

ДРІЖД В. Л.¹, м.н.с.; ВАХІТОВА Л. М.², к.х.н., с.н.с.; ТАРАН Н. А.¹, к.х.н., с.н.с.

¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

² Інститут органічної хімії НАН України

ВПЛИВ НАНОДИСПЕРСНИХ РЕЧОВИН НА ДОВГОВІЧНІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ

Вивчено вплив домішок цетилтриметиламоній-монтморилоніту та наноксиду титану на довговічність інтумесцентного покриття для металевих будівельних конструкцій. Встановлено, що додавання в інтумесцентну систему нанодисперсних речовин подовжує термін експлуатації покриття на три роки. При цьому більш ефективним для вогнезахисту є інтумесцентне покриття, що містить у своєму складі цетилтриметиламоній-монтморилоніт.

Ключові слова: наноглина, наноксид титану, антипірен, сополімер етилену і вінілацетату, довговічність інтумесцентного покриття, вогнезахисна ефективність.

© Дріжд В. Л., Вахітова Л. М., Таран Н. А., 2015.

Постановка проблеми. Дослідження рецептур вогнезахисних інтумесцентних покриттів для будівельних конструкцій свідчить, що асортимент їхніх складових є вкрай обмеженим – фосфати амонію, пентаеритрит та його аналоги, похідні меламіну. Тому удосконалення рецептур ефективних інтумесцентних систем здається майже вичерпаним [1, 2]. На наш погляд, вдалим вирішенням проблеми горючості полімерних матеріалів є оптимізація інтумесцентної системи домішками наночастинок оксидів перехідних металів і наноглин [3, 4], що підвищують вогнезахисні, антикорозійні властивості полімерних покриттів, покращують їхні механічні характеристики, а також зменшують ступінь димоутворення у вогні. Не останню роль відіграє й збільшення довговічності. Інтумесцентні покриття є багатокомпонентними системами, тому під час їхньої експлуатації неминучими є хімічні перетворення, вимивання, вивітрювання і, як наслідок, зменшення вогнезахисту. У зв'язку з цим збереження вогнезахисних властивостей покриттів під дією навколишнього середовища також є актуальним [5].

Метою цього дослідження є вивчення впливу домішок наноксидів і наноглин на довговічність інтумесцентних покриттів зі встановленням терміну експлуатації методом прискорених кліматичних випробувань.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Щоб дослідити основні фактори навколишнього середовища, що впливають на довговічність спучених покриттів, застосовували методику прискореного (штучного) старіння. Оскільки вітчизняні методики визначення термінів експлуатації вогнезахисних покриттів відсутні, було використано підхід, викладений в європейському стандарті ETAG 018-2 [6].

Було виготовлено інтумесцентні фарби типової рецептури. За базову було взято водну інтумесцентну композицію ІС-0 – поліфосфат амонію (ПФА)/пентаеритрит (ПЕ)/меламін (МА)/сополімер етилену з вінілацетатом (ЕВА) із співвідношенням компонентів 2,0:1,0:1,0:1,5. Методику приготування інтумесцентної системи описано в праці [7]. До цієї полімерної композиції додавали 0,44 частин оксиду титану (зразок ІС-1 у табл. 1) або суміші оксиду титану з наноречовинами (зразки ІС-2 і ІС-3). Як наноречовини було взято наноксид титану ($n\text{-TiO}_2$, 50...100 нм) та органоглину цетилтриметиламоній-монтморилоніт (ЦТА-ММТ), одержану за методикою [4].

Вогнезахисну ефективність покриттів для металевих конструкцій до і після прискорених кліматичних випробувань оцінювали для умов експлуатації Z2: вогнезахисні покриття, призначені для використання в приміщеннях без підвищеної вологості повітря, за винятком призначених для експлуатації за температури нижче 0 °С [6].

Таблиця 1 – Склад інтумесцентних систем

Зразок		Склад зразка, % мас.		
		ІС	TiO ₂	Домішка
1	ІС-0	100	0	0
2	ІС-1	92	8	0
3	ІС-2	92	6	ЦТА-ММТ, 2 %
4	ІС-3	92	6	n-TiO ₂ , 2 %

Вогнезахисні покриття (див. табл. 1) завтовшки 1,5±0,2 мм наносили на металеві пластини 200×300 мм, піддавали прискореному старінню, а потім випробували в спеціальній печі. Для визначення коефіцієнта спучення за умов прискорених кліматичних випробувань покриття завтовшки 1,5±0,2 мм наносили на металеві пластини 50×50 мм і витримували разом з пластинами для спалювання. Реалізували такі цикли прискореного старіння: 0 (немає старіння), 11 циклів (імітують 5 років експлуатації), 21 цикл (10 років) і 32 цикли (15 років). Кожен цикл штучного старіння реалізовували за таких умов: 4 години за температури 23±3 °С і відносній вологості 80±5 %; 16 годин за температури 40±3 °С і відносній вологості 50±5 %; 4 години за температури 5±3 °С і відносній вологості 50±5 %. Цикл повторювали відповідну кількість разів, не перериваючи. Після випробувань зразки перевіряли за чотирма параметрами: зовнішній вигляд – візуально; коефіцієнт спучення за методикою [8]; межа вогнестійкості за стандартом [9]; хімічний склад за ІЧ-дослідженням.

Візуальні спостереження свідчать, що зовнішній вигляд покриттів ІС-0 – ІС-3 і показники адгезії не змінюються протягом 32 циклів для складів, що містять наноксид титану (ІС-3) і наноглину ЦТА-ММТ (ІС-2). Звичайне інтумесцентне покриття (типова рецептура з оксидом титану ІС-1) теж фактично не змінюється: з'являються незначні кратери на поверхні між 21 та 32 циклами. При цьому зразок без наповнювача (ІС-0) демонструє помітні зміни в зовнішньому вигляді після кожного тесту прискореного старіння, а після 21 циклу відшаровується від металевої пластини.

Для покриттів із наноречовинами втрата коефіцієнта спучення протягом 32 циклів старіння становить 8...10 % на відміну від покриття лише з оксидом титану, де спучення зменшується на третину (табл. 2). Покриття, в якому наповнювач відсутній (ІС-0), втрачає здатність до створення спученого каркасу вже на першому етапі випробувань – після 11 циклів.

Таблиця 2 – Коефіцієнт спучення інтумесцентних покриттів після штучного старіння за ЕТАГ 018-2

Зразок		Коефіцієнт спучення K , см ³ /г				Втрата K , %
		0	11 цикл	21 цикл	32 цикл	
1	ІС-0	60	34	12	6	90
2	ІС-1	55	50	42	40	27
3	ІС-2	52	52	50	48	8
4	ІС-3	50	48	50	45	10

Візуальні спостереження демонструють позитивний вплив наноречовин на механічні та міцнісні властивості коксового залишку (рис. 1). Структура коксового спученого шару, що містить домішки, відрізняється від базового більшою твердістю, міцністю і дрібнопористою структурою каркаса. Такий коксовий залишок добре захищає підкладку від теплоти й полум'я.

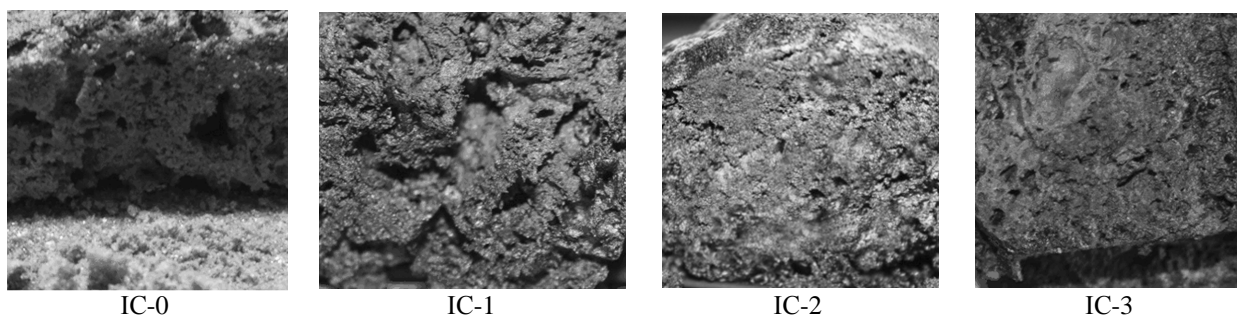


Рис. 1 – Коксові залишки інтумесцентних покриттів після 11 циклів штучного старіння за ЕТАГ 018-2

На наш погляд, така структура коксових залишків у присутності наноречовин обумовлена тим, що наночастинки стають ядрами побудови спученого каркасу завдяки хімічній взаємодії з компонентами ІС.

Після закінчення визначених циклів кліматичного старіння пластини з покриттям висушували до сталої ваги та проводили вогневі випробування. Залежності температури на зворотній частині металевої пластини від тривалості дії полум'я наведено на рис. 2.

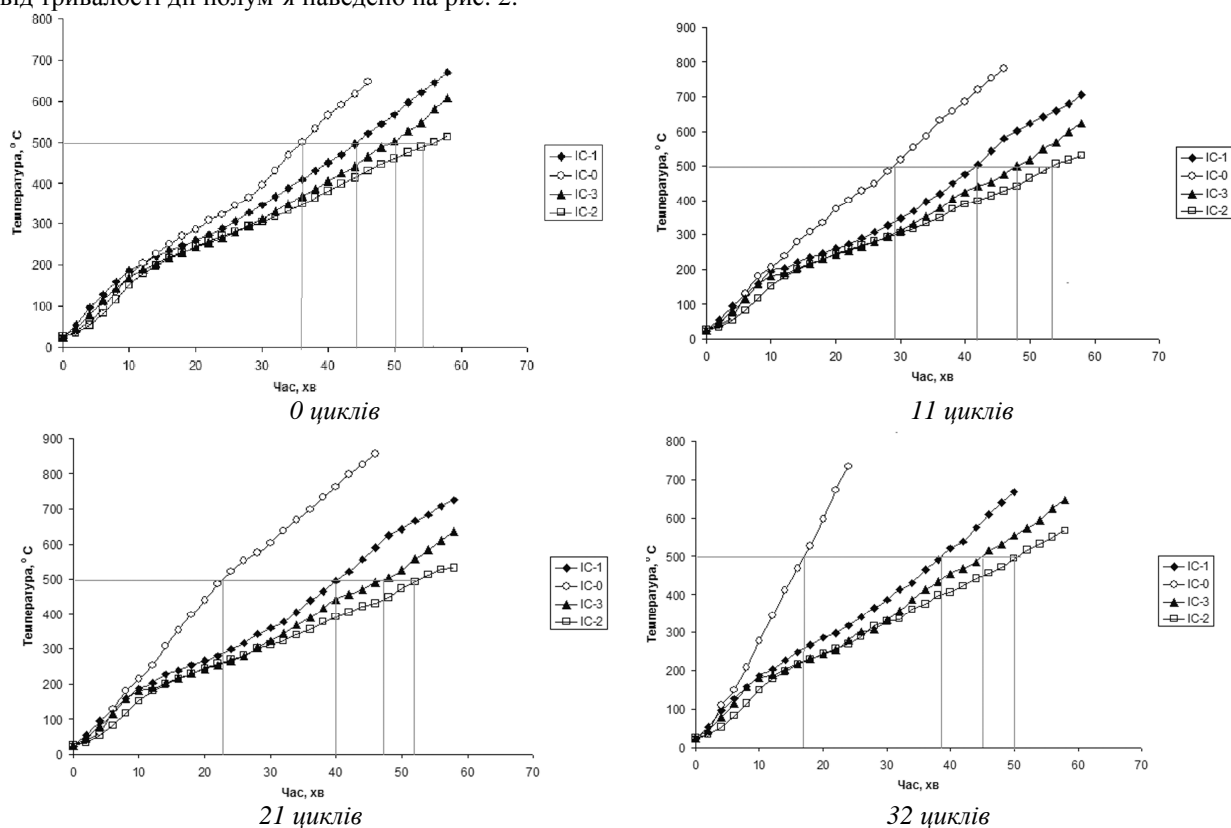


Рис. 2 – Випробування вогнестійкості пластин з інтумесцентними покриттями після штучного старіння за ETAG 018-2

Установлено, що домішки наноксиду титану й наноглини збільшують термін експлуатації інтумесцентного покриття до 15 років порівняно з фарбою IC-1, термін експлуатації якої оцінюється в 12 років [10]. При цьому межа вогнестійкості металевої пластини з покриттям IC-2 (домішка – ЦТА-ММТ) є більшою, ніж з покриттям IC-3 (домішка – $n\text{-TiO}_2$) (табл. 3).

Таблиця 3 – Вогнестійкість пластин з інтумесцентними покриттями після штучного старіння

Зразок	Інтумесцентне покриття	Термін експлуатації, років	Межа вогнестійкості R, хв.				Втрата R, %
			0	11 цикл	21 цикл	32 цикл	
1	IC-0	–	36	29	23	17	52
2	IC-1	12	44	43	40	38	14
3	IC-2	15	50	48	47	46	8
4	IC-3	15	54	54	52	50	7

Для вивчення впливу домішок (ЦТА-ММТ і $n\text{-TiO}_2$) на хімічні перетворення, що можуть відбуватися в покриттях за прискорених кліматичних випробувань, проаналізовано ІЧ-спектри інтумесцентних систем до і після випробувань (рис. 3).

Установлено, що ІЧ-спектри інтумесцентних систем містять смуги поглинання, типові для суміші ПЕ, ПФА, МА і співполімера ЕВА. Абсорбційні максимуми для $2880\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням -CH- , $\text{-CH}_2\text{-}$ груп, а смуга 1710 см^{-1} – карбонільній групі співполімеру. Смуги 3321 , 3176 , 2957 і 1668 см^{-1} вказують на NH- групу, що міститься в ПФА, МА, OH-зв'язок в ПЕ. Поглинання при 1253 , 1078 , 1013 і 889 см^{-1} стосується P=O зв'язку в ПФА, C-O-H-зв'язку в ПЕ, C-O-C-групи в співполімері ЕВА і триазинового кільця в МА відповідно.

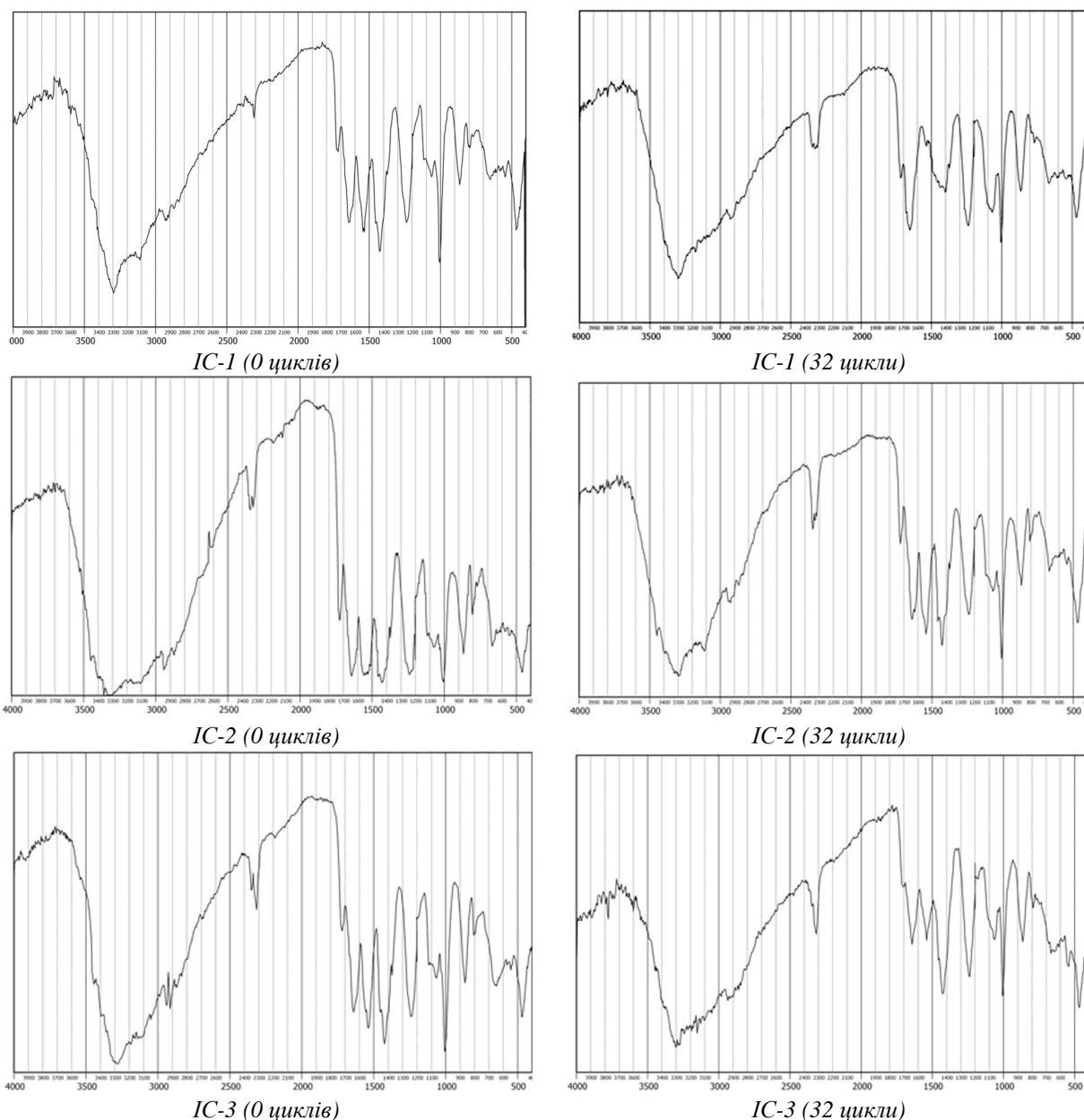


Рис. 3 – ІЧ-спектри інтумесцентних покриттів після 32 циклів штучного старіння

Піки поглинання, що належать ПЕ й ПФА, посилюються із збільшенням кількості циклів старіння. Це означає, що ПЕ і ПФА мігрують на поверхню покриття після витримки за умов прискорених кліматичних випробувань і вимиваються з покриття в першу чергу. Присутність наносполук уповільнює цей процес. Зменшення піку поглинання групи $C=O$ для 1710 cm^{-1} зі збільшенням кількості циклів старіння свідчить про деградацію співполімеру.

Суттєві зміни в ІС починаються після 21 циклу старіння, що разом із даними щодо вогнестійкості (див. табл. 3) і коефіцієнта спучення (див. табл. 2) свідчить про мінімальний вплив ефектів старіння на хімічний склад покриттів ІС-2 та ІС-3.

Висновки. Методом прискорених кліматичних випробувань за ЕТАГ 018-2 визначено термін експлуатації інтумесцентних покриттів поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/співполімер ЕВА/оксид титану з домішками наноксиду титану та цетилтриметиламоній-монтморилоніту, що становить 15 років за умов експлуатації Z2, що на 3 роки перевищує термін експлуатації покриттів без домішок наноречовин. При цьому більш ефективним для вогнезахисту є покриття, що містить цетилтриметиламоній-монтморилоніт.

Список використаної літератури

1. *Ненахов С. А.* Фізико-хімія вспениваючихся огнезащитних покриттів на основі поліфосфата аммонія / С. А. Ненахов, В. П. Пименова // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2010. – Т. 19. – № 8. – С. 11–58.

2. *Вахітова Л. М.* Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Сумісна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти / Л. М. Вахітова, К. В. Калафат, М. П. Лапушкін // Хім. пром-ть України. – 2007. – № 5. – С. 41–46.
3. *Таран Н. А.* Влияние оксидов и гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность интумесцентной полимерной композиции / Н. А. Таран // Наук. пр. ДонТУ ; сер. «Хімія і хім. технологія». – 2013. – Вип. 1 (20). – С. 102–108.
4. Органомодифицированный монтмориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем / Л. Н. Вахітова, Н. А. Таран, М. П. Лапушкін и др. // Хім. пром-ть України. – 2014. – № 1. – С. 57–62.
5. *Вахітова Л. Н.* Срок службы огнезащитных покрытий вспучивающегося типа / Л. Н. Вахітова, М. П. Лапушкін // F+S : технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – № 2 (50). – С. 58–60.
6. ETAG 18-2 Fire protective products. – Part 2 : Reactive coatings for fire protection of steel elements / ed. June 2006. – Brussels : EOTA, 2006. – 35 p.
7. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония-пентаэритрит-амин / Л. Н. Вахітова, Н. А. Таран, М. П. Лапушкін [и др.] // Теор. и эксперим. химия. – 2012. – № 3. – С. 163–167.
8. ВСК-04–2001. Методика испытаний по определению коэффициента вспучивания огнезащитных покрытий и материалов. – Введ. 2001-01-01. – М. : Пожкнига, 2000. – 12 с.
9. ДСТУ Б В 1.1-4-98. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги. – Введ. 1998-04-01. – К. : ДП Укрархбудінформ, 1998. – 18 с.
Вахітова Л. Н. Огнезащита стальных конструкций / Л. Н. Вахітова, К. В. Калафат. – К. : Метинвест, 2014. – 150 с.