

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ВСПУЧИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ ПО МЕТАЛЛУ

К.Х.Н. А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский, С.Л. Кильчицкая
Смоленский лакокрасочный завод

Огнезащита металлоконструкций для предотвращения их преждевременного обрушения при ликвидации пожара — одна из основных задач современной системы пожарной безопасности зданий и сооружений. Наиболее перспективным направлением в области разработки и использования огнезащитных средств такого рода являются огневспучивающиеся покрытия (ОВП) [1, 2].

Несмотря на то что металлические конструкции отличаются высокой прочностью и негорючестью, а температура плавления стали превышает 1500 °С, в условиях пожара незащищенный металл быстро прогревается до 500–600 °С. При этих температурах резко снижается прочность конструкций, возникают их деформация и быстрое разрушение под воздействием силы тяжести и нормативной нагрузки.

Одним из эффективных путей устранения отмеченного недостатка является нанесение на металлоконструкции ОВП. Эти покрытия широко используются в строительной индустрии и являются современными средствами, повышающими предел огнестойкости различных изделий и конструкций и характеризующимися высокими эксплуатационными свойствами при относительно умеренной стоимости.

Ранее [3, 4] нами были рассмотрены общие положения, касающиеся ОВП: состав, основные свойства, механизм действия, области применения и др. В настоящей публикации обсуждаются особенности ОВП для металла.

Согласно нормам пожарной безопасности НПБ 236–97, огнезащитная эффективность ОВП для стальных конструкций характеризуется временем от начала огневого испытания стандартного образца стальной конструкции с огнезащитным покрытием до достижения им критической температуры (500 °С), выраженным в минутах. В соответствии со значением этого показателя огнезащитные средства делятся на пять основных групп:

- I — достижение критической температуры в течение не менее 150 мин;
- II — не менее 120 мин;
- III — не менее 60 мин;
- IV — не менее 45 мин;
- V — не менее 30 мин.

Испытания ОВП проводятся на специальной установке (печи) для огневых испытаний малогабаритных образцов стержневых конструкций. В качестве объектов, на которые наносят огнезащитный состав, используют стальные колонны двутаврового сечения профиля № 20 по ГОСТ 8239. В процессе испытаний в печи создается температурный режим стандартного пожара.

Скорость нагревания стального изделия при пожаре зависит от приведенной толщины используемого металла, которая выражается отношением площади поперечного сечения металлической конструкции (S) к периметру ее обогреваемой поверхности (P). Так, стальной профиль с большим периметром получит при нагревании больше тепла, чем таковой с меньшим периметром. С другой стороны, чем больше значение S , тем большую теплоемкость имеет стальной профиль и тем больше тепла он может поглотить. Следовательно, для более массивной конструкции соотношение S/P будет больше, она поглотит большее количество тепла, поэтому для достижения критической температуры (500 °С) потребуются больше времени. Иными словами, чем большую внутреннюю теплостойкость имеет конструкция, тем меньшая огнезащита для нее требуется. Поэтому толщина ОВП, применяемых для огнезащиты металла, зависит от соотношения S/P , конфигурации стали и требуемого уровня ее огнезащиты.

Многие особенности ОВП для металла рассмотрены нами в [3, 4]. В настоящей статье опубликованные материалы дополнены новыми сведениями в этой области.

Эффективность изолирующих свойств защитного кокса на основе ОВП, его способность подавлять горение

зависят в первую очередь от количества и толщины пенного слоя, кинетики и условий его образования, а также состава, строения, жесткости, термостабильности и теплопроводности [5]. Изучение морфологии пенококка на разных стадиях его формирования из ОВП для металлических поверхностей с интумесцентной системой на основе полифосфата аммония (ПФА), пентаэритрита (ПЭР) и меламин (МЛ) показало, что вспененная масса является неоднородной по толщине [6]. На раннем этапе образования вспененного покрытия в его поперечном сечении можно выделить несколько слоев:

- оставшееся исходное покрытие;
- слой, образовавшийся в результате физико-химических превращений (пенящаяся масса с крупными порами до 10 мм, неоднородная по цвету);
- пенококк, представляющий собой пену черного цвета, в которой практически отсутствуют крупные поры. На более поздних стадиях (повышение температуры снаружи до 740 °С) на внешней поверхности вспененного кокка начинается его озоление. Образование пеннозоль, как правило белого цвета, обусловлено выгоранием конденсированной фазы пенококка. При этом со временем при возрастающей температуре толщина слоя пеннозоля увеличивается, а слоя черного пенококка — уменьшается.

Результаты изучения кинетики формирования вспучивающегося слоя на металлической поверхности в условиях стандартного температурного режима нагрева в интервале температур 20–700 °С с шагом измерений 50 °С приведены на рис. 1. По мере подъема внешней температуры толщина пенного слоя возрастает с убывающей скоростью, проходит через максимум, затем уменьшается с возрастающей скоростью, после чего в определенной степени стабилизируется. Примерно на 14-й минуте пенококк на внешней

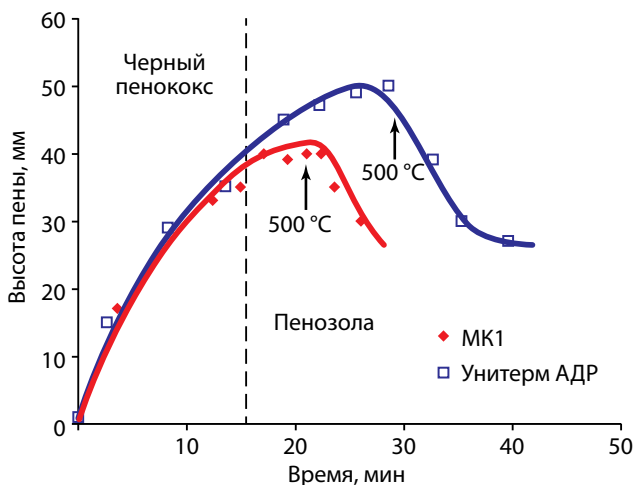


Рис. 1. Кинетика изменения толщины вспененного слоя на основе водно-дисперсионных составов: модельного МК1 (соотношение ПФА:ПЭР:МЛ в интумесцентной системе = 2:1:1) и УниTERM АДР (Sika Korrosionsschutz GmbH). Стрелками показано время достижения стальной подложки критической температуры [6]

поверхности пенного слоя начинает интенсивно превращаться в пеннозоль. При этом стальная подложка достигает критической температуры (500 °С) вблизи вспененного слоя максимальной высоты, т.е. огнезащитные свойства ОВП в данном случае реализуются в полной мере.

Показано также, что толщина вспененного слоя возрастает с увеличением толщины исходного ОВП. Однако зависимость между данными величинами нелинейная: с увеличением толщины исходного покрытия прирост толщины пенококка снижается (рис. 2).

Например, в области малых толщин (0,1 мм) коэффициент вспенивания ОВП достигает 70, а при толщине покрытия 0,5 мм — снижается до 30.

С этими результатами согласуются данные [7], где указано на отсутствие линейной зависимости между увеличением толщины исходного ОВП и возрастанием толщины образующегося пенного слоя, а также на более эффективное вспенивание тонкослойных покрытий по сравнению с их аналогами большей толщины. Авторами определена минимальная толщина интумесцентных покрытий (примерно 0,1–0,15 мм), при которой они начинают действовать как полноценные огнезащитные материалы. Указывается, что огнезащитная эффективность ОВП (t , мин) в зависимости от толщины исходного слоя может выражаться степенной зависимостью

$$t = \tau_0 + \alpha h^{1,2},$$

где τ_0 — время нагрева металлического изделия без покрытия до критической температуры (500 °С), мин; h — толщина ОВП, мм; α — константа.

При разработке новых видов ОВП большое значение имеет правильный выбор компонентов покрытия, среди которых важная роль отводится антипиренам (АП) — веществам, снижающим горючесть материалов. Именно эти соединения во многом определяют огнезащитную эффективность ОВП.

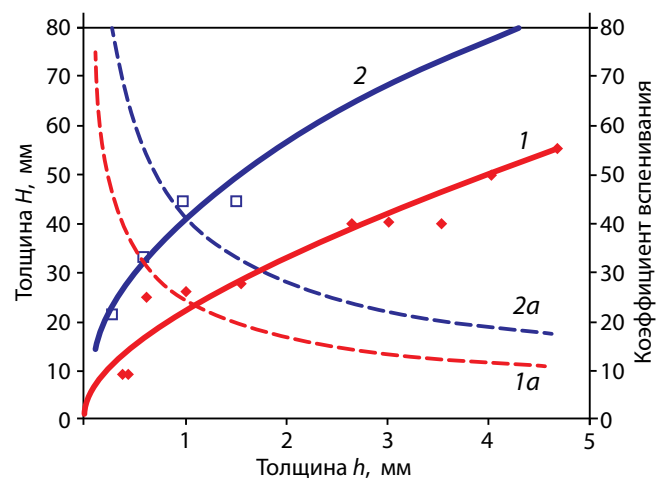
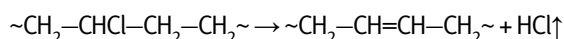


Рис. 2. Изменение общей толщины вспененного слоя H (1, 2) и коэффициента вспенивания k (1a, 2a) в зависимости от толщины исходного покрытия h для составов МК2 (кр. 1, 1a; соотношение ПФА:ПЭР:МЛ в интумесцентной системе = 2:1:1) и УниTERM АДР (кр. 2, 2a) [6]

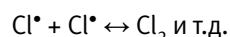
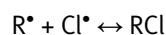
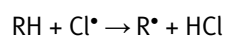
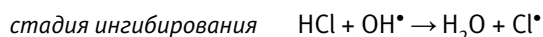
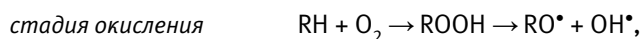
Защитное действие АП в составе пеногенных покрытий проявляется в нескольких направлениях [8]:

- разложение АП под действием пламени с поглощением тепла, что замедляет горение;
- образование при разложении АП негорючих газов, которые уменьшают содержание горючих компонентов в газовой смеси, а также вероятность контакта кислорода воздуха с нагретой поверхностью защищаемого материала;
- образование при деструкции АП акцепторов свободных радикалов, которые взаимодействуют с продуктами цепных реакций в пламени;
- изменение направления реакции в предпламенной области в сторону образования сажеподобных продуктов;
- содействие образованию негорючего пенококсового слоя на поверхности защищаемого материала.

Одни из наиболее распространенных АП в рецептурах ОВП для металла — галогенсодержащие соединения (ГС), в частности хлорпарафины (ХП). В исходных пеногенных материалах они являются пластификаторами, влияющими на основные свойства покрытий (физико-механические, диэлектрические и др.). При воздействии пламени и высоких температур ХП выполняют также роль АП [9]. Прежде всего они подвергаются дегидрохлорированию, сопровождающему поглощением тепла:



Выделившийся хлористый водород является в свою очередь ингибитором горения в газовой фазе. При этом протекают следующие реакции:



Так как летучие продукты термического разложения галогенсодержащих компонентов являются токсичными и коррозионно-активными веществами, в последние годы наметилась устойчивая тенденция по созданию ОВП, не содержащих ГС. Примером такого пеногенного материала является композиция, описанная в [10]. Согласно описанию изобретения, в составы вместо ХП и других ГС вводят аммониевые соли моно- и диалкилфосфатов. Они, как и ХП, обладают огнезащитными свойствами, с одной стороны, и пластифицирующим действием — с другой. Это позволило авторам исключить из состава ОВП галогенсодержащие вещества. Другими примерами ОВП, не содержащих ГС, являются композиционные материалы, которые будут рассмотрены ниже [11–13].

Как правило, ОВП характеризуются невысокой водостойкостью. В большей мере это относится к покрытиям на основе водных дисперсий полимеров. Например, по данным [14], ОВП на основе огнезащитных композиций Эндотерм 400202 и 170205, содержащие в своем составе

ПФА, но различающиеся природой пленкообразователя (органорастворимый полимер в первом случае и водная дисперсия полимера — во втором), имеют водопоглощение 6,0 и 43,8 % соответственно. Под воздействием осадков и высокой влажности воздуха происходит постепенное вымывание и разложение с выделением аммиака специальных компонентов покрытий, приводящее в конечном итоге к потере огнезащитных свойств материалов. Кроме того, попадание влаги на защищаемую поверхность под ОВП может приводить к развитию на поверхности металла очагов коррозии. Особенно неблагоприятным условием для эксплуатации пеногенных покрытий является тропический климат (высокая относительная влажность и температура воздуха). В этой связи внимание исследователей постоянно направлено на создание ОВП с повышенной устойчивостью к неблагоприятным климатическим условиям. Отметим некоторые разработки компании Clariant GmbH, сделанные в этом направлении.

Запатентовано несколько близких по составу рецептур ОВП для металла на основе органо- и водоразбавляемых полимеров, не содержащих ГС [11–13]. Для достижения требуемых эксплуатационных свойств покрытий в условиях тропического климата в их интумесцентные системы вводили различные соединения. В [11] в качестве таковых вместо МЛ использовали фосфат, цианурат, борат или силикат МЛ, микрокапсулированный МЛ, а также фосфат гуанидина. В [12, 13] применяли полифосфат меламина (ПФМ). В этом случае если в [12] ПФМ вводится в интумесцентную систему покрытий вместо обычного МЛ, но совместно с ПФА (Exolit AP 462), то рецептура ОВП по изобретению [13] откорректирована таким образом, что ПФМ заменяет в огнезащитной композиции одновременно и МЛ и ПФА.

ПФМ представляет собой полимерное соединение, образованное меламинами и фосфатными фрагментами. Распределение этих звеньев может быть как регулярным, так и хаотичным. Кроме того, в состав сополимерных макромолекул могут входить гомополимерные участки цепи (например, мелем, мелем и др.). Это связано с тем, что фосфат меламина получают обычно нагреванием пиррофосфата меламина в атмосфере азота при очень высокой температуре — 290 °С и выше. В упрощенном виде ПФМ можно описать формулой $(\text{MHPO}_3)_n$, где М — МЛ, n — степень конденсации [12, 13]. Ниже представлены физико-химические свойства образца ПФМ, полученного способом, описанным в [15]:

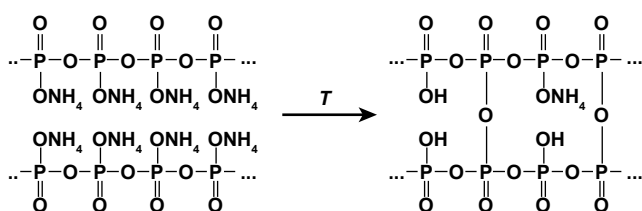
Массовое содержание P_2O_5 , %	34,0–36,0
Общее массовое содержание азота, %	40,0–42,0
Значение pH 10 %-ной водной суспензии при 25 °С	5,1–6,9
Растворимость в воде, г/100 мл	< 0,01
Кислотное число, мг KOH/г	0,4–2,0
Температура 2 %-ного уменьшения массы (ТГА), °С	370–375

Температура максимального разложения, °С	400–410
Мольное соотношение МЛ/фосфат	0,8–1,0
Степень конденсации	40–150

Другим примером увеличения водостойкости ОВП и снижения их себестоимости является использование в составе покрытия вместо дорогостоящего ПФА дешевого и водостойкого олигомерного производного фосфорной кислоты. Это вещество получают на отдельной стадии изготовления огнезащитной композиции [16].

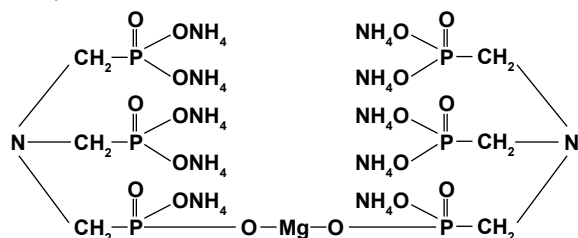
Отметим, что введение в рецептуру ОВП органических и неорганических соединений фосфора (СФ) не только снижает их горючесть, но и повышает адгезию, коррозионную стойкость и другие ценные эксплуатационные свойства. Эти соединения облегчают протекание пиролитических реакций отщепления воды и галогеноводородов от органических молекул, а также процессов циклизации, протекающих на ранних стадиях формирования пенококса. Действие СФ в качестве замедлителей горения связывают со следующими факторами [9, 17, 18]:

- специфическим влиянием на процессы, протекающие в конденсированной фазе при горении. Как правило, химические превращения СФ в указанных процессах происходят с увеличением выхода твердого карбонизированного слоя и уменьшением количества горючих продуктов пиролиза;
- образованием из фосфорсодержащих компонентов при термическом воздействии поверхностного слоя полифосфорных кислот, действующего как барьер, препятствующий передаче к подложке тепла и кислорода:



- ингибированием газофазных реакций в предпламенной зоне.

В составе композиционных материалов СФ могут взаимодействовать при повышенной температуре с некоторыми наполнителями (гидроксидом магния, оксидом алюминия) с образованием сложных структур, например



Соединения такого рода способствуют увеличению выхода карбонизированного остатка, изменяют его структуру, состав (возрастает содержание фосфора в пенококсе), улучшают огнезащитные свойства [18].

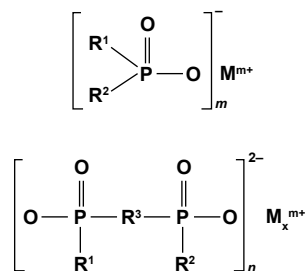
Описаны [19, 20] водостойкие ОВП, обладающие хорошими огнезащитными и теплоизоляционными свойствами, высокой адгезией к металлической поверхности, твердостью, эластичностью, устойчивостью пенококсового слоя к воздействию воздушных потоков. Покрытия формируются из композиционных составов, приведенных в таблице.

Компонент	Массовое содержание, %	
	Пат. 3654190 США	Пат. 5356568 США
Органический пленкообразователь — смесь органорастворимого винилового полимера с хлоркаучуком	6,45–7,50	9,0–14,0
Неорганическое связующее — цемент на основе алюмината кальция	—	7,0–14,6
Вспенивающий агент	14,0–15,0	6,0–12,0
Карбонирующееся соединение	9,0–9,5	5,0–12,0
Источник фосфорной кислоты	28,5–33,0	17,0–35,0
Галогенсодержащее соединение	1,3–3,5	2,0–10,0
Неорганические наполнители	—	3,9–10,3
Растворитель	> 25,0	> 25,0
Добавка, снижающая поверхностное натяжение	0,25–0,75	—
Агент, предотвращающий оседание	0,2–0,6	0,3–0,7
Пигмент или краситель	4,4–6,5	—

Водостойкость ОВП также зависит во многом от свойств входящего в его рецептуру ПФА (молекулярной массы, кристаллической структуры, способа получения и др.). Показано, что ПФА, используемый в [21], имеет более низкую растворимость в воде, чем его известные товарные аналоги, выпускаемые различными компаниями. Состав этого ПФА описывается формулой $H_{(n-m)+2}(NH_4)_m P_n O_{3n+1}$, где $n = 600–800$; $m/n = 1$. Кроме того, в составе исходных ЛКМ данный фосфорсодержащий компонент склонен к гораздо более низкой седиментации при хранении, чем сравниваемые с ним аналоги.

В [22] компанией Clariant предложено дополнительно использовать в составе интумесцентных систем ОВП (МЛ или его производные + ПФА или его производные + ПЭР или его производные) фосфинаты и/или дифосфинаты различных металлов, предпочтительно Ca, Mg, Al, Zn.

Эти соединения имеют структуру, которую можно представить следующими формулами:



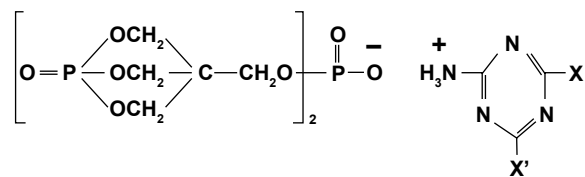
где R^1 и R^2 — линейный или разветвленный алкил $\text{C}_1\text{--C}_6$;
 R^3 — линейный или разветвленный алкилен $\text{C}_1\text{--C}_{10}$,
 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -арилен, -алкиларилен, -арилалкиларилен;
 M — ионы кальция, магния, алюминия, цинка;
 $m = 2$ или 3 ; $n = 1$ или 3 ; $x = 1$ или 2 .

Указанные соединения существенно увеличивают огнезащитную эффективность покрытий и расширение рабочего интервала формирования пенококсовой структуры в область более низких температур. Отмечается [15], что огнезащитное действие данных компонентов особенно усиливается при их сочетании с полифосфатом меламина.

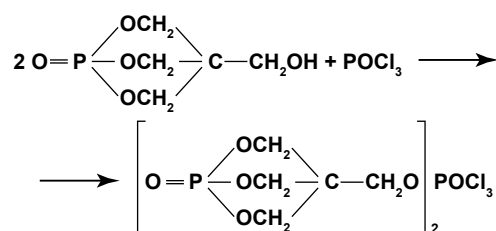
Близкой по химической сущности и достигаемому положительному эффекту к рассмотренной выше интумесцентной композиции является разработанное компанией Clariant тонкослойное ОВП на основе эпоксидной смолы, предназначенное для защиты от возгорания судов, нефтяных платформ и других объектов, нагрузка которых ограничивается [23]. Для увеличения эффективности покрытия, выражаемой в снижении толщины пеногенного слоя при сохранении его огнезащитных свойств, в рецептуру вводят фосфинаты и/или дифосфинаты кальция, алюминия или цинка. При этом также снижается температура начала вспучивания ОВП. Другой разновидностью эпоксидного ОВП, предназначенного для аналогичных целей, является композиция с низкой плотностью ($0,8\text{--}1,05 \text{ г/см}^3$) [24]. Снижение удельной массы покрытия достигается за счет введения в его состав легкого наполнителя (аморфного кремнезема со средним размером частиц $3\text{--}500 \text{ нм}$), а также насыщения материала перед применением мелкими пузырьками воздуха или азота.

Одним из главных направлений при разработке специальных компонентов для ОВП является создание комплексных АП. Эти продукты объединяют в одной молекуле функции различных ингредиентов интумесцентных систем (кислотного катализатора, порообразователя, карбонизирующего соединения). К таковым относятся рассмотренные выше ПФМ, фосфат меламина, фосфат гуанидина и др. Особого внимания заслуживает АП, разработанный компанией

Borg-Warner Chemicals [25], состав которого выражается формулой:

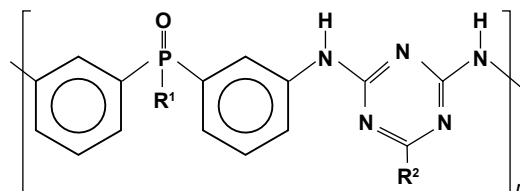


Данное соединение, представляющее собой белый твердый порошок, является полноценной системой интумесцентного типа, сочетающей функции трех различных специальных компонентов ОВП. Этот АП синтезируют в несколько стадий. Вначале фосфат пентаэритрита взаимодействует с оксихлоридом фосфора:



Затем полученный продукт переводят в соответствующую фосфорсодержащую кислоту и нейтрализуют МЛ.

Еще одним представителем сложных АП являются соединения общей формулы [26]:



где R^1 — алкил $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ (лучше метил, этил); R^2 — группа, содержащая кольцо пиперидина, пирролидина, триазола; n — целое число от 2 до 12.

Приведенные в описании изобретения конкретные представители соединений этого типа являются твердыми веществами с температурой начала разложения $270\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ (по данным термогравиметрического анализа).

Одной из последних разработок в области ОВП является создание порошковых материалов интумесцентного типа. Один из них запатентован в [27]. Уникальность данного изобретения заключается в том, что интумесцентная система покрытия включает только ПФА и не содержит таких традиционных компонентов, как ПЭР и МЛ. При разработке композиции осуществлен сбалансированный подбор термореактивной и термопластичной смол (эпоксидной и альдегидной соответственно) с определенными функциональными группами и их количеством. Это и обеспечивает при воздействии пламени и высоких температур карбонизацию реакционной массы, с одной стороны, и обильное газовыделение — с другой.

Создано вспучивающееся огнеупорное покрытие на основе органического пленкообразователя, сохраняющее хорошие защитные свойства при температурах около 1000 °С (обычные ОВП характеризуются большими потерями своей массы при воздействии температуры 700–800 °С) [28]. Образующийся при нагревании пленки пенококс отличается высокой плотностью, жесткостью, отсутствием больших пор, устойчивостью к расслаиванию и воздействию воздушно-тепловых потоков. Наблюдаемый положительный эффект достигается за счет введения в состав ОВП в качестве наполнителей по крайней мере одного из неорганических соединений: карбида, бориды, нитрида, карбонитрида или карбоборида титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, хрома и др. Огнезащитное действие композиции усиливается при дополнительном введении в ее состав измельченного неорганического волокна.

Еще одной разновидностью очень эффективного огнестойкого ОВП (защитное действие сохраняется при 2000 °С и выше), рекомендуемого для нанесения на несущие металлические колонны различных сооружений, является композиция, описанная в [29]. В ее рецептуру, содержащую органический пленкообразователь, классическую интумесцентную систему (источник неорганической кислоты + карбонизирующееся соединение + порообразователь), пигменты и наполнители, дополнительно вводят специальный ингредиент — огнеупорный волокнистый материал на основе следующих компонентов, % (по массе):

➤ оксид алюминия	40–55
➤ диоксид кремния	40–55
➤ оксид железа	0,02–0,1
➤ диоксид титана	0,01–0,1
➤ оксид калия	0,01–0,1
➤ оксид натрия	0,1–0,3
➤ оксид циркония	0,1–0,3

Другими неорганическими соединениями, которые могут быть использованы в дополнение к вышеуказанным, являются оксиды бора, бериллия, гафния, магния, кальция, стронция, бария, скандия, иттрия, лантана, цезия, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, кобальта, меди, никеля, тория и др. В случае замены специального ингредиента на электропроводящее волокно или наполнители металлического типа (никель, медь, алюминий, серебро, золото или их комбинации) получают ОВП с токопроводящими свойствами [30]. Такое покрытие можно наносить, например, на фюзеляж самолета. При прохождении электрического тока через пеногенный материал он нагревается, расплавляя образовавшийся на поверхности лед.

В интумесцентной композиции [31] для увеличения ее огнезащитной эффективности также используют огнеупорные волокнистые материалы на основе Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , ZrO_2 , BeO , MnO , ZnO , TiO_2 и дополнительно оксиды циркония, хрома, иттрия, калия.

В патентных описаниях [32, 33] рассмотрены атмосферостойкие ОВП на основе органорастворимых материалов с хорошими термо- и огнезащитными свойствами. В качестве пленкообразователей используют акриловые сополимеры и/или кремнийорганические смолы и полиуретаны. Наполнителями являются микроволластонит, каолин, микрослюда, баритовые наполнители, а также керамические и стеклянные микросферы диаметром 20–150 мкм. Эти пеногенные материалы предназначены для нанесения на различные металлические изделия и конструкции. Введение в состав ОВП дополнительного компонента — порошка бентонита (монтмориллонита), интеркалированного ионами Co^{2+} и Ce^{3+} , — придает покрытию бактерицидные свойства и обеспечивает дополнительное применение в строительстве объектов медицинского назначения и пищевой промышленности.

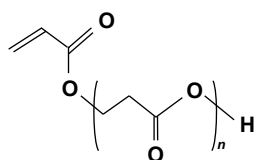
Разработаны эффективные ОВП по металлу, подавляющие в том числе дымообразование [34, 35]. Покрытия содержат полноценную интумесцентную систему на основе производных фосфорной кислоты, карбонизирующегося агента и порообразователя, а также дополнительно интеркалированный графит (ИГ), который под действием высокой температуры может увеличиваться в объеме в зависимости от условий в 40–300 раз. По мнению автора, именно структурные ячейки вспученного графита в общем объеме защитного пенококса являются ловушками для газообразных выделений, образующихся при вспенивании покрытия. Для оптимизации огнезащитных свойств ОВП в их рецептуру вводят цемент на основе алюмината кальция и керамические сферы с размером частиц 10–500 мкм. При вспучивании покрытия цемент гидратируется за счет выделяющихся паров воды и превращается в огнеупорный материал, который ограничивает в определенной степени расширение графита и придает пенококсу структурную целостность, жесткость и прочность. Керамические элементы покрытия, в свою очередь, изолируют защищаемую поверхность от воздействия высоких температур, поглощают и отражают ИК-излучение.

Интеркалированный графит (ИГ), называемый также окисленным, терморасширяемым, вспучивающимся графитом, представляет собой соединение внедрения графита, получаемое включением в межслойное пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов определенных веществ (интеркалатов), как правило, в присутствии активаторов (окислителей). На практике наиболее широкое распространение получило интеркалирование графита неорганическими кислотами (обычно серной, азотной) в присутствии окислителей (перекись водорода, перманганат калия, бихромат калия и др.) или под действием электрического тока (метод анодного окисления). Уникальной особенностью ИГ является способность вспениваться и многократно увеличиваться в объеме с образованием пенографита под

влиянием высоких температур в режиме теплового удара. Процесс термического расширения ИГ происходит под воздействием образующихся газообразных продуктов деструкции интеркалатов, что приводит к увеличению размеров кристаллитов и изменению формы частиц терморасширенного графита. Пенографит обладает высокими теплоизолирующими свойствами [36–39].

Компанией Evonik разработаны пленкообразующие системы для ОВП по металлу, обеспечивающие быстрое высыхание покрытий [40–42]. Эти системы включают следующие компоненты:

- акриловые мономеры (метил-, этил- и бутилметакрилат и др.);
- термопластичные смолы на основе акриловых гомо- и сополимеров. Например, сополимер бутилметакрилата и метилметакрилата, стирол-акриловые и другие сополимеры. Если в качестве термопластичной смолы используют акриловый сополимер, содержащий звенья непредельных дикарбоновых кислот (итаконовая, фумаровая, малеиновая) или кислот типа метакриловой общей формулы



($n = 1-20$),

то образованные с ее участием ОВП будут отличаться также высокой адгезией к металлической поверхности;

- низкотемпературный радикальный инициатор (например, пероксид дибензоила + третичный амин).

Огнезащитную композицию изготавливают путем смешения в диссольтвере первых двух компонентов пленкообразующей системы с другими ингредиентами ОВП (специальные вещества, пигменты, наполнители, технологические добавки и др.). Перед применением в полученную композицию вводят инициатор радикальной полимеризации, который вызывает ее отверждение после нанесения на металл. Разработанные с использованием этой пленкообразующей системы огнезащитные материалы не содержат органических растворителей. Это обеспечивает, во-первых, ускоренное высыхание ОВП (около 30 мин) только за счет протекания быстрых радикальных процессов и, во-вторых, возможность нанесения на поверхность одного слоя материала большой толщины.

Специалистами компании Elioket предложен оригинальный пленкообразователь для ОВП по металлу, состоящий из термопластичного сополимера, образующего растворы с ньютоновской вязкостью, и сшитого сополимера, растворы которого проявляют структурную вязкость [43–46]. Оба продукта имеют одинаковую химическую природу и являются сополимерами *n*-метилстирола и 2-этилгексилакрилата при мольном соотношении этих мономеров от 100/0 до 50/50. Такие сопо-

лимеры выпускают под торговыми марками Pliolite и Plioway.

Применение в огнезащитных ЛКМ двух типов сополимерных смол обуславливает следующие преимущества:

- увеличивается температурный интервал термического разложения пленкообразователя при воздействии на ОВП пламени и, соответственно, расширяется температурный интервал формирования защитного пенококсового слоя, т.е. возрастает огнезащитная эффективность ОВП в целом;
 - появляется возможность регулирования вязкости как исходного ЛКМ, так и вязкости расплава полимерной реакционной массы, которая образуется из ОВП в момент теплового удара. Вязкость расплава полимерного пленкообразователя имеет большое значение для правильного развития пены и образования пенококсов: она должна обеспечивать контролируемое прохождение через расплав образующихся газообразных продуктов, увеличение объема огнезащитного покрытия и способствовать плавному переходу органосодержащей матрицы во вспененный углеродно-фосфорный каркас. При высокой вязкости расплава полимера он будет препятствовать прохождению через огнезащитную систему вспучивающихся ее газов, а при низкой — расплавленная масса будет стекать с вертикальной поверхности;
 - бинарная система сополимеров также сохраняет необходимую вязкость расплава и препятствует чрезмерному разжижению реакционной массы в момент плавления полиолов (ПЭР, дипентаэритрит), что позволяет избежать сползания покрытия. В противоположность этому для чисто акриловых смол около температуры плавления ПЭР и дипентаэритрита часто наблюдается значительно большее снижение вязкости расплава (примерно в 10 раз);
 - изучение методом термогравиметрического анализа смесей обоих видов смол с ПФА показало, что последний увеличивает термостабильность этих сополимеров. При этом наблюдаемый эффект усиливается по мере увеличения содержания в структуре сополимера замещенного стирола. Это также положительно сказывается на огнезащитной эффективности ОВП на основе комплексного пленкообразователя. Для покрытий на основе смесей ПФА с акриловыми смолами другого мономерного состава эффекта термостабилизации не наблюдается.
- Разработана огнезащитная композиция, содержащая акриловую дисперсию, ПФА, ПЭР, диоксид титана, меламин, кремнийорганический антивспениватель, диоксид кремния и воду. При этом мольное соотношение ПФА:ПЭР = 1:1. Такое соотношение обеспечивает наиболее полное удержание углерода для создания углеродного каркаса во вспененном слое, что влияет на образование мелкопористого теплоизолирующего слоя с хорошими изолирующими свойствами [47].

Методами термометрии, термогравиметрии, дифференциального сканирующего анализа изучены особенности поведения МЛ в широком диапазоне концентраций (0–25 % по массе) в составе ОВП, содержащих интумесцентную систему (ПФА + ПЭР + МЛ) и диоксид титана в присутствии и в отсутствие пленкообразователя (водная дисперсия сополимера винилацетата и винилверсатата) [48]. Показано, что в составе рассмотренных ОВП помимо традиционной роли газообразователя МЛ выполняет и другие огнезащитные функции: обеспечивает в момент теплового удара значительное снижение скорости нагрева защищаемой металлической поверхности, т.е. усиливает общий эндотермический эффект от действия ОВП, принимает участие в качественном и количественном формировании пенококса.

В зависимости от содержания МЛ в составе ОВП выделены три концентрационные области, в которых огнезащитные свойства композиций существенно различаются. Наиболее интенсивное изменение характеристик пенококса, обеспечивающих огнезащитный эффект покрытий, происходит в «средней» области концентраций (6–14 % по массе для композиций с пленкообразователем). В крайних концентрационных интервалах ($C_{\text{МЛ}} \leq 5$ и ≥ 14 % по массе) изменение параметров ОВП незначительно.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных показал, что основные работы специалистов в области ОВП проводятся в настоящее время по следующим направлениям:

- углубленное изучение механизма действия ОВП;
- усовершенствование известных покрытий и улучшение их эксплуатационных свойств;
- снижение себестоимости пеногенных материалов;
- разработка новых компонентов для ОВП;
- создание новых видов ОВП.

Это еще раз показывает, что пеногенные покрытия являются одними из наиболее перспективных и практически ценных огнезащитных материалов для металлических изделий и конструкций.

Литература

1. **Машляковский Л.Н. и др.** Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989. 184 с.
2. **Собурь С.В.** Огнезащита материалов и конструкций: Справочник. М.: Пожкнига, 2004. 240 с.
3. **Павлович А.В. и др.** Лакокрасоч. пром-сть. 2012. № 5. С. 22–27.
4. **Павлович А.В. и др.** Лакокрасоч. пром-сть. 2012. № 8. С. 36–40.
5. **Машляковский Л.Н. и др.** ЛКМ и их применение. 1992. № 6. С. 45–51.
6. **Неханов С.А., Пименова В.П.** Пожаровзрывобезопасность. 2011. Т. 20, № 8. С. 17–21.
7. **Натейкина Л.И., Горнак А.В.** Пожарная безопасность в строительстве. 2010. № 4. С. 32–34.
8. Хим. энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 180.
9. **Колодов В.И.** Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
10. Пат. 5749948 US.
11. Пат. 6054513 US.
12. Пат. 6251961 US.
13. Пат. 6642284 US.
14. **Вахитова Л.Н., Фещенко П.А., Лапушкин М.Л. и др.** Пром. окраска. 2006. № 6. С. 7–12.
15. Пат. 2382055 RU.
16. Пат. 2219208 RU.
17. **Воробьев В.А. и др.** Горючесть полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 224 с.
18. **Антонов Ю.С.** Автореф. канд. дисс. М., 2004. 175 с.
19. Пат. 3654190 US.
20. Пат. 5356568 US.
21. Пат. 4009137 US.
22. Пат. 7144527 US.
23. Заявка 2006/0041042 US.
24. Пат. 6096812 US.
25. Пат. 4480093 US.
26. Пат. 5158999 US.
27. Пат. 7217753 US.
28. Пат. 5401793 US.
29. Пат. 4879320 US.
30. Пат. 4965296 US.
31. Пат. 5723515 US.
32. Пат. 2382803 RU.
33. Пат. 2443739 RU.
34. Пат. 7331400 US.
35. Заявка 2005/00 09966 US.
36. **Шорникова О.Н. и др.** ЖФХ. 2009. Т. 83, № 6. С. 1161–1164.
37. **Сорокина Н.Е.** Автореф. докт. дисс. М., 2007. 46 с.
38. А.с. 1657474 SU.
39. Пат. 2118941 RU.
40. Заявка 2008/0224105 US.
41. Заявка 2010/0190886 US.
42. Заявка 2012/0164462 US.
43. **Фрим А., Жуков Р.** ЛКМ и их применение. 2010. № 10. С. 41–47.
44. Пат. 2302440 RU.
45. Пат. 7105605 US.
46. Пат. 7288588 US.
47. Пат. 2312876 RU.
48. **Неханов С.А., Пименова В.П.** Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19, № 3. С. 14–26.