вещества, относительно дешевы и легко вводятся в композиции; при высоких температурах эти вещества могут выделять негорючие газы, разбавляющие пламя, или образовывать на горячей поверхности защитную стеклоподобную пленку.

Известно, что при введении минеральных наполнителей уменьшается относительное содержание горючей составляющей покрытия, изменяются его теплофизические характеристики, а также условия тепло- и массообмена при горении. Такое действие оказывают практически все инертные, заметно не разлагающиеся при температуре пламени минеральные пигменты и наполнители. Из них наибольшее применение получили технический углерод, диоксид титана, оксид кремния, каолин, тальк, слюда, графит, керамзит. Так же известно, что ряд наполнителей (гидроксид алюминия $Al(OH)_3 \cdot 6H_2O$, оксалаты и карбонаты металлов, борная кислота и ее соли, фосфаты, содержащие кристаллизационную воду) также проявляет свойства антипиренов. Огнезадерживающее действие наполнителей-антипиренов обусловлено выделением паров воды при разложении в пламени. Выделение паров воды приводит к охлаждению зон горения,

в некоторых случаях происходит образование оксидной пленки на горячей поверхности, а также выделение газов, не поддерживающих горение.

Галогенсодержащие антипирены применяются очень часто, их доля в общем выпуске антипиренов-добавок составляет почти 25%. В качестве добавок к полиолефинам применяют хлорпарафины, которые хорошо совмещаются с полимером, достаточно эффективны, однако могут выпотевать, гексахлорциклопентадиен, его димеры и аддукты с бутадиеном, дивинилбензолом, циклооктадиеном, дивинил-бензолом или малеиновым ангидридом, броморганические циклоалифатические соединения (гексабромциклододекан, тетрабромциклооктан) и др. Если сравнивать эффективность различных галогенов в их смесях с оксидом сурьмы (Sb_2O_3), бром оказывается наиболее эффективным. Так, при одновременном присутствии в системе хлора и брома преимущественно образуются бромиды сурьмы, а хлор выделяется в виде хлороводорода.

Широко применяются неорганические и органические соединения фосфора. Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы покрытий не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Фосфорсодержащие соединения облегчают пиролизные реакции элиминирования водорода, воды, галогеноводородов, являясь своего рода катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что способствует образованию углеродного каркаса. Фосфорные добавки при термическом воздействии легко превращаются в фосфорную кислоту, образующую сплошную стеклообразную пленку полифосфорной кислоты на поверхности горящего полимера, которая действует как барьер, препятствующий передаче теплоты, кислорода и топлива.

Из зарубежных огнезащитных покрытий для строительных конструкций заслуживают внимание продукты, разработанные фирмами США, Великобритании, Германии, Японии, Дании, Словакии и Китая.

Так, например, по сообщениям немецких специалистов, среди теплоизоляционных огнезащитных материалов особое место занимают поликарбонатные смолы, вспучивающиеся при воздействии пламени и образующие многочисленные газонаполненные ячейки, составляющие взаимосвязанный слой теплоизоляции, защищающей от воздействия высокой температуры основной материал изделия, на поверхности которого возникает, кроме того, изолирующий слой углерода. К тому же силиконовые слои используются для нанесения теплоизолирующих покрытий на стенки печей, в отопительных приборах и световых рефлекторах.

Полифенилсульфидные покрытия выдерживают температуру до 320 °С, не воспламеняются, они устойчивы к действию органических кислот, эфиров, амидов, ароматических и алифатических углеводородов, неорганических солей и водных растворов некоторых оснований. Среди

неорганических покрытий наиболее теплоустойчивы эмали, способные выдерживать температуру до 550 °С, а высокоустойчивые к теплу выдерживают температуры до 650–1100 °С. В отдельных случаях для защиты металлов применяют вещества, содержащие гидроксид алюминия, слоистые покрытия, получаемые методом погружения в расплавы легирующего состава.

В составе композиции на полиорганосилоксанах, в которой наполнителями, обладающими огнезащитным действием, служат кремнезем, кварц, диатомит, перлит, вермикулит, силикаты щелочных металлов, окись алюминия и т.п., вводимые в количестве 20–90% [5], в качестве антипиренов используют соединения платины, сами по себе или в сочетании с гидратированной окисью церия или сажой. До 50% массы композиции приходится на полые микросферы из термопласта (поливинилхлорида, полистирола, сополимера винилиденхлорида и акрилонитрила), содержащие жидкость с температурой кипения от 50 до 200 °С, например, углеводород или галоидоуглеводород. При нагревании эта жидкость вызывает вспучивание композиции. Оболочка микросфер не должна реагировать с полиорганосилоксановой матрицей или содержащимся в ней катализатором.

Фирма Albright and Wilson Ltd. (Великобритания) выпускает покрытия серии Amgard на основе меламинфосфатных соединений. Содержание фосфора во вспучивающихся красках типов Amgard MC, Amgard NH и Amgard ND составляет соответственно 30, 13 и 8%. При этом указанные покрытия обладают весьма низкой растворимостью в воде, чем обеспечивается стабильность огнезащитных свойств и малая подверженность влиянию изменения условий окружающей среды.

В качестве добавок во вспучивающихся покрытиях также используют разветвленные полиорганосиликаны, нейтрализованный термический вспучиваемый графит, карбонаты металла и гидратированные неорганические соединения, в рецептуры также включают вспениваемый бисер из полимера, обычно полистирол, оксид вольфрама; сообщается о вспениваемом компоненте, содержащем (ч.): 16,4–21,6 многоатомного спирта 39,0–45,4 полифосфата аммония, 6,0–8,0 H_2BO_3 и 3,6–4,6 наполнителя.

Строительные компании Великобритании широко используют покрытие Seelguard FM 549 производства Amerson International, обеспечивающее 2-часовую защиту от воздействия высоких температур при пожаре, материалы System S-606 и System S-605 производства Nullifirer Ltd. на основе растворителей; при наличии таких покрытий предел огнестойкости конструкций может достигать 2 ч.

Специалисты австрийской фирмы Herberts Baufarben Vertriebs-Ges. m.b.h. разработали материал Unitherm на органических растворителях, фирма Р. Хенсель (Германия) предлагает покрытия, содержащие растворители HENSOTHERM 3 KS-A и HENSOTHERM 3 K-HF. Обработанные этими материалами конструкции имеют пределы огнестойкости в условиях стандартизированных

испытаний от 30 до 90 мин и пригодны для применения не только в закрытых помещениях, но и в условиях атмосферного влияния. При этом сталь не подвергается коррозионному растрескиванию.

Фирма Bollom Fire Protection (Великобритания) выпускает материал Fireshield, обеспечивающий предел огнестойкости для металлических конструкций до 1,5 ч. Материал до применения находится в сжиженном с помощью растворителя состоянии, может наноситься на защищаемую поверхность кистью или распылителем. Многие разработанные огнезащитные составы могут окрашиваться пигментными пастами, не теряя огнезащитных свойств, они придают обработанной металлической поверхности декоративный вид.

В России известны такие огнезащитные покрытия на органических растворителях, как краска «Унипол-огнестойкая» – огнезащитная эффективность покрытия для стальных конструкций 45, 60, 90 мин; краска «Интул-терм» – 0, 75 ч, «Эндотерм ХТ-150» – серый двухкомпонентный состав на сольвенте, огнестойкость – 45 мин. Время высыхания до степени 3 – не более 2-х ч, условия эксплуатации (–40°...+50°С), влажность – до 85%, соотношение компонента 1 в составе – 73%, компонента 2 – 27% по массе. МПВО – состав серого цвета с огнезащитной эффективностью для металлоконструкций – 30 мин и возможностью эксплуатации внутри производственных и жилых помещений, на открытом воздухе, под водой, при температуре –50°С.

В настоящее время наметилась тенденция использования для огнезащиты безгалогенных материалов на основе меламина (например, меламинцианурат), при этом также минимизируются добавки оксидов сурьмы. Требования к таким веществам следующие: они не должны подвергаться коррозии ни в течение переработки, ни в случае пожара; выделять при сгорании минимальное количество дымогазовой смеси; по возможности исключить возникновение при горении диоксинов. Применительно к этим веществам должна быть указана термостабильность, т.е. температура, при которой возникают первые признаки разложения. Они должны быть нерастворимы в воде и индифферентны к полимерам. Соединения подобного вида обладают высокой безопасностью, небольшим объемом выделяемого дыма при пожаре и низкой токсичностью газов сгорания. Для защиты от пламени хорошими свойствами обладает меланур 200. При устойчивости к температуре более 300°С он обладает способностью вспучиваться и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к подобным веществам (светлая окраска, отсутствие в составе галогенов, улучшенные механические свойства и др.). Меламинамилфосфат также может использоваться в качестве эффективного заменителя оксида сурьмы как огнезащитного вещества в эластичных поливинилхлоридах. При этой замене существенно уменьшается потребность в количестве вводимого одновременно тригидрата алюминия, что установле-



В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ НАМЕТИЛАСЬ ТЕНДЕНЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ БЕЗГАЛОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА (НАПРИМЕР, МЕЛАМИНЦИАНУРАТ), ПРИ ЭТОМ ТАКЖЕ МИНИМИЗИРУЮТСЯ ДОБАВКИ ОКСИДОВ СУРЬМЫ.

но в испытаниях, проведенных компанией Synthetic Products Inc. В отличие от тригидрата алюминия, меламин не проявляет синергизма с галогенами, но хорошо диспергируется в основном веществе, не ухудшая его термостабильности. Меламин хорошо проявляет синергизм с тригидратом алюминия при добавлении солей с малой вязкостью, например, полукристаллических сополимеров этиленпропилендиена.

В качестве добавок, снижающих пожарную опасность покрытий, можно применять углеродные нанотрубки и стеклосферы – полые стеклянные микрошарики. Углеродные нанотрубки – достаточно новый перспективный материал, представляющий собой полые трубки, размером 20–30 000 нм, состоящие из свернутых слоев углерода. Производство нанотрубок во всем мире начато недавно и пока находится на полупромышленном уровне.

Перспективные разработки огнестойких материалов на основе применения нанотехнологий ведутся в Национальной академии службы полиции (провинция Ланггфань, Китай), исследуются материалы на основе Ni/Zr ; Al_2O_3/TiO_2 ; SiO_2/Fe_2O_3 (в состав композиции входит комплекс микрогранул). Исследовательским центром противопожарных технологий (г. Шанхай, Китай) разработана вспучивающаяся мастика, обладающая высокой огнестойкостью. Материал мастики не содержит хладонов, основным компонентом является синтетическая смола с молекулярной массой 15 000–25 000. Огнестойкость мастики 241 мин, показатель увеличения объема не ниже 5, длительность отверждения поверхности при высыхании – порядка 20 мин.

Научно-исследовательской лабораторией комплексных исследований в области экологии и природных ресурсов (Япония) выполнен анализ экологических аспектов использования полимерных огнезащитных материалов. В 1986 году Н.Р. Бусер (Швейцария) изучено явление образования диоксинов при сгорании некоторых бромсодержащих огнезащитных материалов. Термическое разложение (510–630°С) полибромфенилдиоксида приводит к образованию полибромбензодиоксина и полибромбензофурана. Вещества токсичны и характеризуются значительным количеством гомологических соединений.

Фирма ICI CEEPRE (Великобритания) выпускает специальные добавки к краскам, с помощью которых ингибируется процесс рас-

пространения пламени по окрашенной поверхности, дымообразования при термическом воздействии; одновременно снижается потенциальная опасность вовлечения защищенной с помощью усовершенствованной краски поверхности горячего материала в объемную вспышку, которая нередко возникает в процессе развития пожара в помещении с ограниченной вентиляцией. Добавки к краскам изготавливаются на основе жидких эластомеров и тяжелых эпоксидных смол без применения растворителей, не содержат изоцианатов. Окрашенные составы высыхают на защищаемой поверхности в течение 1 ч. Применение их рекомендуется в подземных сооружениях, включая шахты, а также на предприятиях химической промышленности, морских буровых платформах и т.п. объектах повышенного риска пожаров и взрывов.

На практике при использовании огнезащитных составов требования к ним стали более широкими, теперь они включают долговечность, тонкослойность, коррозионную стойкость, звукоизолирующие свойства, адгезионные свойства, эстетичность, вибростойкость, химическую стойкость, стойкость к агрессивным средам, нетоксичность, малую дымообразующую способность. Особенно актуальна проблема водостойкости вспучивающихся покрытий, поскольку присутствие в композициях водорастворимых компонентов (например, фосфатов) приводит к получению пленок, чувствительных к воде. Поэтому практически все зарубежные производители вспучивающихся покрытий рекомендуют перекрывать их атмосферостойкими лаками, повышающих устойчивость к влаге.

Таким образом, огнезащита металлических конструкций направлена на повышение предела огнестойкости, который должен составлять от 0,25 до 3 ч. Ежегодный требуемый объем огнезащитных работ составляет до 2,5 млн м³. Необходимо расширить номенклатуру отечественных огнезащитных материалов, понизить их стоимость и исключить дефицитные материалы, заменив их наиболее простыми материалами в изготовлении, которые можно нанесения механизированными способами, особенно на конструкции сложной конфигурации и в труднодоступных местах, отвечающих эстетическим требованиям и исключающих выделение токсичных компонентов.

По материалам сайта www.securpress.ru