

ВЫБОР ЭФФЕКТИВНЫХ СООТНОШЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ЛКМ

На сегодняшний день наименее затратным способом защиты металлоконструкций от высокотемпературного воздействия во время пожаров является применение огнезащитных лакокрасочных материалов (ОЛКМ). При нанесении такого рода материалов на субстрат формируются покрытия, образующие при высокотемпературном воздействии пенококсовый слой, который действует как физический барьер за счет значений теплопроводностей близких к теплопроводности воздуха, сдерживания доступа кислорода к поверхности горения и снижения потока тепла от пламени к субстрату.

Выполненная правильным образом огнезащита конструкций позволит выдерживать воздействие пламени в течение нормативных 0,5–1,5 часов без ухудшения свойств металлов. Однако качественный огнезащитный состав должен количественно удовлетворять ряду характеристик, позволяющих обеспечить саму защиту металла. Одной из них является кратность пены или коэффициент вспенивания материала ($K_{всп}$) – отношение толщины образовавшегося пенококса к исходной толщине сформированного покрытия. По многочисленным опытным данным было принято, что $K_{всп}$ для ОЛКМ должен иметь величину не менее 10, иначе покрытие считается не вспенивающимся и, следовательно, неэффективным. Качество огнезащиты также зависит от применяемых в составах функциональных компонентов и полимерных матриц, играющих роль связующего. Огнезащитные материалы являются многокомпонентными системами, содержащими в основном коксообразователи, кислотные компоненты (источники неорганических кислот), вспенивающие агенты. Данные вещества принято называть функциональными наполнителями (ФН), а их соотношение в огнезащитном составе напрямую влияет на многие показатели.

В данной работе внимание уделялось огнезащитным составам (ОЗС) на основе термопластичных (акриловая смола Neocryl B-725) и термореактивных (эпоксидная смола YD-011) связующих, а в качестве ФН использовались полифосфат аммония (ПФА) как источник неорганической кислоты, пентаэритрит (ПЭ) как источник углерода, меламин (МЛ) как вспенивающий агент.

Для изучения влияния состава и количества функциональных наполнителей на эффективность вспенивания был разработан сим-

плекс-решетчатый план эксперимента для трехкомпонентной смеси в программе StatGraphics Centurion 18. Лучшее вспенивание составов, согласно ранее проведенным исследованиям [3], наблюдалось при степени наполнения 60%, поэтому вариации соотношений планировались при данном фиксированном значении. В соответствии с планом эксперимента было изготовлено 13 составов с различным соотношением ПФА : ПЭ : МЛ для каждого связующего. Далее готовые составы наносили на заранее подготовленные металлические подложки при помощи аппликатора. Формирование покрытия с акриловым связующим осуществлялось в течение суток, эпоксидном – в течение недели.

Эффективность полученных покрытий определяли путем теплоудара в муфельной печи при температуре 600 ± 10 °С в течение 5 минут [1]. Далее измеряли высоту образовавшегося пенококсового слоя и определяли $K_{всп}$. Высоту вспененного слоя определяли, как среднее арифметическое 6 его точек. Толщины покрытий составляли (400 ± 10) мкм. Полученные значения представлены на рисунке 1.

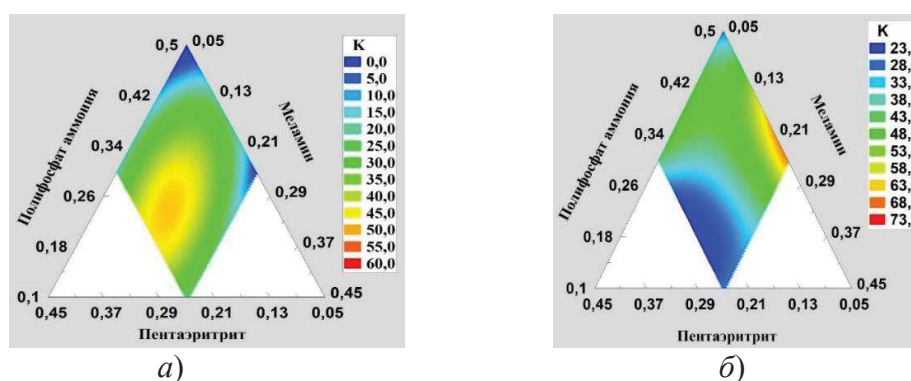


Рисунок 1 – Значение коэффициентов вспенивания для трехкомпонентной смеси ФН со степенью наполнения 60%

а) для акриловых ОЗС; *б)* для эпоксидных ОЗС

Таким образом установлено, что наилучшим соотношением ПФА : ПЭ : МЛ, обеспечивающим высокий коэффициент вспенивания и, соответственно, высокие барьерные свойства в ОЗС на акриловом связующем является 24 : 21 : 15. Значение коэффициента вспенивания при этом будет равно 48. Из 13 изготовленных акриловых образцов наилучшими оказались образцы с соотношениями компонентов 20 : 20 : 20, 20 : 25 : 15 и 30 : 15 : 15. Для составов на эпоксидном связующем эффективным является соотношение ФН равное 30 : 5 : 25. Значения коэффициента вспенивания при этом будет 65 соответственно. Из 13 изготовленных эпоксидных образцов наилучшими оказались образцы с соотношениями компонентов 30 : 5 : 25, 40 : 15 : 5 и 40 : 5 : 15. Анализируя рисунок 1 *а*, можно сделать вывод, что изменение коэффициента вспенивания для всего диапазона отмечается в ради-

альном направлении. При слишком высоком содержании полифосфата аммония и одновременно слишком низком содержании меламина $K_{всп}$ будет меньше 10, а значит покрытие не будет вспениваться, следовательно, в качестве огнезащитного оно является непригодным. Такая же ситуация будет наблюдаться в составах с незначительным содержанием пентаэритрита. Наивысшее значение $K_{всп}$ наблюдается в случае содержания ПФА в количестве 20–30%, ПЭ в количестве 25–35%, МЛ в количестве 15–25%. В данном диапазоне значений наблюдается резкое увеличение $K_{всп}$ до 50. Поэтому для достижения огнезащитного эффекта рекомендуется исследовать составы в данных диапазонах содержания функциональных компонентов.

При анализе области на рисунке 1 б можно заметить, что самое высокое значение $K_{всп}$ будет наблюдаться при увеличении содержания ПФА от 30% и значительном снижении содержания ПЭ в составе вплоть до 5%. Количество МЛ находится в среднем диапазоне 15–30%. Область средних значений наблюдается при увеличении содержания ПФА в составах вплоть до самого максимального значения, при этом содержания меламина увеличивается незначительно – 10–35%. При этом содержание пентаэритрита имеет довольно широкий диапазон, что дает возможность предположить о меньшем влиянии его в реакции с ПФА и уделить большее внимание самому связующему.

Сравнивая полученные области значений на рисунке 1 можно заметить, что при одинаковых соотношениях ФН для каждого связующего области высоких значений $K_{всп}$ не пересекаются, что наталкивает на мысль о вкладе полимерной матрицы на процесс интумесценции.

В научно-технической литературе встречаются единичные исследования, посвященные влиянию определенных связующих на огнезащитные характеристики вспенивающегося состава, однако связующее играет важную роль в развитии процесса вспенивания. Известно, что полимерные связующие могут ингибировать этот процесс, поэтому их содержание должно строго фиксироваться. Как правило, наиболее широко применяются связующие, которые представляют собой дисперсии, а также эпоксидные, кремнийорганические и акриловые полимеры [2]. С целью определения влияния полимерных матриц различной природы на эффективность вспенивания, был разработан ряд огнезащитных композиций на ранее упомянутых связующих: акриловая смола Neocryl B-725, эпоксидная смола YD-011 в комплексе с отвердителем G 5022. Также для получения более обширных данных была использована эпоксидная смола KER-300 в комплексе с полиамидным отвердителем.

Для разработки рецептур были взяты ранее упомянутые ФН с

соотношениями «ФН – связующее» в количестве 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 % от массы всего состава. Данный выбор был сделан с целью исследования влияния содержания полимера на огнезащитные характеристики, а также определения оптимального количества полимерной матрицы в огнезащитном составе с разным связующим. Количественный состав функциональных компонентов ПФА : ПЭ : МЛ для акриловой смолы приняли эквивалентными соотношению 24 : 21 : 15, а для эпоксидных смол – 30 : 5 : 25, так как при данных соотношениях наблюдался высокий коэффициент вспенивания согласно результатам в вышеупомянутом эксперименте. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица – Коэффициенты вспенивания огнезащитных составов

| Соотношение «наполнитель- полимер», % | Коэффициент вспенивания (мм) | | |
|---|----------------------------------|------------------|---------|
| | Акриловая смола Neocryl B-725 | Эпоксидная смола | |
| | | YD-011 | KER-300 |
| 40/60 | 16,99 | 66,13 | 49,16 |
| 50/50 | 44,66 | 72,53 | 43,77 |
| 60/40 | 54,79 | 83,67 | 20,67 |
| 70/30 | 83,50 | 33,67 | 13,92 |
| 80/20 | 27,23 | 27,76 | 11,15 |

Согласно полученным данным установлено, что для каждого вида смол высокое значение $K_{всп}$ достигается при разных соотношениях матрицы и наполнителей. Так, для акриловых ОЗС наибольшее значение вспенивания будет наблюдаться при большем содержании ФН (до 70%) и меньшем содержании связующего (до 30%), в то время как у эпоксидных ОЗС пик вспенивания наблюдается при содержании ФН до 40% (KER-300) и 60% (YD-011) и содержании матрицы 60% и 40% соответственно. Интерес вызывает и то, что одинаковые по виду смолы дают совершенно разные результаты. Возможно, это связано со значением эпоксидной эквивалентной массы. Так, в смоле KER-300 ее значение варьируется от 600 до 666 [3], в то время как в YD-011 имеет величину 450–500 [4]. Соответственно, в эпоксидной смоле KER-300 имеется меньшее количество эпоксидных групп. Вероятно, реакция интумесценции требует наличия какого-то определенного «порогового» количества функциональных групп, при котором процесс вспенивания будет более полным и завершенным. Следовательно, для получения нужного значения реакционноспособных функциональных групп для смолы с низким их содержанием необходима компенсация за счет увеличения доли смолы в составе. Однако данное предположение основывается на одних лишь на догадках автора. Известно лишь то, что влияние на процесс протекания реакции пенообразования влияет степень пиролиза полимера и наличие гидроксильных групп в его составе.

Таким образом установлено, что на коэффициент вспенивания огнезащитных составов влияет количество и соотношение функциональных наполнителей. По результатам проведенных экспериментов установлено, что эпоксидные ОЗС имеют бóльшие коэффициенты вспенивания, чем акриловые, при степени наполнения 60%. Также установлены соотношения, обеспечивающие максимальное увеличение кратности пены: 25 : 21 : 15 для акриловых составов, 30 : 5 : 25 для эпоксидных. Соответственно, использование эпоксидной смолы будет способствовать бóльшему пенообразованию и, соответственно, лучшей защите субстрата от высокотемпературного воздействия. Высокое значение вспенивания в эпоксидных составах будет достигаться при содержании ПФА от 30 %, а МЛ до 30%, при этом строгого фиксирования содержания ПЭ не требуется. Для получения хорошо вспенивающихся акриловых ОЗС необходимо фиксировать все три ФН в определенных диапазонах, значение которых составляют 20–30% для ПФА, 25–35% для ПЭ, 15–25% для МЛ.

Как видно из таблицы, составы на основе эпоксидной смолы YD-011 имеют большее значение коэффициента вспенивания, чем составы со смолой KER-300. Также установлено, что при меньшем содержании функциональных наполнителей акриловые составы имеют меньший коэффициент вспенивания, чем эпоксидные, а при содержании наполнителей от 60 до 70% наблюдается резкое его увеличение в акриловых составах, что для эпоксидов составов не характерно и может говорить о влиянии природы и качества связующего на эффективность огнезащитных ЛКМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по оценке качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах. – Москва: ВНИИПО, 2011.
2. Ненахов С. А., Пименова В. П. Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония// Пожаровзрывобезопасность. Сер. 7. – 2009. – Т. 18. – С. 51–58.
3. ООО «AVOGADRO». Epoxy resin YD-011x75. Технические характеристики. / ООО «AVOGADRO» // Оптовая торговля промышленной химией. Каталог продукции [Электронный ресурс]. – 2024. – Режим доступа: <https://www.avogadro.su/>. – Дата доступа: 15.01.2024.
4. «Kumho P&B Chemicals». Technical Datasheet of epoxy resin KER 3001-x-75. / «Kumho P&B Chemicals» // The material selection platform. Product Catalog [Электронный ресурс]. – 2024. – Режим доступа: <https://omnexus.specialchem.com/>. – Дата доступа: 15.01.2024.