

УДК 614.841.33

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВСПУЧИВАНИЯ И ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВСПУЧЕННОГО СЛОЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВИБРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И КОНСТРУКЦИЙ

Березовский А.И., Маладыка И.Г., к.т.н., доцент,
Академия пожарной безопасности имени Героев Чернобыля, Украина

e-mail: andrey82-07@mail.ru

Определены коэффициент вспучивания и прочностные характеристики вспученного слоя огнезащитных вибростойких покрытий для противопожарной защиты металлических элементов и конструкций. Установлены зависимости изменения показателей огнезащитной эффективности (коэффициент вспучивания, прочность вспученного слоя, термостойкость пенококса) вспученных составов при различном содержании наполнителей (полифосфат аммония и интеркалированный графит), которые позволяют регулировать характеристики разрабатываемых модифицированных эпоксидных материалов. Установлено, что по результатам исследований огнезащитное вибростойкое покрытие может применяться для защиты металлических конструкций и элементов от воздействия на них высокой температуры в условиях вибрации.

The strength characteristics of heat-insulating expanded layer of fireproof vibroresistant coatings for fire protection of metal items are defined. The dependence of fireproof efficiency indicator changes (expanding ratio, expanded layer strength), coked cellular material heat resistance of expanded compositions with different fillers content (ammonium polyphosphate and intercalated graphite), allowing to regulate characteristics of worked out modified epoxy materials is determined. The results of research prove the ability of fireproof vibroresistant coating to be used for metal constructions and item protection in vibrating conditions.

(Поступила в редакцию 27 ноября 2012 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Металлические изделия и конструкции при воздействии на них высоких температур теряют теплоизоляционную и несущую способности. Соответственно время огнезащиты до наступления этих критических состояний в данных условиях необходимо увеличивать. Одним из способов повышения времени защитного действия металлических конструкций является нанесение на их поверхность огнезащитных покрытий. Такие покрытия замедляют динамику прогрева металла.

На сегодняшний день все эти средства применяют для огнезащиты металлических конструкций и элементов, которые находятся, преимущественно, в статическом состоянии [1, 2]. При приложении нагрузок к конструкциям, заставляющих их частично изменять свою форму (сгибание, деформация, вибрация) структура огнезащитного покрытия может полностью или частично меняться, трескаться и покрытие может осыпаться. Этим конструкции становятся незащищенными от воздействия высоких температур. К ним относятся фермы, балки, арки, рамы, воздухопроводы и т.д. На заводах и фабриках повышенный уровень вибраций конструкций могут создавать дробилки, центрифуги, вентиляторы, дымососы, компрессоры. То есть, существует целый спектр конструкций и элементов, которые поддаются вышеуказанному влиянию. Поэтому, направление разработки огнезащитных покрытий для противопожарной защиты металлических элементов и конструкций в условиях вибрации является актуальным.

Для снижения уровня вибрации в различных отраслях техники и народного хозяйства широкое применение находят различные полимеры и полимерные композиционные материалы, обладающие специфическими динамико-механическими свойствами [3]. Однако, существенным недостатком данных материалов является отношение этих материалов к горючим. При литературно-патентных исследованиях установлено, что одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы, является использование модифицированных эпоксиполимеров.

Наполненные эпоксидные полимеры благодаря высоким показателям прочности, химической стойкости, адгезии к многим материалам, широко применяются для огнезащиты строительных материалов и конструкций.

Вместе с тем, повышение огнезащитной эффективности является задачей по определению комплекса характеристик создаваемого материала. При этом, в комплекс характеристик должен входить параметр поглощения нагрузок от вибрации разрабатываемых покрытий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Учитывая вышеизложенное, нами было разработано огнезащитное покрытие на основе эпоксиполимеров с повышенными вибропоглощающими свойствами. Учитывая практическую направленность работы использовались компоненты, производимые промышленностью Украины.

В качестве связующего использовали олигомер-олигомерную систему: олигоэфиртрициклокарбонат марки Лапролат-803, эпоксидиановую смолу марки ЭД-20. В качестве наполнителей, обеспечивающих снижение горючести, получения прочного защитного коксового слоя и снижения вибрации использовали полифосфат аммония ПФА и интеркалированный серной кислотой графит марки ИГАК-1. Для отверждения композиций использовали расчетное количество диэтилентриаминa марки ДЭТА.

Вибропоглощающие свойства разработанного нами покрытия определялись максимальными значениями тангенса угла механических потерь $tg\delta$ или модуля механических потерь G'' , что является мерой рассеивания энергии [4]. Максимальные значения $tg\delta$ наблюдаются в области главного релаксационного перехода, т.е. в области перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние, где частота координированного движения сегментов цепей полимера (10-50 атомов углерода) имеет ту же величину, что и частота механического воздействия. Температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное, которая называется температурой стеклования T_c , зависит от времени: чем быстрее выполняется испытание, тем она выше, потому что труднее становится полимерному телу реагировать на воздействие. Обычно в динамическом эксперименте рост частоты в 10 раз сопровождается ростом T_c на 3-7 °С [5].

Научно-техническую задачу создания эффективных огнезащитных вибропоглощающих материалов на основе полимеров решали путем использования реакционно-способных олигомеров и антипиренов. Такой подход экономически обоснован и поэтому является актуальным. Вязкоупругие характеристики полимеров обусловлены их химической природой, строением полимерной цепи и межмолекулярным взаимодействием между ними [6]. Поэтому, высокую демпфирующую способность имеют полимеры, сочетающие гибкость полимерной цепи и высокие значения межмолекулярного взаимодействия.

С точки зрения технологии получения и применения вибропоглощающих покрытий, наиболее целесообразное использование систем на основе смесей олигоэфиртрициклокарбонатных и эпоксидиановых олигомеров. При отверждении указанных смесей олигомеров аминами при комнатной и повышенной температуре получены сшитые

эпоксигидроксиуретановые полимерные композиции. Эти композиции сочетают в себе высокие значения адгезионной прочности и тангенса угла механических потерь.

В качестве основного метода исследования вязкоупругих свойств выбран метод динамической механической спектроскопии, который реализовывался на крутящем маятнике – динамическом релаксометре [7]. Из экспериментальных данных рассчитывались динамический модуль сдвига G' , тангенс угла механических потерь $tg\delta$ и модуль потерь G'' .

С точки зрения минимизации влияния внешних механических воздействий на изменение структуры полимера в процессе эксперимента диапазон, в котором наиболее целесообразно проводить изучение вязкоупругих свойств полимеров, лежит в области ультранизких частот 10^{-3} - 10^1 Гц. В связи с этим, частота затухающих крутильных колебаний маятника в наших экспериментах составляла 0,7-1 Гц в температурном интервале от -100 °С до $+100$ °С. Погрешность измерения для динамического модуля сдвига не превышала 5 %, а для тангенса угла механических потерь – 10%.

Модуль высокоэластичности E_{BC} исследованных полимеров определяли при одноосном сжатии при температуре, превышающей температуру стеклования на 50 °С. Образцы полимеров твердели в течение 7 суток при 25° (холодное отверждение режим I) и при термообработке – 24 ч (25 °С) и 4 ч при 100 °С (режим II).

Исходя из результатов проведенных исследований можно отметить, что эпоксиуретановые полимерные вещества и наполненные ПФА композиты на их основе вблизи температуры стеклования характеризуются высокими значениями $tg\delta = 0,7 - 0,98$. При этом, более высокие значения модуля потерь G'' среди наполненных веществ имеют эпоксиуретановые композиты, модифицированные Т-111 и ЭД-20. Однако, при повышении температуры композиты переходят в высокоэластичное состояние, где модуль сдвига и, соответственно, модуль потерь уменьшаются. Поэтому уровень вибропоглощающей способности в высокоэластичном состоянии, которая простирается от -20 до $+80$ °С и выше можно оценить по величине механических потерь. Наибольшие значения $tg\delta = 0,45 - 0,47$ в высокоэластичном состоянии наблюдаются для наполненных антипиреном ЭУ материалов на основе смеси ЭД-20: Л-803 и, с практической точки зрения, этот материал может быть использован в качестве основы для огнезащитных и вибропоглощающих материалов, работоспособных при температуре от -20 °С до $+80$ °С.

Одной из характеристик, что существенно влияет на огнезащитную эффективность состава для металлических конструкций, является коэффициент вспучивания (K_B). Испытания на коэффициент вспучивания проводили по методике, описанной в [8]. Результаты испытаний коэффициента вспучивания от содержания ПФА представлены на рис. 1.

Огнезащитная эффективность состава, определяемая показателем огнестойкости защищаемой конструкции, зависит не только от величины KI , но и от объема и плотности вспученного слоя, а также его устойчивости к выгоранию и механическому разрушению. Важным обстоятельством, влияющим на все стадии горения полимеров, является образование кокса при воздействии пламени на полимер. Образование кокса приводит к снижению выхода горючих продуктов в газовую фазу, уменьшение потока горючих газов к пламени. Таким образом, одним из способов снижения горючести полимерных материалов является влияние на направление деструкции полимера в сторону увеличения количества кокса. Введение в полимерную основу фосфорсодержащих антипиренов (ПФА) приводит к увеличению коксового слоя, так как в процессе пиролиза фосфорсодержащие соединения превращаются в фосфорные кислоты и их ангидриды, катализирующие дегидратацию и дегидрирование, а также способствуют процессу карбонизации. Огнезащитная эффективность вспученного состава во многом зависит не только от объема и плотности создаваемого при горении вспученного слоя, а также от его устойчивости к выгоранию и механического разрушения, адгезии к защищаемой поверхности, после вспучивания. Поэтому определяли выход коксового остатка ($M_{КО}$) вспученных эпоксидных композиций по

изменению массы покрытия до и после испытания при 600 °С в течение 5 минут. Механическую прочность вспученных составов (F , г/см²) оценивали методом пенетрации поверхности пенококса индентором, диаметром 5 мм [9]. Результаты испытаний коэффициента вспучивания (K_B), механической прочности (F , г/см²) и выхода коксового остатка ($M_{КО}$) огнезащитных составов при различном содержании ПФА представлены в таблице 1.

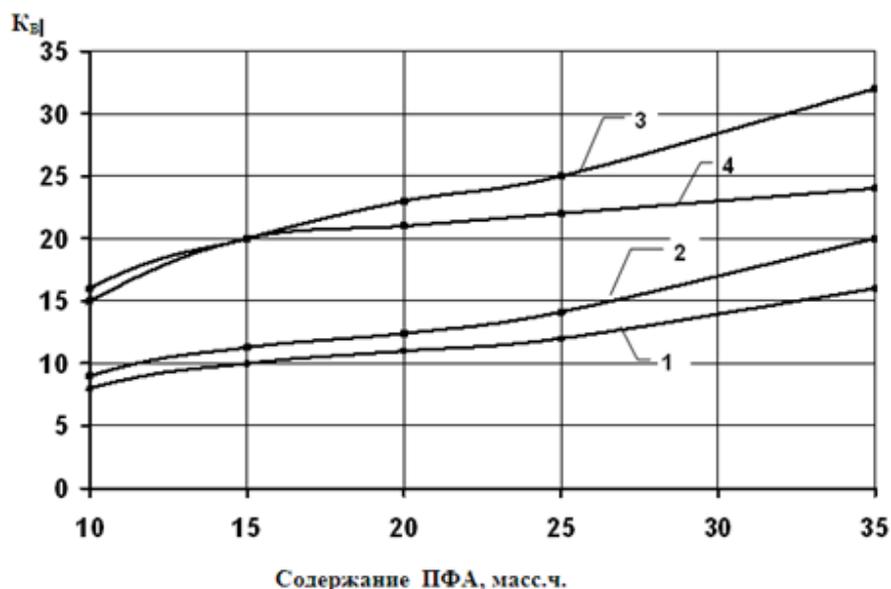


Рисунок 1 – Изменение коэффициента вспучивания эпоксиуретановых композиций в зависимости от содержания ПФА: Л-803: ЭД-20 = 90:10 масс. ч. (1), 80:20 масс. ч. (2), 70:30 масс. ч. (3), Л -803: Т-111 = 80:20 масс. ч. (4)

Таблица 1 – Огнезащитная эффективность вспученных огнезащитных вибростойких покрытий

Композиция	K_B			$M_{КО}$, %			F , г/см ²		
	15	25	35	15	25	35	15	25	35
Л-803/ЭД-20 90/10 масс. ч.	11	14	20	20,4	21,3	22,1	130	105	92
Л-803/ЭД-20 80/20 масс. ч.	12	15	18	20,1	20,9	21,7	84	61	54
Л-803/ЭД-20 70/30 масс. ч.	20	25	32	20,2	20,9	21,5	60	48	34
Л-803/Т-111 80/20 масс. ч.	20	22	24	19,9	20,8	21,6	40	24	18

Как известно, ненаполненные модифицированные уретановые композиции практически не образуют карбонизированного слоя. Введение в композицию 10 масс. ч. ПФА приводит к резкому увеличению высоты вспученного слоя и массы коксового остатка, а наибольший коэффициент вспучивания ($K_B = 33$) имеет состав, содержит 35 масс. ч. ПФА, однако, при этом, прочность пенококса снижается в 1,5-2 раза, что приводит к снижению огнезащитной эффективности. Из табл. 1 видно, что соотношение компонентов в олигомерных матрицах также влияет на величину и прочность коксового слоя. Для систем

Л-803: ЭД-20 наблюдается следующая зависимость: с уменьшением содержания в композиции Л-803 от 90 до 70 масс. ч. коэффициент вспучивания увеличивается в 1,5-2, а прочность коксового слоя уменьшается в 2-2,5 раза при одинаковом содержании ПФА. Это, видимо, связано с тем, что Лапролат в процессе полимеризации образует редкосшитую структуру, поэтому при увеличении его содержания в полимерной матрице, поведение исследуемых композиций на начальных стадиях плавления приближается к термопластам, что способствует миграции газообразных продуктов деструкции на поверхность и образования мелкочаеистого пенококка.

Композиция, модифицированная кремнийорганическим олигомером (Т-111), представлена для сравнения огнезащитных свойств, которую за счет наличия органосилоксановых групп Т-111 рекомендуют применять в качестве связующего для огнезащитных составов. Эта система занимает промежуточное положение по величине коэффициента вспучивания между системой, модифицированной эпоксидиановым олигомером. Однако, прочность пенококса при этом наименьшая (22 г/см^2). Изменения состава эпоксиуретановых композиций в зависимости от модифицирующих олигомеров не оказывает существенного влияния на величину коксового остатка (табл. 1) и составляет для всех систем в пределах 18-22 %. Структура образовавшегося вспученного слоя зависит от содержания ПФА и олигоэфиртрициклокарбоната (Л-803) в составе композиций (рис. 2-4).

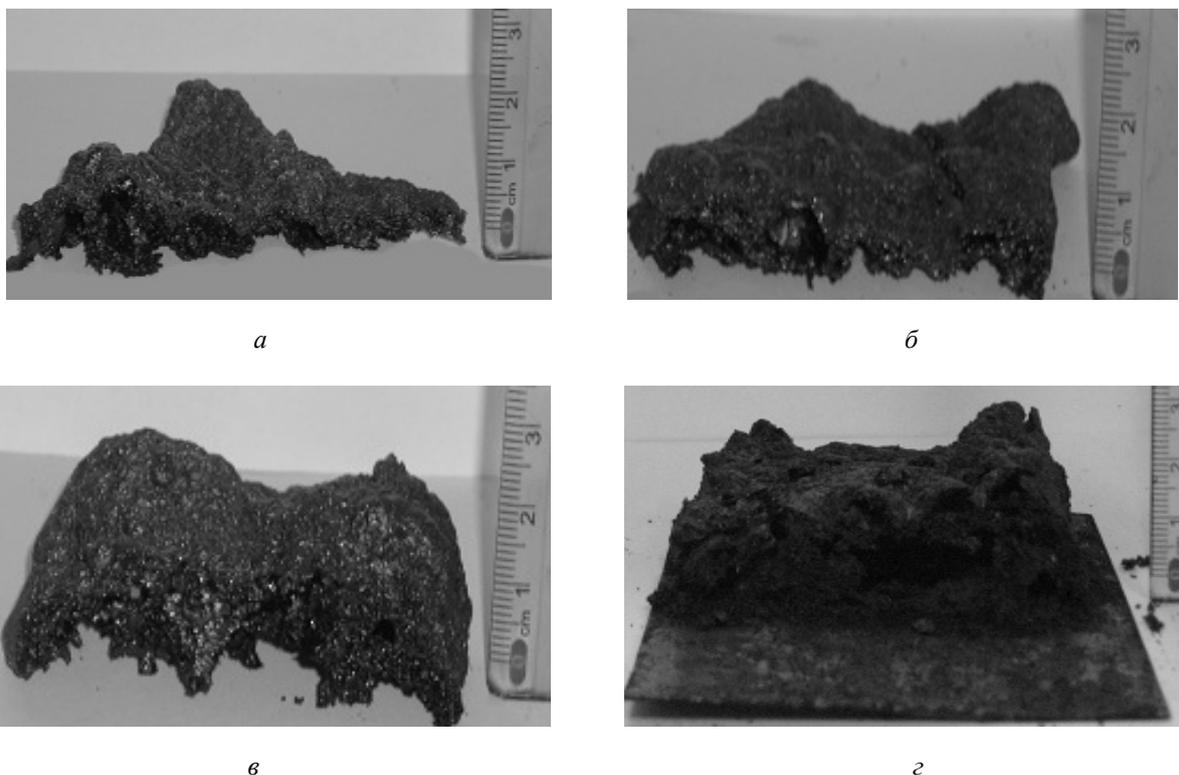


Рисунок 2 – Структура пенококка при содержании ПФА 15 масс. ч. для эпоксиуретановых составов: Л-803:ЭД-20 = 90:10 масс. ч. (а), 80:20 масс. ч. (б), 70:30 масс. ч. (в), Л-803: Т-111 = 80:20 масс. ч. (г)

Составы, содержащие небольшие количества ПФА (15 масс. ч. рис. 2), имеют упорядоченную мелко очаговую структуру, но при этом высота пенококка минимальная. С увеличением содержания наполнителя ПФА (до 35 масс. ч. рис. 4) наблюдается увеличение размеров ячеек, вплоть до появления больших воздушных полостей, что приводит к уменьшению прочности коксового остатка. Составы, содержащие 25 масс. ч. ПФА

обеспечивают достаточный коэффициент вспучивания (18-27) и прочность пенококса (45-110 г/см²). Лучшей огнезащитной эффективностью обладают такие огнезащитные средства, вспученный слой которых (пенококс) имеет мелкоячеистую структуру. В данном случае такую структуру пенококса имеют средства, содержащие от 10 до 15 масс. ч. ПФА. Однако, несмотря на низкое содержание наполнителя, пенококс имеет крайне малую прочность, и, как следствие, теплоемкость. Это отрицательно сказывается на огнезащитных свойствах покрытия. Наиболее рациональным является введение в огнезащитный состав наполнителя в количестве 20-25 масс. ч., так как пенококс в основном сохраняет ячеистую структуру, а содержание больших воздушных полостей незначительно. Органолептически установлено, что прочность и адгезия к субстрату пенококса огнезащитных вспученных составов, содержащих ПФА, не позволяет покрытию выполнять огнезащитную функцию, так как при незначительных воздействиях на него происходит отрыв, отлип или отслоения вспученного состава от подложки. С целью количественной оценки механической прочности вспученных составов применяли усовершенствованный метод пенетрации поверхности пенококса индентором. С целью улучшения прочности пенококсов, образующихся при вспучивании огнезащитных составов и их адгезии к субстрату, в состав, содержащий ПФА, вводили интеркалированный графит ИГАК-1, эффективность которого изучено в работах авторов Безуглого А.М. и Спирина-Смилка Е.Ю. [9, 10]. Было исследовано влияние содержания ПФА и ИГАК-1 на величину K_B , структуру и механическую прочность пенококсов. Для сравнения эффективности разработанных композиций были выбраны огнезащитные вспученные эпоксидные композиции авторов [9, 10]. Результаты исследований представлены в таблице 2.

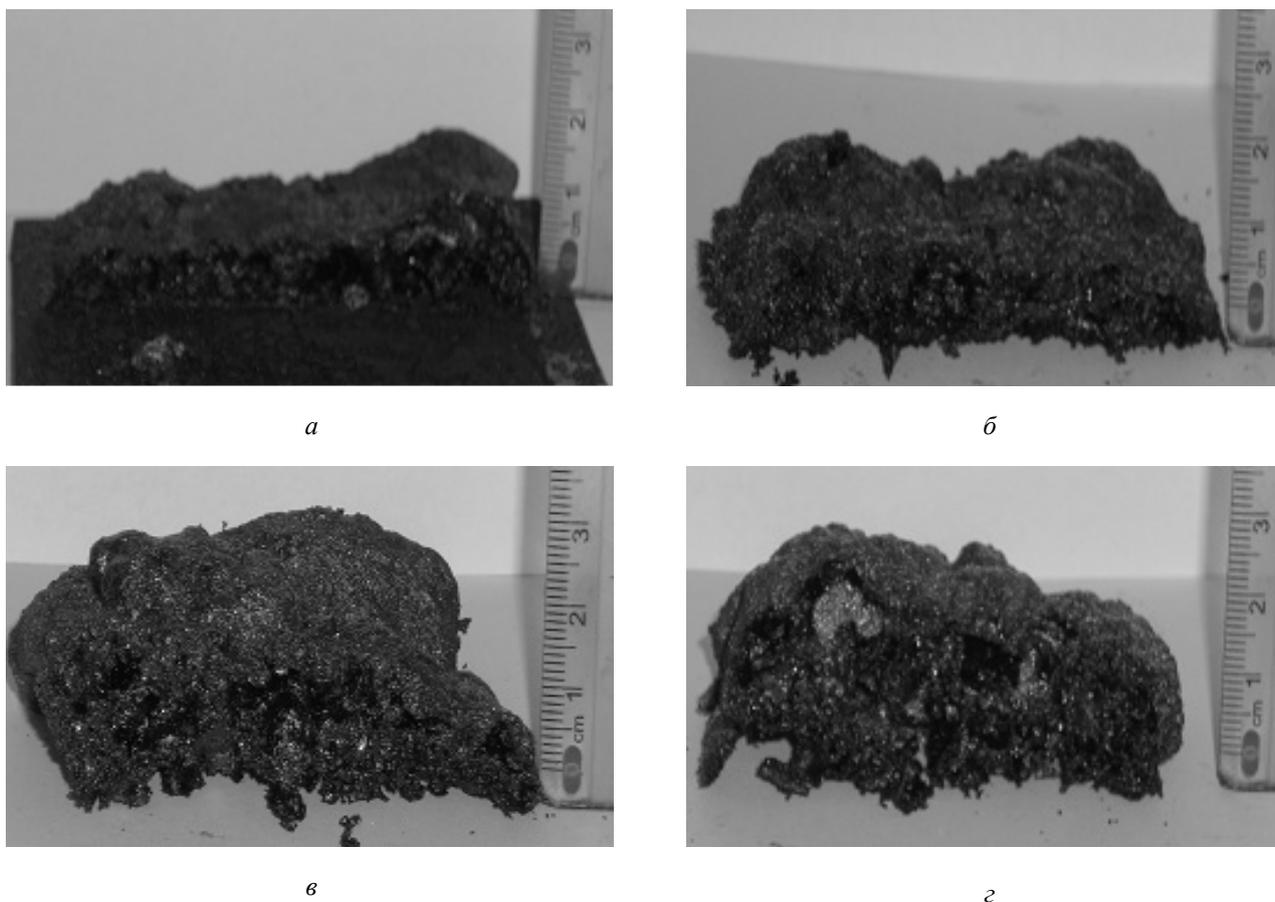


Рисунок 3 – Структура пенококса при содержании ПФА 25 масс. ч. для эпоксиретановых составов: Л-803: ЭД-20 = 90:10 масс. ч. (а), 80:20 масс. ч. (б), 70:30 масс. ч. (в), Л-803: Т-111 = 80:20 масс. ч. (г)

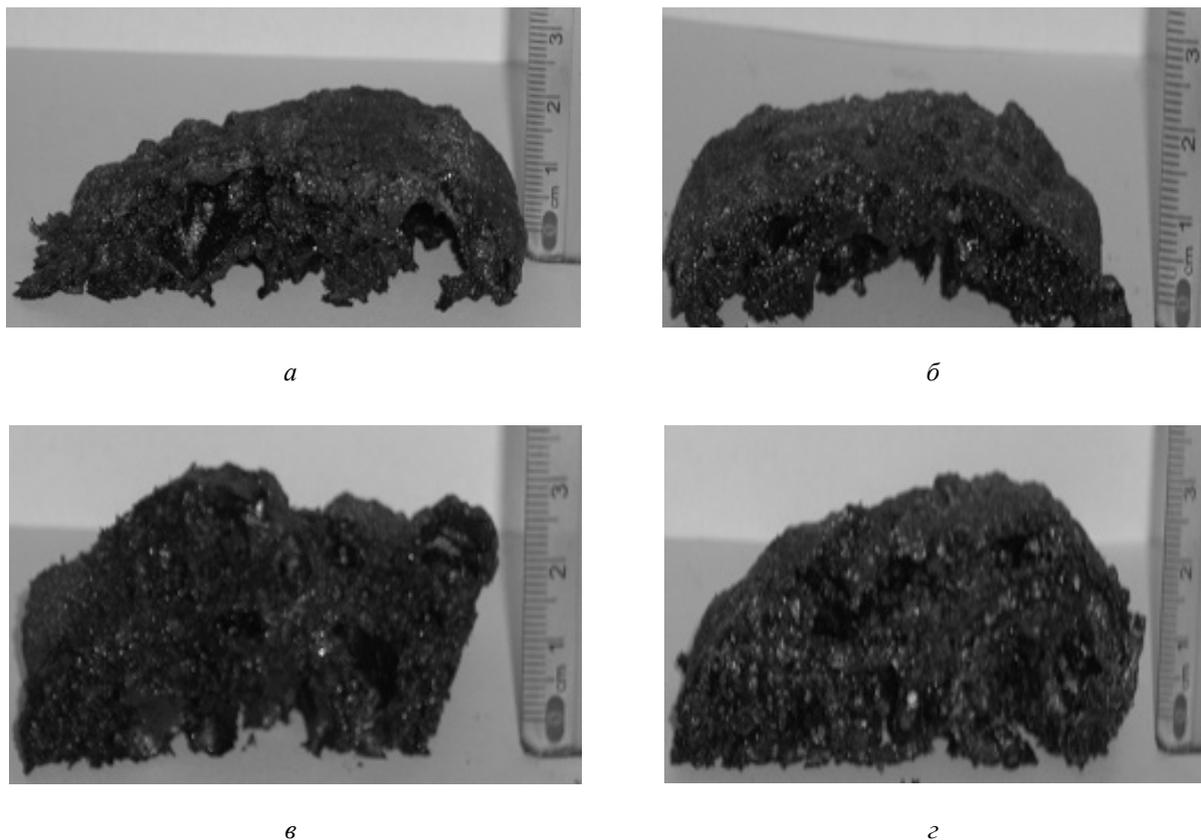


Рисунок 4 – Структура пенококса при содержании ПФА 35 масс. ч. для эпоксиуретановых составов: Л-803: ЭД-20 = 90:10 масс. ч. (а), 80:20 масс. ч. (б), 70:30 масс. ч. (в), Л-803: Т-111 = 80:20 масс. ч. (г)

Таблица 2 – Сравнение эффективности разработанных композиций

Состав композиций	Коэффициент вспучивания				Механическая прочность, г/см ²			
	Содержание ИГАК-1, масс.ч.							
	0	15	20	25	0	15	20	25
Л-803:ЭД-20:ПФА 80:20:25 масс. ч.	15	18	16	11	63	140	168	193
Л-803:ЭД-20:ПФА 80:20:15 масс. ч.	12	15	10	8	84	168	180	205
Л-803:ЭД-20:ПФА 80:20:20 масс. ч.	13,5	16	15	12	75	149	174	189
Л-803:ЭД-20:ПФА 70:30:25 масс. ч.	25	20	17	13	51	135	171	186
Л-803:ЭД-20:ПФА 70:30:20 масс. ч.	23	17	15	11	56	142	175	190
Л-803:ЭД-20:ПФА 70:30:15 масс. ч.	20	14	11	10	61	151	179	203
ЭД-20:Лапроксид-503:МАФ 100:5:23 масс. ч.	80	60	32	21	–	43	81	96

Структура образовавшегося вспученного слоя модифицированных уретановых композиций в зависимости от содержания наполнителей ИГАК-1 и ПФА в олигомер-олигомерных системе Лапролат-803: ЭД-20 представлена на рис. 5.

Из представленных данных видно, что при вводе интеркалированного серной кислотой графита происходит незначительное снижение коэффициента вспучивания, что, видимо, связано с тем, что температура разложения графита на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем температура начала разложения ПФА в результате чего не происходит нейтрализации выделяемого из ПФА аммиака серной кислотой, которую используют при интеркаляции графита ИГАК-1. При этом образуется мелко пористая структура и прочность пенококкса возрастает при этом в 1,5–2 раза.

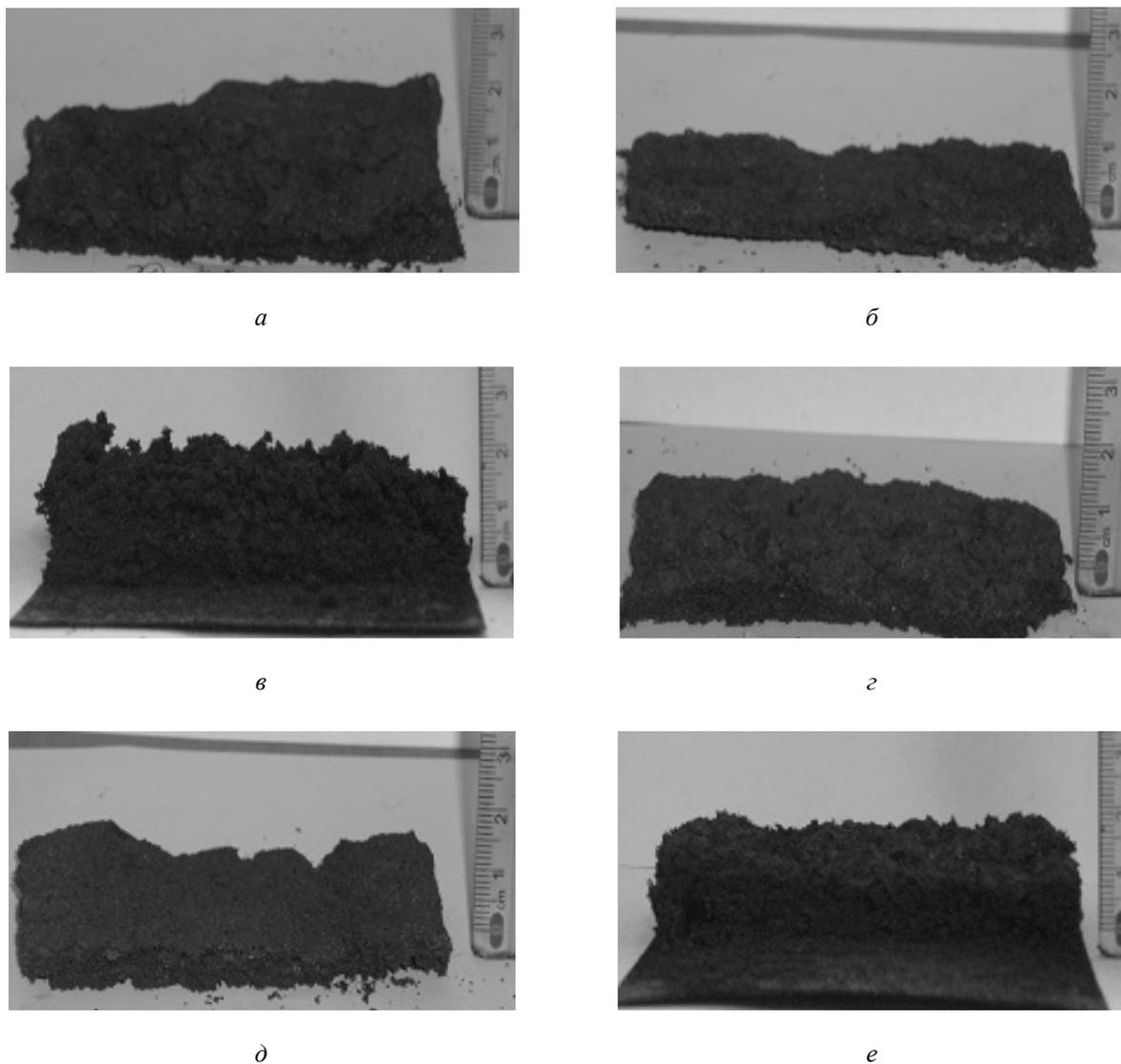


Рисунок 5 – Структура пенококкса при различном содержании ПФА и ИГАК-1 для эпоксиуретановых составов: Л-803: ЭД-20 ПФА: ИГАК-1 = 70:30:15:15 масс. ч. (а), ПФА: ИГАК-1 = 15:20 масс. ч. (б), ПФА: ИГАК-1 = 20:25 масс. ч. (в), Л-803: ЭД-20: ПФА: ИГАК-1 = 80:20:30:15 масс. ч. (г), ПФА: ИГАК-1 = 25:20 масс. ч. (д), ПФА: ИГАК-1 = 20:25 масс. ч. (е)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований установлено рациональные составы, которые обеспечивают получение трудногорючих материалов, обладающих достаточным коэффициентом вспучивания (18–20), который позволяет получить прочный коксовый слой (135–205 г/см²). Установлены зависимости изменения показателей огнезащитной эффективности (коэффициент вспучивания, прочность вспученного слоя, термостойкость пенококса) вспученных составов при различном содержании наполнителей (полифосфат аммония и интеркалированный графит), которые позволяют регулировать характеристики разрабатываемых модифицированных эпоксидных материалов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что огнезащитное и вибростойкое покрытие может применяться для защиты металлических конструкций и изделий от воздействия на них высокой температуры в условиях вибрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филимонов В.П. Тенденции развития рынка материалов для пассивной огнезащиты / В.П. Филимонов // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 4.
2. Сивенков А.Б. Средства огнезащиты деревянных и металлических конструкций / А.Б. Сивенков // Противопожарные и аварийно-спасательные средства. – 2004. – №3. – С. 54.
3. Смотрова С.А. Анализ вибропоглощающих свойств полимерных материалов с целью возможного их применения в конструкциях демпферов и динамически подобных моделей // Пластмассы. – 2002. – № 3. – С. 39-45.
4. Березовский А.И. Исследование динамических механических и вибропоглощающих свойств эпоксиуретановых составов для огневиброзащиты металлических изделий / А.И. Березовский, И.Г. Маладыка, В.В. Зайвый, А.В. Скрипинец и др. // Пожарная безопасность: теория и практика. – 2012, вып. 10. с. 18-27.
5. Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты / Мэнсон Дж., Сперлинг Л.; пер. с англ. Ю. К. Годовский. – М. : Химия, 1979. – 440 с.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.
7. Шут Н.И., Использование метода релаксационной спектроскопии в курсе общей физики / Н.И. Шут, А.В. Касперский – К. : КГПИ, 1990. – 40 с.
8. Яковлева Р.А. Влияние коинтеркалированных соединений графита на показатели огнезащитных свойств вспучивающихся огнезащитных композиций / Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина, Ю.В. Попов [и др.] // Научный вестник строительства. – Харьков: ХГТУСА, – 2010. – Вып. 59. – С. 259–263.
9. Безуглий А.М. Повышение эффективности вспучивающихся огнезащитных составов на основе эпоксиполимеров. – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.02 – Пожарная безопасность / А.М. Безуглий - Университет гражданской защиты Украины, Харьков, 2008 – 205 с.
10. Спирина-Смилка Е.Ю. Разработка эпоксидных полимерных композиционных материалов низкотемпературного отверждения для огнезащиты строительных конструкций. – Рукопись. Диссертация на соискание ученой ступени кандидата технических наук по специальности 21.06.02 – Пожарная безопасность / Е.Ю. Спирина-Смилка – Харьковском государственном технический университет строительства и архитектуры, Харьков, 2011 – 238 с.