

УДК 614.841.33

А.И. Березовский, Академия пожарной безопасности имени Героев Чернобыля

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНОГО ВИБРОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

Определены показатели пожарной опасности огнезащитного вибростойкого покрытия. Установлено, что по результатам исследований огнезащитное вибростойкое покрытие по горючести относится к группе трудногорючих веществ, по величине коэффициента дымообразования относится к группе с высоким дымообразованием, по токсичности продуктов горения относится к классу умеренно опасных веществ. Данное покрытие может применяться для защиты металлических элементов и конструкций от воздействия на них высокой температуры в условиях вибрации.

**Ключевые слова:** горючесть, токсичность, дымообразующая способность, температура воспламенения и самовоспламенения, вязкоупругие свойства, вибропоглощение, эпоксидный полимер.

**Постановка проблемы.** На сегодняшний день в строительстве одним из основных материалов является металл. Для строительных материалов решающее значение имеют высокие физико-механические и эксплуатационные свойства. Несущая способность металлических конструкций и изделий существенно понижается при воздействии на них высоких температур. Исходя из этого, время огнезащиты до наступления этих критических состояний в данных условиях необходимо увеличивать. Нанесение на защищаемую поверхность огнезащитных веществ является одним из способов повышения времени защитного действия металлических конструкций, так как данные покрытия замедляют динамику прогрева металла.

В результате анализа работ ученых и характеристик, существующих на сегодня огнезащитных средств, нами сделаны выводы, что все они применяются для огнезащиты металлических конструкций и изделий, которые находятся преимущественно в статическом состоянии. При приложении нагрузок к конструкциям, заставляющих их частично изменять свою форму (изгиб, деформация, вибрация) структура защитного покрытия может полностью или частично меняться, трескаться и покрытие осыпается с поверхности. Этим конструкции становятся незащищенными от воздействия высоких температур.

Зданий, где используются такие конструкции, и, где могут быть данные условия, достаточно большое количество. К ним относятся машинные залы электростанций, здания и сооружения железной дороги, здания насосных станций, трансформаторные подстанции, здания газовой и химической промышленности. На заводах и фабриках повышенный уровень вибраций строительных 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 воздействия вибрации на металлические конструкции в различных отраслях техники и народного хозяйства широкое применение находят полимеры и полимерные композиционные материалы. Однако, существенным недостатком данных материалов является отношение этих материалов к горючим.

В результате литературно-патентных исследований 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, они имеют повышенную пожарную опасность, обусловленную горючестью, дымовыделением при горении и воздействии пламени, токсичностью продуктов горения и пиролиза.

Основными показателями пожарной опасности материалов является температура воспламенения и самовоспламенение, дымообразование, токсичность продуктов горения, предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен самоподдерживающийся процесс горения, например, состав атмосферы (кислородный индекс).

Поэтому снижение пожарной опасности эпоксиполимерных материалов является задачей по определению комплекса характеристик создаваемого покрытия. При этом, в комплекс характеристик должен входить параметр поглощения нагрузок от вибрации разрабатываемых покрытий.

**Основная часть.** Учитывая вышеизложенное, нами было разработано огнезащитное покрытие на основе эпоксиполимера 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. Сокращенное название огнезащитного вибростойкого покрытия на основе эпоксиуретановых олигомеров – ОВП.

Вибропоглощающие свойства разработанного нами вещества определялись максимальными значениями тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  или модуля механических потерь  $G''$ , что является мерой рассеивания энергии [1]. 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  $T_g$ , 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  $T_g$  на 3 – 7 °С [2].

Научно-техническую задачу создания эффективных ОВП 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. Поэтому, высокую демпфирующую способность имеют полимеры, сочетающие гибкость полимерной цепи и высокие значения межмолекулярного взаимодействия.

С точки зрения технологии получения и применения ОВП, наиболее целесообразное использование систем на основе смесей олигоэфирциклокарбонатных и эпоксидиановых олигомеров. 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 релаксметре [3].

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  $E_{вс}$  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  $\text{tg}\delta = 0,7 - 0,98$ . 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 высокоэластическом состоянии, которая находится от -20 до +80 °С и выше можно оценить по величине механических потерь. Наибольшие значения  $\text{tg}\delta = 0,45 - 0,47$  в высокоэластическом 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 вибростойких материалов, работоспособных при температуре от -20 °С до +80 °С.

Пожарная опасность ОВП характеризуется горючестью, димовыделением при горении и воздействии пламени, токсичностью продуктов горения и пиролиза, а также температурой воспламенения и самовоспламенения.

Горение полимерных систем может возникнуть в результате экзотермической реакции окисления, протекающей в конденсированной фазе, гетерогенной реакции на поверхности или экзотермической реакции газообразных продуктов разложения полимеров с газообразным окислителем. Зарождение и возникновение горения обычных полимерных материалов в тривиальных условиях эксплуатации осуществляется чаще всего в результате газофазного воспламенения горючих продуктов термической и термоокислительной деструкции полимерной матрицы.

Однако, до настоящего времени теория газофазного воспламенения и горения полимеров не разработана. Эта проблема очень сложная из-за того, что до сих пор не ясна химия высокотемпературных процессов разложения, особенно полимеров, которые карбонизируются.

Как видно из [4], не вполне ясны и процессы, протекающие при горении и дымообразовании эпоксиполимеров. Поэтому, в данной статье рассмотрим экспериментальные результаты определения таких характеристик газофазного возгорания, как температуры самовоспламенения ( $T_{св}$ ), температуры воспламенения ( $T_{в}$ ) и коэффициент дымообразования ( $D_m$ ) эпоксиуретановых полимеров в зависимости от состава композиции. Также рассмотрим результаты определения кислородного индекса (КИ) и токсичности продуктов горения ( $H_{CL50}$ ).

Для установления температурных условий безопасного применения ОВП, при исчислении максимально допустимой температуры нагрева защищенных поверхностей строительных изделий, при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004-91 и ГОСТ 12.1.010-76\* [5, 6] определяли температуру самовоспламенения. Для определения горючести, токсичности продуктов горения, температуры воспламенения, самовоспламенения и дымообразующей способности ОВП использовали экспериментальные методы по ГОСТ 12.1.044-89.

В качестве исследуемых материалов были выбраны эпоксидная ненаполненная композиция (ЭП), эпоксидная композиция с пониженным дымообразованием ЕКПД [7] и исследуемые эпоксиуретановые композиции для огневиброзащиты металлических изделий и конструкций ОВП. Для сравнительной оценки дымообразующей способности, температуры

воспламенения и самовоспламенения предложенные эпоксиуретановые композиции, наполненные ПФА и модифицированные кремнийорганическим и эпоксидиановым олигомером. При определении горючести покрытия использован метод определения КИ.

Результаты оценки горючести по КИ представлены на рисунке 1.

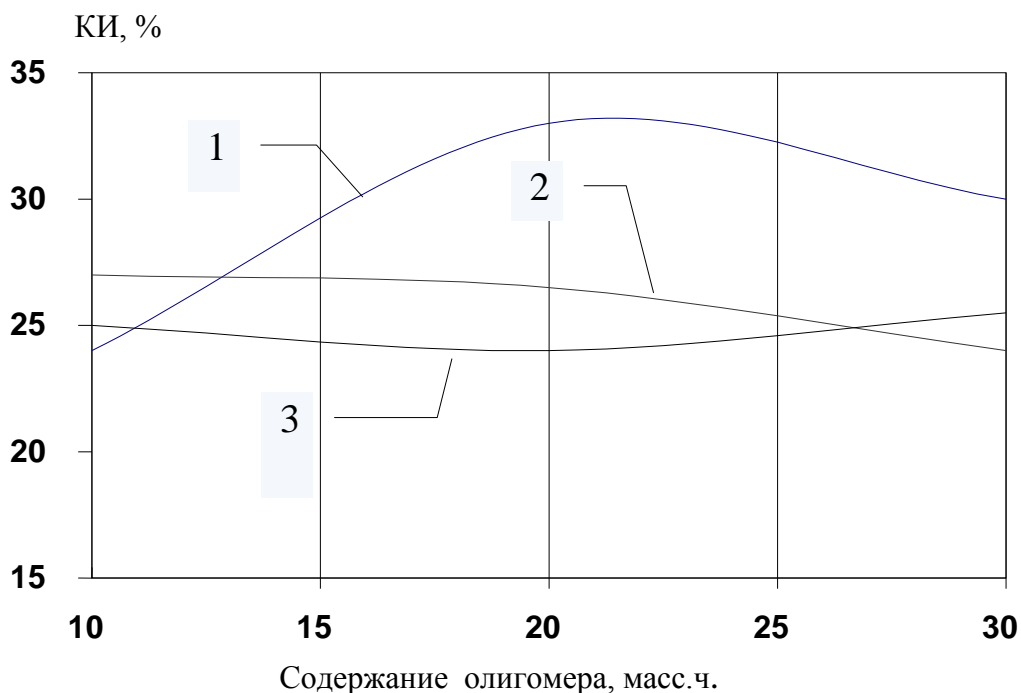


Рисунок 1 – Изменение кислородного индекса от содержания модифицирующих олигомеров: Л-803: ЭД-20 (1) Л-803: Т-111 (2) Л-803: УП-655 (3) в присутствии ПФА 25 масс.ч.

Из рис.1 видно, что при модификации олигомерной матрицы эпоксидиановым олигомером ЭД-20 22 масс.ч. величина КИ достигает 33%, что характерно для группы трудногорючих веществ. Введение олигомера Т-111 позволяет получать «самозатухающие» полимерные материалы (КИ более 26-27). Но введение его в количестве 25 масс.ч. приводит к снижению КИ. Применение алифатического хлорсодержащего эпоксидного олигомера марки УП-655 позволяет получать композиции с КИ 24-25%.

По величине КИ от типа модификатора олигомерной матрицы исследуемые композиции можно расположить в следующей последовательности в порядке убывания их эффективности:

$$\text{ЭД-20} > \text{Т-111} > \text{УП-655}.$$

Таким образом, в ходе исследований удалось добиться перехода исследуемых композиционных материалов в группу трудногорючих веществ (КИ=33%) для композиции на основе олигоэфирциклокарбонатного олигомера, модифицированного эпоксидиановым олигомером марки ЭД-20, с использованием антипирена полифосфата аммония в количестве 25 масс.ч.

Целью токсикологических исследований являлось определение показателя токсичности  $H_{CL50}$ , который характеризуется как отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, продукты горения которого вызывают гибель 50% подопытных животных. Экспозиция составила  $30 \pm 0,5$  мин.

Кроме того, очень важным является показатель  $HbCO$ , показывающий содержание карбоксигемоглобина в крови погибших подопытных животных сразу после экспозиции в камере сгорания. По этому показателю определяют преимущественные биохимические

механизмы токсического действия продуктов горения. Согласно п.п. 4.20.4.4. ГОСТ 12.1.044-89 считается, что токсический эффект продуктов горения обуславливается в основном действием монооксида углерода, когда в крови животных значение  $\text{HbCO}$  составляют 50% и более. В табл. 1 приведены результаты токсикологических исследований исследуемых эпоксидных и эпоксиуретановых полимеров.

Таблица 1 – Показатели токсичности продуктов горения исследуемых эпоксидных и эпоксиуретановых полимеров

Эпоксиполимеры	Показатель токсичности продуктов горения			
	450°C		750°C	
	$\text{HCL}_{50}$ , г/м <sup>3</sup>	$\text{HbCO}$ , %	$\text{HCL}_{50}$ , г/м <sup>3</sup>	$\text{HbCO}$ , %
ЭП	65,5±6,3	58,4±2,6	86,1±9,9	61,6±3,1
ЭП:КГ	52,6±5,8	60,4±3,1	78,1±7,9	64,8±3,3
ЭП:МАФ	82,5±8,4	65,6±3,2	108,6±10,9	66,8±3,4
ОВП	55,6±7,6	59,2±2,9	88,5±10,3	62,8±3,1

Из табл. 1 видно, что наименьшее значение  $\text{HCL}_{50}$  для всех исследуемых полимерных образцов наблюдается в режиме тления при 450 °С и составляет 52,6-82,5 г/м<sup>3</sup>.

Согласно классификации по п. 2.16.2 [8] все исследованные материалы относятся к классу умеренно опасных.

В рамках этой классификации наименьший показатель токсичности имеет образец на основе эпоксидианового олигомера, наполненного моноамоний фосфатом, несмотря на то, что в продуктах горения указанного полимера обнаружено значительно большее количество цианистого водорода по сравнению с эпоксиуретановым полимером ОВП.

Результаты определения коэффициента дымообразования и температуры воспламенения и самовоспламенения приведены в таблице 2.

Таблица 2 –Результаты испытаний образцов огнезащитного вибростойкого покрытия

Показатель (ГОСТ)	Эпоксиполимеры				
	ЭП	ОВП	ЭКПД	Л-803:ПФА	
				ЭД-20	Т-111:
Коэффициент дымообразования, $\text{Dm}$ , м <sup>2</sup> /кг, (ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.18): при тлении при горении	1307,5	986	1040	1087	1142
	552,6	485	480	493	505
Температура воспламенения, °С (ГОСТ 12.01.044–89, п. 4.7)	290	245	305	245	275
Температура самовоспламенения, °С (ГОСТ 12.01.044–89, п. 4.9)	465	465	545	455	475

Необходимо отметить, что дымообразование и горючесть обычно находятся в обратной зависимости, если эти процессы не связаны с каталитическим влиянием активных дымогасителей или антипирена на указанные характеристики полимеров. Это, в большей степени, касается металлосодержащих добавок, относящихся к переходным металлам.

В результате проведенных исследований все представленные композиции, кроме горючего аналога ЭП относятся к группе с умеренной дымообразующей способностью. Состав ОВП и соотношение его олигомер-олигомерной системы позволяет не только

уменьшить дымообразование при тлении на  $54 \text{ м}^2/\text{кг}$  по сравнению с эпоксидной композицией с пониженным дымообразованием ЭКПД, но и отказаться от применения оксидов тяжелых металлов, которые применяются для уменьшения коэффициента дымообразования.

**Выводы.** В результате проведенных исследований установлено, что при введении в эпоксиуретановую композицию ИГАК-1 коэффициент дымообразования при тлении снижается на  $100 - 160 \text{ кг}/\text{м}^2$ , по сравнению с эпоксиуретановой композицией, наполненной ПФА и модифицированной кремнийорганическим олигомером.

Состав ОВП и соотношение его олигомер-олигомерной системы не оказывает существенного влияния на температуру воспламенения и самовоспламенения, а повышение температуры воспламенения на  $30^\circ\text{C}$  и самовозгорания на  $10-20^\circ\text{C}$  при введении олигомера Т-111 объясняется наличием в его составе органосилоксановых групп, более устойчивых к термоокислительной деструкции.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ОВП по горючести относится к группе трудногорючих веществ, по величине коэффициента дымообразования относится к группе с высоким дымообразованием, по токсичности продуктов горения относится к классу умеренно опасных веществ. Данное покрытие может применяться для защиты металлических элементов и конструкций от воздействия на них высокой температуры в условиях вибрации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смотровая С.А. Анализ вибропоглощающих свойств полимерных материалов с целью возможного их применения в конструкциях демпферов и динамически подобных моделей // Пласт.массы.-2002.-№ 3.-С.39-45.
2. 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. // Пожежна безпека: теорія і практика. – 2012. –№ 10. – С. 18-27.
3. Шут Н.И., Использование метода релаксационной спектроскопии в курсе общей физики / Н.И. Шут, А.В. Касперский – К. : КГПИ, 1990. - 40 с.
4. Артеменко С.Е. Влияние фосфоросодержащих антипиренов на процессы коксообразования при горении полимерных композиционных материалов / С.Е. Артеменко, Л.Г. Панова, В.И. Бешапошникова // Высокомолекулярные соединения.- 1991.- №6.- т. А 33.- С.156.
5. ГОСТ 12.1.004-91 (1999) ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
6. ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.
7. Патент 84988 Украина, МПК С08L63/00. Эпоксидная композиция с пониженным дымообразованием / Григоренко О.Н., Яковлева Р.А., Попов Ю.В., Новак С.В., Довбыш А.В., Саенко Н.В.; заявитель и патентообладатель: Харк. гос. техн. у-т строительства и архитектуры. - №200705094, заявл. 10.12.2008, опубл. 10.12.2008, Бюл. №23.
8. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов