

Саенко Н.В., Демидов Д.В., Мягких М.А.*Харьковский национальный университет строительства и архитектуры***ПЕРВИЧНАЯ ОЦЕНКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Постановка проблемы. При решении проблемы огнезащиты строительных изделий, одновременно необходимо решить две проблемы: защиту изделий от огня и агрессивных факторов среды в процессе эксплуатации и повышение эффективности самого огнезащитного состава.

Теплоизоляционные составы на неорганических связующих сами по себе относятся к негорючим материалам и в общем случае являются эффективными огнезащитными составами для строительных изделий. Однако они в большинстве случаев не обеспечивают антикоррозионные функции в процессе эксплуатации строительных изделий в силу многих причин, таких, как низкая механическая прочность при ударных нагрузках и вибрации, низкая адгезионная прочность к металлу, низкая стойкость к агрессивным средам и т.п.

Защитные покрытия на органической основе наоборот обеспечивают антикоррозионные функции, но в большинстве случаев обладают незначительной огнезащитной эффективностью. Поэтому создание теплоизоляционных защитных составов, сочетающих в себе достаточно высокую огнезащиту и защиту от воздействия агрессивных сред является актуальной научно-практической задачей.

Цель работы. Повысить эффективность огнезащитного состава на органической основе путем рационального сочетания действующих компонентов: полимерного связующего на основе водной дисперсии акрилового сополимера и минеральных наполнителей, таких как полифосфат аммония и полых зольных алюмосиликатных микросфер.

Основное содержание статьи.

Основные принципы построения рецептур огнезащитных красок аналогичны рецептурам лакокрасочных материалов:

пленкообразователь, наполнители, пигменты (если необходимо), реологические ингредиенты, сиккативы (отвердители), если покрытие отверждаемого типа. Главное отличие – наличие антипирена, отвечающего за процесс образования пенококса.

Выбор полимерного связующего определяется требованиями к физико-химическим, эксплуатационным и огнезащитным свойствам лакокрасочных составов. Для получения лакокрасочных материалов можно использовать пленкообразующие системы различных видов, в том числе водные дисперсии, органодисперсии и 100 %-е пленкообразующие системы.

Несомненно, с точки зрения экологичности наиболее распространены водно-дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД-ЛКМ), производство и применение которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных органических веществ. Применение ВД-ЛКМ позволяет снизить требования к охране труда, пожаро- и взрывоопасность окрасочных работ. Такие материалы решают задачи не только декоративной отделки зданий и сооружений, но и защищают постройки от действия влаги, солнечного света, механических или химических повреждений [1].

Наиболее перспективны в этом отношении материалы на основе водных дисперсий акриловых сополимеров. Акриловые краски занимают значительную долю всех водорастворимых красок. Среди них в силу своих функциональных свойств и относительно невысокой стоимостью наибольшее распространение получили краски на основе акриловых связующих с винилакриловыми, стиролакриловыми,

акрилосиликоновими пленкообразователями. Одним из главных свойств акриловых красок является невысокая проницаемость покрытия для углекислого газа. Поэтому они достаточно успешно защищают от коррозии армированный бетон.

Снижение горючести лакокрасочных составов осуществляется за счет использования антипиренов – веществ, снижающих горючесть. Используются следующие виды антипиренов: галоген-, фосфор-, бор- и азотсодержащие соединения; оксиды, соли и комплексные соединения различных металлов; органические соединения, в состав которых входит несколько гетероатомов. Антипирены могут вводиться в полимеры как в виде индивидуальных веществ, так и по несколько соединений одновременно.

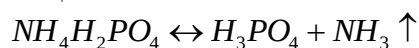
В настоящее время более 15 % всех антипиренов-добавок, повышающих эффективность огнезащитных составов, составляют соли и эфиры фосфорных кислот. Действие фосфора и его соединений в качестве антипиренов связывают со следующими факторами: специфическим влиянием фосфорных соединений на процессы, протекающие в конденсированной фазе при горении полимеров.

Фосфорные антипирены или продукты их превращения служат агентами и своего рода катализаторами реакций отщепления заместителей в макромолекулярной цепи, циклизации и других реакций полимеров. Химические превращения полимеров при этом направлены на увеличения выхода нелетучего коксового остатка и уменьшения горючих продуктов пиролиза; образованием поверхностного стеклообразного или вязкого расплавленного слоя полиметафосфорной кислоты. Этот слой служит физическим барьером для переноса тепла от пламени к полимеру и диффузии реагентов и также влияет на гетерогенное окисление карбонизованного продукта пиролиза полимеров [2, 3].

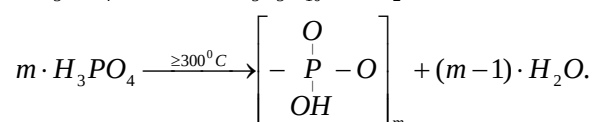
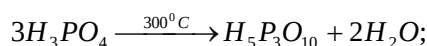
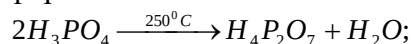
В присутствии фосфорных соединений облегчаются пиролитические реакции дегидрирования, дегидратации, дегидрогалогенирования органических веществ. Подобные реакции благоприятствуют образованию углеродного каркаса.

Фосфорные соединения, которые при нагревании могут разлагаться до кислот, являются эффективными антипиренами. Полностью нейтрализованные металлические соли фосфорной кислоты не эффективны.

Образование кислот фосфора при пиролизе полимеров, содержащих фосфорные антипирены возможно по следующей реакции:



При термической деструкции аммонийных солей ортофосфорной кислоты образуются соответственно дифосфорная, трифосфорная и полиметафосфорная кислоты:



В качестве фосфорсодержащих антипиренов наиболее применяемыми являются моно-, ди- и полифосфаты аммония. Самым актуальным из фосфорсодержащих антипиренов, на сегодняшний день, является полифосфат аммония (ПФА). Основной характеристикой ПФА для огнезащитного состава является содержание азота и фосфора, которые должны находиться в пределах 14-15% азота и не менее 70 % фосфора соответственно. Более низкое содержание фосфора не позволит достичь нужной высоты (кратности) вспененного слоя. Полифосфат аммония существует в двух видах: с кристаллической фазой I (степень полимеризации $n < 1000$) и кристаллической фазой II ($n > 1000$). Для первого типа характерны линейная структура, более низкая температура разложения и высокая водорастворимость, поэтому в производстве красок используется полифосфат фазы II с высокой степенью полимеризации [4].

Неотъемлемой частью рецептуры ЛКМ являются наполнители, которые оказывают существенное влияние на свойства лакокрасочного покрытия. Они способны регулировать вязкость, твердость, блеск, водостойкость, физико-механические и

химические свойства лакокрасочного покрытия, а также теплоизоляционные свойства.

Для придания теплоизоляционных свойств лакокрасочным покрытиям в настоящее время находят все большее применение полые стеклянные или керамические микросферы. Полые микросферы представляют собой мелкодисперсные, легкосыпучие порошки, состоящие из тонкостенных (0,25-10 мкм) алюмосиликатных, натрийкалий-боросиликатных частиц сферической формы диаметром 10-500 мкм и насыпной плотностью до 0,2 г/см³. Микросферы могут быть вакуумированными или наполненными разреженным воздухом (в зависимости от условий их производства) и, благодаря удачному сочетанию сферической формы, контролируемых размеров, низкой плотности, относительно высокой прочности на всестороннее сжатие, хорошим тепло-, звукоизоляционным и диэлектрическим свойствам, являются одним из перспективнейших техногенных наполнителей полимерных материалов [5-7].

Результаты исследований. В настоящей работе представлены результаты первичной оценки огнезащитных свойств лакокрасочных покрытий на основе водно-дисперсионного акрилового сополимера марки Акронал 290 D, наполненного полифосфатом аммония ПФА и полыми зольными алюмосиликатными микросферами. Оценку огнезащитных свойств полученных покрытий были проведены на установке типа «огневая труба», такой метод широко используется в исследовательских целях. Огнезащитная эффективность при сертификационных испытаниях оценивается по методу «керамической трубы». Такой метод позволяет определить группу огнезащитной эффективности: для I группы потеря массы после сжигания должна составлять не более 9%, для II – от 9 до 25%, если потеря массы образца более 25%, то покрытие считается горючим.

Метод «огневой трубы» позволяет разделить материалы на категории трудногорючих (потеря массы после сжигания

составляет до 20 масс. %) и горючих (более 20 масс. %).

Кроме того, при испытании по методу «огневая труба» измеряли минимальное время поджигания образца и продолжительность его самостоятельного горения после удаления из пламени. А также дополнительно был определен коэффициент вспучивания на металлических пластинах размером 100x100 мм по ГОСТ Р 12.3.047 [8]. На пластины предварительно наносили разработанные составы толщиной не более 1 мм, помещали в муфельную печь и выдерживали в течение 5 мин при температуре $(600 \pm 5)^\circ\text{C}$.

В результате проведенных исследований группы горючести акриловой дисперсии, наполненной различным содержанием наполнителей, показано, что при содержании ПФА 25-30 масс.ч. и умеренным содержанием микросфер (15-20 масс.ч.) потеря массы составляет в пределах 7,3-9,8 масс. %, что позволяет такие покрытия отнести к группе трудногорючих материалов. При увеличении содержания микросфер (30-40 масс.ч.) и снижении содержания вспучивающейся добавки ПФА (15-20 масс.ч.) потеря массы увеличивалась до 18,3 масс. %, что соответствует группе трудногорючих материалов.

Измерение коэффициента вспучивания позволило установить, что введение в составы 25-30 масс.ч ПФА (основной агент вспенивания при тепловом воздействии) позволяет увеличить этот коэффициент в 16-18 раз. При содержании полых микросфер в количестве 30-40 масс.ч кратность вспучивания составила от 10 до 13 раз.

Выводы. Первичная оценка огнезащитных свойств показала, что лакокрасочные составы на основе водно-дисперсионного акрилового сополимера, наполненного, полифосфатом аммония ПФА и полыми зольными алюмосиликатными микросферами относятся к трудногорючим материалам. Для более углубленного анализа огнезащитных свойств и стойкости к агрессивным факторам среды в процессе эксплуатации необходимо проведения дополнительных исследований с применением более точных методов оценки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Казакова Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2003. – 136 с.
2. Яковлева Р.А. Влияние антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимерных материалов / Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина-Смилка, Ю.В. Попов, Н.В. Саенко // Проблемы пожарной безопасности. Сб. науч. трудов. – 2011. – Вып. 29. – С. 175-181.
3. Березовський А.І. Визначення міцносних характеристик теплоізолюючого спученого шару вогневібростійких покриттів для протипожежного захисту металевих виробів / Березовський А.І., І.Г. Маладіка І.Г., Саенко Н.В., Попов Ю.В. // Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій». АПБ ім. Героїв Чорнобиля, Черкаси 07-08 грудня. 2012 р. – С. 172-177.
4. Андронов В.А. Оценка эффективности применения эпоксидных полимерных композиций для огнезащиты клееной древесины / В.А. Андронов, Ю.М. Данченко, Н.В. Саенко, А.Г. Коссе, Т.А. Плисюк // Проблемы пожарной безопасности. Сборник научных трудов – 2014. – Вып.36. – С. 10 – 16.
5. Вахитова Л.Н., Жидкокерамические теплоизоляционные покрытия – новое слово в энергосбережении / Л.Н. Вахитова, А.А. Завертатный // F+ S: технологи безопасности и противопожарной защиты. – 2010. – №. 3 (45). – С. 64-66.
6. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Полые микросферы – эффективный наполнитель для высокопрочных легких бетонов / А.С. Иноземцев, Е.В. Королев // Промышленное и гражданское строительство. – 2013. – № 10. – С. 80-83.
7. Саенко Н.В. Перспективы разработки водно-дисперсионных акриловых покрытий теплоизоляционного назначения / Н.В. Саенко, В.Д. Демидов, Т.М. Обиженко // Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Ефективні організаційно-технологічні рішення та енергозберігаючі технології в будівництві», 23-24 березня, 2016 р. – Харків: Видавництво «Точка», 2016 р. – С. 98-99.
8. Собратьев С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник. – М.: Спецтехника, 2002. – 240 с.

УДК 691.32

Шишкіна О.О.

Криворізький національний університет

ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО НАНОКАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ОТРИМАННЯ РЕАКЦІЙНОГО ПОРОШКОВОГО БЕТОНУ

Вступ. Останні десятиліття двадцятого сторіччя ознаменувалися значними досягненнями в технології бетону. у відповідності до положень фізичної хімії, суміш цементу, мінерального меленого порошку, дрібного піску і води, є суспензією. бетони нового покоління, зокрема реакційно-порошковий бетон (reactive powder concrete), можна називати суспензійними. крім того, згідно з визначеннями [1], такий бетон відноситься до наноструктурованих матеріалів.

Поліпшення властивостей бетонів, зокрема підвищення його міцності, на цей

час проводиться за трьома основними напрямками: модифікування структури цементного каменю [2-5]; каталіз реакцій, що протікають в системі «цемент – вода» [6,7]; спрямоване регулювання мінералогічного складу цементу.

Найбільш перспективним способом поліпшення властивостей бетонів є застосування каталізу реакцій, які протікають в системі «цемент – вода». Встановлена можливість здійснення такого каталізу за рахунок застосування наночастинок - міцел, які утворюють певні поверхнево-активні речовини [6,7], дозволяє значно скоротити час, необхідний для досягнення бетоном