

ОСНОВНІ ТЕНДЕНЦІЇ СТВОРЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ СПУЧУЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

Цапко Ю.В., д.т.н., с.н.с.,
Кравченко А.В., м.н.с.,
Кривенко П.В., д.т.н., професор,
Ніколаєнко М.В., студентка,
*Київський національний університет будівництва і архітектури,
Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського*
krav.anastasiya@gmail.com

Анотація. Проведено літературний огляд і аналіз основних напрямків в захисті будівельних конструкцій від впливу вогню. Розглянуто різновиди сировинних компонентів і їх роль у формуванні структури спучуючих покриттів, а за допомогою хімічних реакцій описаний процес її утворення при нагріванні. Складена порівняльна характеристика існуючих спучуючих покриттів на органічній і неорганічній основі. Враховуючи недоліки, що знижують ефективність використання кожного виду покриття для вогнезахисту, встановлена необхідність створення нових органо-неорганічних композицій з додаванням мінеральних речовин.

Ключові слова: вогнезахист, спучуючі покриття, будівельна конструкція, органо-неорганічна композиція, в'язуче.

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ СОЗДАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Цапко Ю.В., д.т.н., с.н.с.,
Кравченко А.В., м.н.с.,
Кривенко П.В., д.т.н., професор,
Ніколаєнко М.В., студентка,
*Киевский национальный университет строительства и архитектуры,
Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского*
krav.anastasiya@gmail.com

Аннотация. Проведен литературный обзор и анализ основных направлений в защите строительных материалов от воздействия огня. Рассмотрены разновидности сырьевых компонентов и их роль в формировании структуры вспучивающихся покрытий. С помощью химических реакций описан процесс вспучивания покрытия при его нагревании. Составлена сравнительная характеристика существующих вспучивающихся покрытий на органической и неорганической основе. Учитывая недостатки, снижающие эффективность использования каждого вида покрытия для огнезащиты, установлена необходимость создания новых органо-неорганических композиций с добавлением минеральных веществ.

Ключевые слова: огнезащита, вспучивающиеся покрытия, строительная конструкция, органо-неорганическая композиция, вяжущее.

MAIN TRENDS OF THE FIREPROOF SWELLING COMPOSITION FOR CONSTRUCTION

Tsapko Yu.V., Doctor of Engineering, Senior Research Scientist,

Kravchenko A.V., Junior Researcher,
Kryvenko P.V., Doctor of Engineering, Professor,
Nikolaenko M.V., student,
Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture
Scientific Research Institute for Binders and Materials named V.D. Glukhovsky
krav.anastasiya@gmail.com

Abstract. A literature review and analysis of the major trends in the protection of construction materials from fire exposure was done. The variety of raw materials and their role in the formation of intumescent coatings structure was considered. Coating process blistering, using chemical reactions when it is heated was described. A comparative characteristic of existing intumescent coatings on organic and inorganic basis was made up. Disadvantages that reduce the efficiency of each type cover use for fire protection, such as low physical and mechanical properties and durability – for coatings on inorganic-based, high smoke generation and toxicity of gases in case of fire – for organic-based coatings are determined. The necessity of new organic-inorganic compositions creation with the addition of mineral substances, the use of which in the organic-inorganic compositions will help to eliminate these deficiencies, improve the coatings fire-protection due to the formation of heat-resistant phases in the protective layer of pinokoks is established.

Keywords: fire-protection, intumescent coatings, building construction, organic-inorganic composition, binder.

Вступ. Останнім часом в Україні підвищилась зацікавленість до результатів наукових розробок в області створення високоефективних засобів захисту будівельних конструкцій від впливу пожежі та їх впровадження. В зв'язку з цим визначається необхідність розвитку робіт в даному напрямку з наданням особливої уваги розробці ефективних вогнезахисних покриттів з метою їх використання при спорудженні як об'єктів загальнобудівельного, так і спеціального призначення, де використання антипіренних сумішей малоефективне.

Відомі методи забезпечення необхідної межі вогнестійкості будівельних конструкцій (обетонування, оштукатурювання цементно-пісочними розчинами, використання цегельної кладки) малоефективні [1, 2], а нанесення полегшених матеріалів і легких заповнювачів – спученого перліту й вермикуліту, мінерального волокна, що володіють високими теплоізоляційними властивостями або основаних на використанні плитних і листових теплоізоляційних матеріалів (гіпсокартонних і гіпсоволокнистих листів і ін.) для зовнішніх конструкцій призводить до значних матеріальних затрат та збільшення об'єму конструкції [3].

Мета і завдання. Мета даної роботи – проаналізувати основні тенденції створення вогнезахисних спучуючих покриттів та визначити їх недоліки для створення більш ефективного покриття. Для досягнення цієї мети поставлені завдання:

- проаналізувати спучуючі вогнезахисні покриття на органічній і неорганічній основі;
- визначити недоліки існуючих спучуючих покриттів для вогнезахисту;
- проаналізувати процес спучення покриттів;
- виявити роль мінеральних речовин у створенні більш ефективних органо-неорганічних покриттів.

Результати досліджень. Для вогнезахисту будівельних конструкцій знайшли широке застосування спеціальні покриття на органічній основі, а саме, наприклад, добавки до поліолефіну застосовують хлорпарафіни, які добре поєднуються з полімером, досить ефективні, однак можуть утворювати висоли; гексахлорціклопентадіен, його димери і аддукти з бутадієном, дівінілбензолом, ціклооктадієном, дивініл-бензолом або малеїновим ангідридом; броморганічних ціклоаліфатичні з'єднання – гексабромціклододекан, тетрабромціклооктан та ін., які при дії високої температури виділяють токсичні продукти

горіння [1, 3]. Підвищити ефективність вогнезахисного покриття уможливило, окрім виділення парів води та інертних газів і утворення на поверхні будівельної конструкції спученого шару коксу, який у значній мірі знижує процеси передачі тепла до матеріалу [4, 5].

Особливість вогнезахисту будівельних конструкцій полягає в створенні на поверхні елементів конструкцій теплоізолюючих екранів, що витримують високі температури й безпосередню дію вогню, наявність яких дозволяє сповільнити прогрівання матеріалу й зберігати конструкції свої функції при пожежі протягом заданого періоду часу та переводить деревину до важкогорючих матеріалів [6].

Для захисту від загоряння фахівці продовжують рекомендувати в основному сполуки фосфору, бору, галогеніди, відомі ще з часів Гей-Люссака [7]. Встановлено, що більш ефективними антипіренами на основі фосфоровмісних сполук є полімерні конденсовані форми [8], за вміст поліфосфату амонію, коефіцієнт спучування вогнезахисної композиції збільшується у десятки разів [9].

Найпростіші високотемпературні і вогнезахисні засоби на основі неорганічних в'язучих матеріалів містять у своєму складі зв'язану воду, яка під час нагрівання випаровується і блокує перенос тепла до захищеної поверхні, де у якості зв'язки використовують натрієве рідке скло, портландцемент, глиноземистий цемент, фосфатні і алюмосилікатні в'язучі [10]. Однак, такі покриття є недовговічними та неефективними, а також не забезпечують достатньої адгезійної міцності, оскільки вони мають великий температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Перспективним напрямком досліджень є підвищення вогнестійкості будівельних конструкцій за допомогою епоксидних композицій, які модифіковано мінеральними дисперсними наповнювачами і антипіренами, однак такі покриття відносяться до матеріалів з високою димоутворювальною здатністю і токсичністю продуктів горіння [11, 12].

За останні роки з запропонованого напрямку досліджень відомі роботи, які направлені на синтез покриттів з використанням органічних лаків, тугоплавких оксидів і силікатів, які в процесі нагрівання утворюють термо- і жаростійкі керамічні фази [13-15]. Найбільш розповсюджені емалеві та склокристалічні покриття [13, 14], проте вони не можуть забезпечити надійного захисту конструкцій в умовах температур понад 1000 °С, оскільки за вищих температур експлуатації проходить руйнування органічної складової, а нанесене покриття стає пористим, що значно погіршує його експлуатаційні властивості.

Ефективність застосування вогнезахисних покриттів на основі органічних речовин показана в роботах [16-21], де за рахунок дії антипіренів та спінювачів можливо значно впливати на формування порового шару пінококсу, а також на підвищення стійкості, щільності і міцності коксового шару внаслідок направлено формування полімерних добавок. Однак ці дослідження направлені для виготовлення полімерно-неорганічних вогнезахисних покриттів, які не можуть забезпечити вогнестійкість будівельних конструкцій протягом досить тривалого часу, димоутворювальну здатність та є надто дорогими. Відомі роботи по вивченню взаємодії поліфосфату амонію з тальком та встановлено взаємодію продуктів його розкладу за температури понад 600 °С з утворенням великої кількості аморфних з'єднань, збільшення нелеткого залишку та утворення однорідного гомогенного шару [17, 18]. У вказаних роботах наведені компонентні склади, їх ефективність та термічні характеристики покриття, структурні перетворення та зміни фазового складу в процесі експлуатації. Встановлено, що у формуванні їх прогнозованого рівня якості, зокрема, функціональності та довговічності покриттів, важливе місце займають вид плівкоутворювача вихідної композиції, вид наповнювача та структура покриття.

По аналізу літературних даних складена порівняльна характеристика покриттів на основі неорганічного і органічного в'язучого і наведена в табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика вогнезахисних спучуючих покриттів

Покриття	Основні сировинні компоненти	Коефіцієнт спучення	Середні строки служби	Димоутворювальна здатність	Токсичність продуктів горіння
на основі неорганічних в'язучих	натрієве рідке скло, портландцемент, глиноземистий цемент, фосфатні і алюмосилікатні в'язучі	10...20	в атмосферних умовах – 3 всередині приміщення – 7	середня	нетоксичні
на основі органічних в'язучих	поліфосфат амонію, пентаеритрит, меламін, карбамід, органічні аміни або амідни	20...40	в атмосферних умовах – 5 всередині приміщення – 12	висока	токсичні

Спучуючі вогнезахисні матеріали діють за принципом істотного зниження теплопровідності утворених ними покриттів в результаті перетворення їх при інтенсивному тепловому впливі в пінококсові ніздрюваті шари, які значно відсувають в часі як момент загорання горючих конструкцій з дерева, пластмас, органічних пресматеріалів і т.п., так і нагрівання протягом заданого часу будівельних конструкцій до неприпустимо високих температур, яка знижує їх конструкційну міцність.

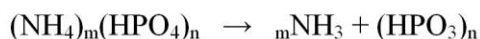
Зазвичай вогнезахисне покриття містить наступні основні компоненти: каталізатор, що розкладається при підвищенні температури з утворенням неорганічної кислоти; вуглевод, при взаємодії якого з вказаною кислотою утворюється вуглецевий звуглений шар; в'язуче, яке при підвищенні температури розплавляється, що сприяє утворенню обвугленого ізоляційного шару; спучуючий агент, який розкладається одночасно з розплавленням в'язучого, виділяючи значну кількість негорючих газів, що супроводжується спінюванням і багаторазовим (до 40 разів) збільшенням товщини покриття, перетвореного в ізоляційний обвуглений шар, що захищає будівельну конструкцію від подальшого впливу підвищених температур [19].

Вогнезахисні спучуючі композиції являють собою досить складні багатокомпонентні системи, оскільки до їх складу входять три основні компоненти: каталізатор коксування, коксуотворюючий і спінюючий агенти. В якості каталізатора, як правило, виступають фосфоровміщуючі з'єднання і найчастіше поліфосфат амонію (ПФА). Вміст ПФА у композиції в багатьох рецептурах пояснюється його участю в утворенні коксової структури. В якості сировини для утворення вуглецевого каркасу спіненого шару, як правило, використовують поліспирти, а в якості порофору – органічні аміни або амідни, що виділяють при підвищених температурах негорючі гази – діоксид вуглецю, азот, аміак, які і спінюють систему. Найбільш популярними в сучасних рецептурах, що спучуються з поліспиртів є гліцерин і пентаеритрит, а з амінів – меламін і карбамід. Для виконання звичайних захисно-декоративних функцій і для тривалого збереження вогнезахисних характеристик в процесі експлуатації в якості плівкоутворювачів при виготовленні вогнезахисних композицій, що спучуються, найчастіше використовуються термопластичні полімери, а саме гомо- або сополімери вінілацетату або інші водно-дисперсійні в'язучі [20, 21].

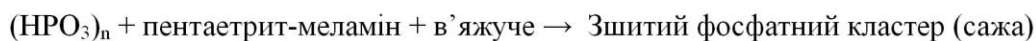
У вихідному стані вогнезахисні композиції являють собою тверді гетерогенні, гетерофазні зернисті системи, що складаються з випадково розташованих часток розмірами від 1 до 40 мкм і великої кількості пор. Коли вогнезахисне покриття піддається нагріву, починається серія хімічних реакцій: поліфосфат амонію розкладається і виділяє фосфорну кислоту; фосфорна кислота викликає дегідратацію пентаеритриту або діпентаеритриту з утворенням сажі; порофор розкладається, виділяючи негорючі гази, які змушують сажу

пінитися, тим самим утворюючи спучену структуру, що є високоефективною теплоізоляцією [21] (рис. 1).

I. Частковий розклад поліфосфату амонію $T > 250^{\circ}\text{C}$



II. Утворення фосфатного кластера $T \approx 280 \div 300^{\circ}\text{C}$



III. Утворення пінококсу $T > 300^{\circ}\text{C}$

Рис. 1. Схема утворення пінококсу при термічній дії

Недоліком спучуючих композицій, що наведені вище є їх невисока механічна міцність, можливе зниження вогнезахисних характеристик покриттів в процесі їх експлуатації внаслідок висолоутворення, висока вартість, а при тривалому вогневому впливі пінококс поступово вигоряє і після закінчення певного часу, як правило, не перевищує однієї години, механічно руйнується і відшаровується від поверхні (рис 2.).

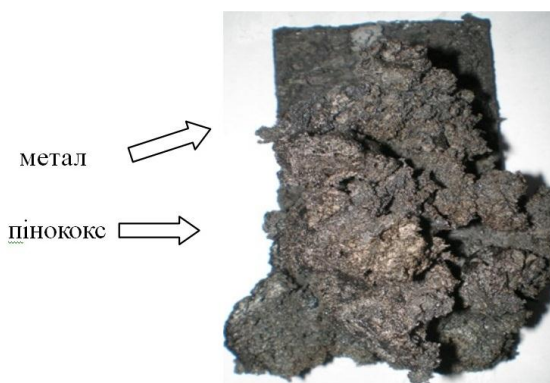


Рис 2. Вигляд покриття після вогневого впливу протягом 65 хвилин

Окрім того, враховуючи, що температура утворення теплоізоляційного шару пінококсу становить понад 300°C та не уможливує застосування таких композицій для захисту деревини, інтенсивний розклад якої починається за температури 215°C , і постає питання щодо зниження температури утворення захисного шару для таких матеріалів.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Використання мінеральних речовин у органо-неорганічних композиціях може усунути зазначені недоліки, підвищити вогнестійкість покриттів за рахунок утворення термостійких фаз у захисному шарі пінококсу.

Приведений аналіз стане підґрунтям для розробки нового типу вогнезахисних покриттів для будівельних конструкцій, які дозволять сповільнити прогрівання матеріалу й зберігати конструкції свої функції при пожежі протягом заданого періоду часу.

Література

1. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник / С.В. Собурь. – 2-е изд., доп. (с изм.). – М.: Спецтехника, 2003. – 240 с.
2. Ройтман В.М. Инженерные решения по оценке огнестойкости проектируемых и реконструируемых зданий / В.М. Ройтман. М.: Ассоциация “Пожарная безопасность и наука”, 2001. – 382 с., ил.
3. Романенков И.Г. Огнезащита строительных конструкций / И.Г. Романенков, Ф.А.

Левитес. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.

4. Стахов В.Л. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования // Строительные материалы / В.Л. Стахов, А.М. Герашенко. – М.: Стройиздат. – 2002, № 6. – С. 2-6.

5. Ненахов С.А. Проблемы огнезащитной отрясли / С.А. Ненахов, В.П. Пимонова, А.Л. Пименов // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 12. №12. – С.19-26.

6. Цапко Ю.В. Визначення впливу модифікаторів деревини на вогнестійкість дерев'яних конструкцій / Ю.В. Цапко // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – Рівне: НУВГП, 2013.-ип.. 25. – С. 472-479.

7. Жартовский В.М. Профилактика горения целлюлозовмісних матеріалів. Теория та практика / В.М. Жартовський, Ю.В. Цапко – К.: ДП “Друкарня МВС України”, 2006. – 248 с.

8. Балакин В.М. Сравнительная оценка огнезащитных свойств вспенивающихся покрытий на основе фосфата аммония и водорастворимых аммониевых солей аминотилефосфоновых кислот / В.М. Балакин, А.М. Селезнев, В.В. Белов // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23. №11. – С. 34-41.

9. Гравит М.В. Оценка порового пространства пенококса огнезащитных вспучивающихся покрытий / М.В. Гравит // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. №5. – С. 33-38.

10. Беликов А.С. Применение жидкостекольных композиций в качестве огнетушащих покрытий / А.С. Беликов // Вопросы химии и технологии. – Донецк, 2000. №1. – С. 21-28.

11. Еремина Т.Ю. Особенности и принципы построения рецептур огнезащитных вспучивающихся композиций на основе эпоксидных смол / Т.Ю. Еремина, М.В. Гравит, Т.Ю. Дмитриева // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21. №7. – С. 52-56.

12. Еремина Т.Ю. Назначение огнезащитных вспучивающихся композиций на основе эпоксидных смол и преимущества их использования / Т.Ю. Еремина, М.В. Гравит, Т.Ю. Дмитриева // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21. №8. – С. 56-60.

13. Гивлюд М.М. Температуростійкі силікатні захисні покриття для металів та сплавів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану / М.М. Гивлюд, О.І. Башинський, С.Я. Вовк // Збірник наукових праць Львівського державного університету БЖД. – 2011. – № 18. – С. 40-45.

15. Тимофеева С.В. Материалы пониженной пожарной опасности с покрытием на основе жидких силоксановых каучуков, отвержденных методом полиприсоединения / С.В. Тимофеева, А.С. Малясова, О.Г. Хелевина // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20. №9. – С. 22-25.

16. Анцупов Е.В. Антипирены для пористых материалов / Е.В. Анцупов, С.М. Родивилов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20. №5. – С. 25-32.

17. Ненахов С.А. Экспериментальное изучение влияние толщины вспенивающихся покрытий на огнезащитную эффективность / С.А. Ненахов, В.П. Пимонова // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20. №5. – С. 41-47.

18. Гравит М.В. Исследование влияния различных факторов на коэффициент вспучивания органорастворимых огнезащитных покрытий / М.В. Гравит // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – №6. – С.12-16.

19. Ненахов С.А. Динамика вспенивания огнезащитных покрытий на основе органо-неорганических составов / С.А. Ненахов, В.П. Пимонова // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20. №8. – С. 17-24.

20. Ненахов С.А. Влияние концентрации газообразующего агента на закономерности развития пенококса огнезащитных составов / С.А. Ненахов, В.П. Пимонова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. №3. – С. 14-26.

21. Ненахов С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) / С.А. Ненахов, В.П. Пимонова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. №8. – С. 11-58.

Стаття надійшла 4.12.2016