

УДК 666.762.1:698.9.03+614.842

*Гузій С.Г., кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,  
Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури, м. Київ*

## **ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ ГІДРОАЛЮМОСИЛКАТІВ, ПРИЗНАЧЕНОГО ДЛЯ ЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ ВІД ЗАЙМИСТОСТІ ТА ГОРІННЯ**

Одним з найпоширеніших матеріалів, використовуваних в будівельних і обробних роботах є деревина. Традиційно її використовують як для зведення цілих житлових і господарських будівель, так в якості окремих елементів будівельних відповідальних конструкцій і декоративної обробки. Популярність деревини обумовлена її хорошими фізико-механічними властивостями, відмінним зовнішнім виглядом, простотою отримання і обробки, а головне - екологічністю матеріалу. Але поряд з достоїнствами, завдяки яким деревина виділяється серед інших будівельних матеріалів, вона має і деякими недоліками, пов'язаними з її фізико-механічними властивостями. Найбільш значним з них є займістість і горючість деревини. Тому вкрай велике значення має проблема захисту деревини від вогню. Особливо важливо вберегти від пожежі житлові і виробничі приміщення, загального та індивідуального користування, так як загорання дерев'яних елементів у таких будинках може призвести до загибелі безлічі людей.

Сучасні вогнезахисні технології пропонують різні способи протипожежної обробки деревини. Найбільш ефективними і поширеними з них є нанесення вогнезахисних покриттів і просочення спеціальними складами. Це дозволяє утруднити горіння дерев'яних конструкцій, полегшити гасіння пожежі, або ж зовсім виключити можливість виникнення загорання, при впливі як локальних, так і малокалорійних джерел вогню (близько 80% причин пожеж).

Найбільш перспективними покриттями для вогнезахисту будівельних конструкцій є покриття, які здатні до спучення (СП). Такі покриття наносяться тонким шаром і в процесі експлуатації виконують функції лакофарбового декоративного матеріалу. При дії високих температур покриття спучується, значно збільшуючись в об'ємі з утворенням коксового пористого шару. Проблема розробки СП з високими вогнезахисними властивостями пов'язана як із забезпеченням здатності до спучення, забезпеченні стабільності вугільного шару при дії високих температур, так і адгезії до деревини, збереження декоративних та вогнезахисних властивостей при тривалій експлуатації, простоті їх пристрою.

Покриття, що спучуються, є багатокомпонентними системами, що складаються з в'язучої речовини, антипірену і піноутворювачів - добавок, що спучуються. В якості в'язучих речовин в основному використовують полімери, що проявляють схильність до реакцій циклізації, конденсації, зшивання нелетких карбонізованих продуктів: аміноальдегідні полімери, латекси на основі сополімерів вініліденхлориду з вінілхлоридом, галоїдні синтетичні та натуральні каучуки, епоксидні полімери, поліуретани та ін. [1-6]. Компоненти, що обумовлюють спучення і вогнезахисні властивості покриттів, поділяються на такі групи:

**1. Речовини, які розкладаються в інтервалі 100...250°C з утворенням кислот.** До них відносяться неорганічні солі фосфорної та борної кислот (ортофосфати амонію, поліфосфати

амонію, бура та ін.) і фосфорорганічні речовини (фосфати сечовини або меламіну, фосфакрілат, поліфосфоріламід та ін.)

**2. Речовини, які розкладаються з виділенням парів води або негорючих газів** (полісахариди): крохмаль, декстрин, пентаеритрит і його гомологи, стереоізомерні гексита - манит, сорбіт та ін.

**3. Сінергіти.** До них відносяться сечовина, меламін, діціандіамід, гуанідин, мелемо. Також відомо застосування сульфогуанідина, ароматичних сульфамідів, 5-аміно-2-нітробензойної кислоти, сульфатів амінобензойної кислоти, похідних триазина та інших сполук.

**4. Галогенмісткі речовини** типу хлорпарафіна, совола, трихлоретилфосфата; галогенмісткі полімери та сополімери надають пластифікуючу дію і є джерелами галоїдоводнів, які сприяють як спіненню покриттів, так і вогнезахисту.

При створенні покриттів, що спучуються, до їх складу входять перераховані вище компоненти, а також наповнювачі, барвники та інші речовини. Внаслідок чого виникає складність у забезпеченні їх сумісності, яка в основному і визначає властивості покриття. Тому при розробці покриттів, здатних до спучення, користуються математичними моделями. Модель дозволяє по фізичним властивостям покриття передбачити температурний режим поверхні, що захищається і може бути використана для оцінки ефективності СП і вибору напрямків для їх створення. При дії високих температур СП розкладається, виділяючи пари або газу, які блокують конвективний переніс тепла до поверхні, що захищається, пригнічують полум'я поблизу шару покриття і зменшують радіаційний потік тепла. Утворений пористий шар обвугленого СП є теплозахисним шаром між джерелом тепла і поверхнею, що захищається. Обсяг утворився обвугленого шару в залежності від складу може становити від 5 до 200 первинних обсягів покриття [7, 8].

Як видно з вище наведеного, основу покриттів, здатних до спучення, складають органічні в'язучі та органічні наповнювачі, які в момент теплового впливу, окрім виконання функціональних властивостей, самі можуть стати джерелами шкідливих газів та токсичних речовин.

У якості альтернативного рішення та з точки зору екології можна віднести екологічно безпечні вогнезахисні покриття здатні до спучення, на основі лужних алюмосилікатів теоретичні основи яких розроблені в НДІВМ ім. В.Д. Глуховського. В основу дії таких покриттів закладений принцип направленої формування в структурі матеріалу цеолітоподібних утворень типу гейландиту, які за умов температур від 150 до 500°C здатні утворювати алюмосилікатний пористий камінь [9-13].

По даним робіт [9, 10] при дослідженні геоцементів з мольним співвідношенням  $H_2O/Al_2O_3=20-25$  показано, що при мольному співвідношенні оксидів  $SiO_2/Al_2O_3=6-8$  утворюються термостабільні фази, такі як гейландит, фожазит та Na-морденіт. Але із збільшенням мольного співвідношення оксидів  $SiO_2/Al_2O_3$  від 6-8 схильність геоцементів до спучення зменшується. Тому для подальших досліджень по виявленню оптимальної температури спучення та максимального коефіцієнту спучення в залежності від часу температурного навантаження було обрано геоцементну композицію складу  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 20H_2O$ , яку отримували як по традиційній технології, так і в умовах дії кавітаційних полів.

Оптимізацію вище зазначених параметрів здійснювали за допомогою двохфакторного тривірневого методу планування експерименту. Зміни факторів, що варіюються, наведені в табл. 1, а результати оптимізації – в табл. 2.

У результаті математичної обробки експериментальних даних отримані рівняння регресії (1, 2) та побудовані діаграми впливу варійованих факторів на коефіцієнт спучення (рис. 1).

**Рівняння регресії адекватні (коефіцієнт спучування):**

*традиційна обробка геоцементу:*

$$y=9,515+1,817x_1+0,5835x_2-0,139x_{11}+0,361x_{22}+0,475x_1x_2 \text{ – по критерію Фішера}$$

$$F_p = 9,95 < F_{\text{табл}} = 19,3; \quad (1)$$

*кавітаційна обробка:*

$$y = 16,248 + 2,933x_1 + 1,8835x_2 - 1,889x_{11} - 1,039x_{22} + 0,5x_1x_2 - \text{по критерію Фішера}$$

$$F_p = 7,85 < F_{\text{табл}} = 19,3. \quad (2)$$

Аналіз рівнянь регресії показав, що варійовані фактори значимі та взаємозв'язано впливають на величину коефіцієнту спучення.

**Таблиця 1 - Параметри оптимізації**

Фактори, вид		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	кодований	верхній +1	середній 0	нижній -1	
Температура обробки, °С	$X_1$	300	400	500	100
Час витримки, хв.	$X_2$	10	15	20	5

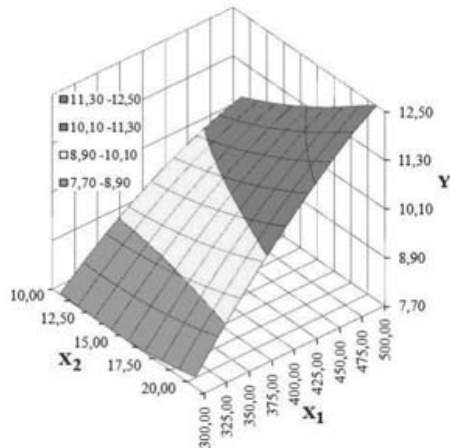
**Таблиця 2 - Матриця планування експерименту**

Фактори, вигляд				Коефіцієнт спучування	
кодований		натуральний		без КО	після КО
$X_1$	$X_2$	T, °С	t, хв..		
+	+	500	20	13,3	18,5
+	-	500	10	9,7	12,8
-	+	300	20	8,4	12,3
-	-	300	10	6,7	8,6
+	0	500	15	11,3	18,5
-	0	300	15	8,3	11,3
0	+	400	20	9,4	16,7
0	-	400	10	11,2	14,8
0	0	400	15	9,1	15,7

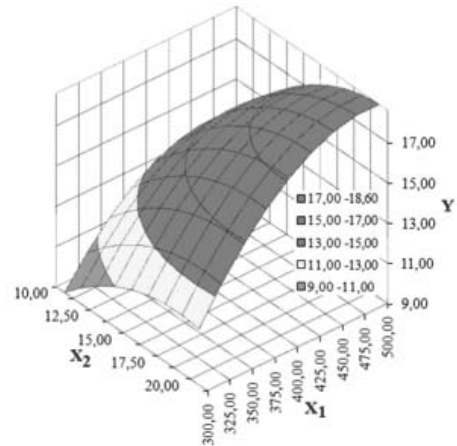
**Примітка.** КО – кавітаційна обробка

Аналіз поверхні відгуку (рис. 1) показує, що в обох випадках відмічається тенденція збільшення величини коефіцієнту спучення при підвищенні температури від 300 до 500°С та та часу температурного навантаження від 10 до 20 хв. Слід зазначити, що після кавітаційної обробки геоцементу величина коефіцієнту спучення в 1,4 рази більше в порівнянні з геоцементом, який отриманий по звичайній технології.

а)



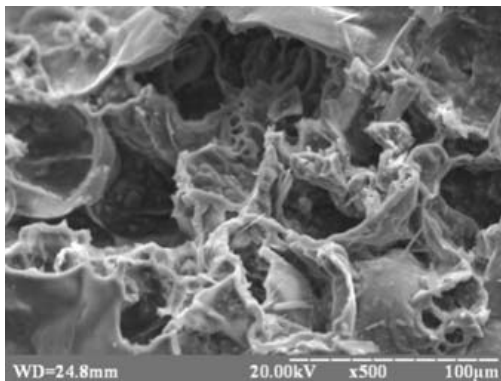
б)



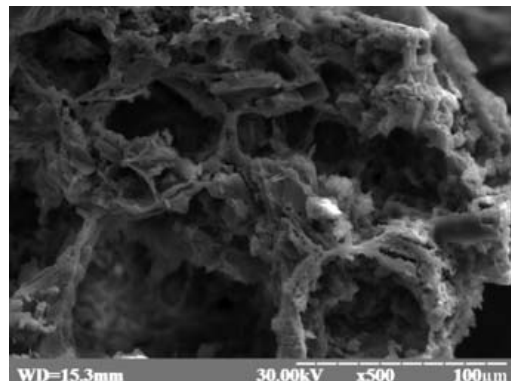
**Рисунок 1 - Ізопараметричні діаграми впливу варійованих факторів на коефіцієнт спучення в залежності від технологічної обробки геоцементу:**  
а – традиційна; б - кавітаційна

По даним електронної мікроскопії (рис. 2, а, б) мікроструктури геоцементів, отриманих по різних технологіях, відрізняються одна від одної. Після КО мікроструктура геоцементу характеризується значно дрібнішими розмірами пор та їх рівномірністю в об'ємі матеріалу (рис. 2, б).

а)



б)



**Рисунок 2 - Електронні мікрофотографії зразка геоцементу складу після температурної обробки 500°C при часі витримки 20 хв. отриманого по:**  
а - традиційній технології; б – після КО

Для отримання захисних покриттів для деревини використали геоцемент, активований в полях гідродинамічної кавітації [14], а в якості заповнювачів – алюмосилікатні мікросфери та гранули. Оптимізацію складу захисних покриттів здійснювали за допомогою двохфакторного тривірневого методу планування експерименту. Зміни факторів, що варіюються, наведені в табл. 3, а результати оптимізації – в табл. 4.

Таблиця 3 - Параметри оптимізації

Фактори, вид		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	кодований	верхній +1	середній 0	нижній -1	
Температура обробки, °С	$X_1$	300	400	500	100
Кількість заповнювача, %	$X_2$	20	30	40	10

Таблиця 4 - Матриця планування експерименту

Фактори, вигляд				Коефіцієнт спучування	
кодований		натуральний		Ам	Аг
$X_1$	$X_2$	T, °С	n, %		
+	+	500	40	12,3	17,6
+	-	500	20	18,6	15,3
-	+	300	40	10,2	10,2
-	-	300	20	17,8	20,6
+	0	500	30	16,3	19,8
-	0	300	30	17,1	19,6
0	+	400	40	11,8	15,0
0	-	400	20	19,6	21,2
0	0	400	30	15,7	20,3

**Примітка:** Ам – алюмосилікатні мікросфери; Аг – алюмосилікатні гранули

У результаті математичної обробки експериментальних даних отримані рівняння регресії (3, 4) та побудовані діаграми впливу варійованих факторів на коефіцієнт спучення (рис. 3).

**Рівняння регресії адекватні (коефіцієнт спучування), тип заповнювача:**

*алюмосилікатні мікросфери:*

$$y = 16,578 + 0,35x_1 - 3,617x_2 - 0,317x_{11} - 1,317x_{22} + 0,315x_1x_2 \text{ – по критерію Фішера}$$

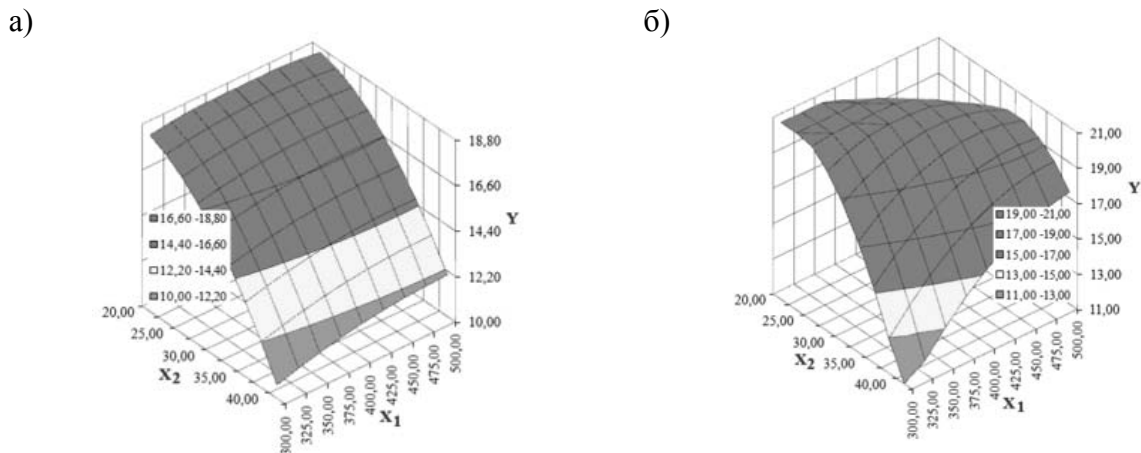
$$F_p = 16,54 < F_{\text{табл}} = 19,3; \quad (3)$$

*алюмосилікатні гранули:*

$$y = 16,467 + 0,517x_1 - 3,783x_2 - 0,35x_{11} - 1,35x_{22} + 0,575x_1x_2 \text{ – по критерію Фішера}$$

$$F_p = 5,7 < F_{\text{табл}} = 19,3. \quad (4)$$

Аналіз рівнянь регресії показав, що найбільш вагомо на коефіцієнт спучення впливає температурний фактор ( $X_1$ ).



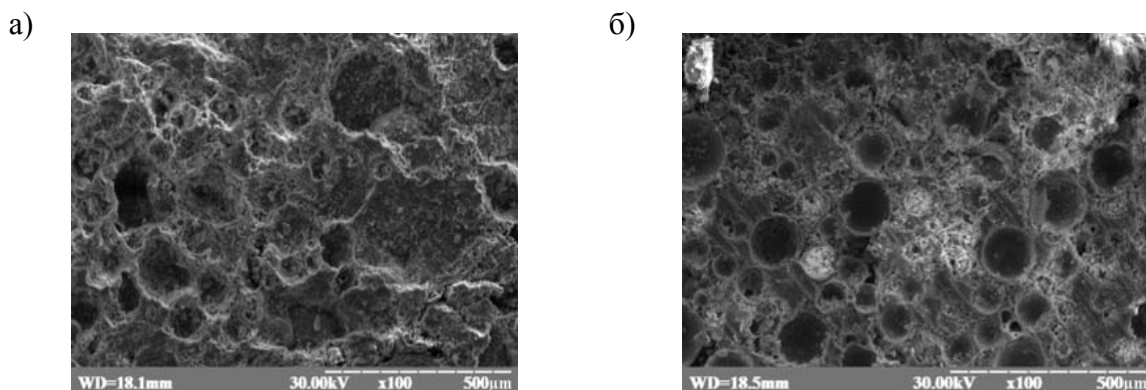
**Рисунок 3 - Ізопараметричні діаграми впливу варійованих факторів на коефіцієнт спучення в залежності від кількості введення заповнювача в склад геоцементу: а – алюмосилікатні мікросфери; б – алюмосилікатні гранули**

Аналіз поверхні відгуку (рис. 3) показує, що в обох випадках відмічається тенденція збільшення величини коефіцієнту спучення при підвищенні температури від 300 до 500°C та вмісту заповнювача: алюмосилікатних мікросфер в кількості 20-28%, алюмосилікатних гранул – в кількості 25-35%. Слід зазначити, що захисне покриття, наповнене алюмосилікатними гранулами, в 1,1-1,2 рази має більше значення коефіцієнта спучення та характеризується подальшим запасом до спучення в порівнянні з покриттям, наповненим алюмосилікатними мікросферами.

По даним електронної мікроскопії (рис. 4) мікроструктура захисного покриття, що вміщує алюмосилікатні гранули, сильно поризована за рахунок як спучення самого геоцементу, так і спучення гранул. Такий тип структури при збільшенні температурного навантаження (від 500 до 1300°C) здатний по подальшого спучення з утворенням температуростійкого безводного алюмосилікатного каменю.

Захисне покриття, наповнене алюмосилікатними мікросферами, теж характеризується розвиненою поровою структурою (рис. 4, б), яка утворилась внаслідок спучення геоцементу і в якій досить нерівномірно розташовані алюмосилікатні мікросфери. Здатність до подальшого спучення в даному складі захисного покриття відсутня.

Оптимальні склади покриттів, що спучуються, приведено в табл. 5 і вбудуть використовуватися в подальших дослідженнях.

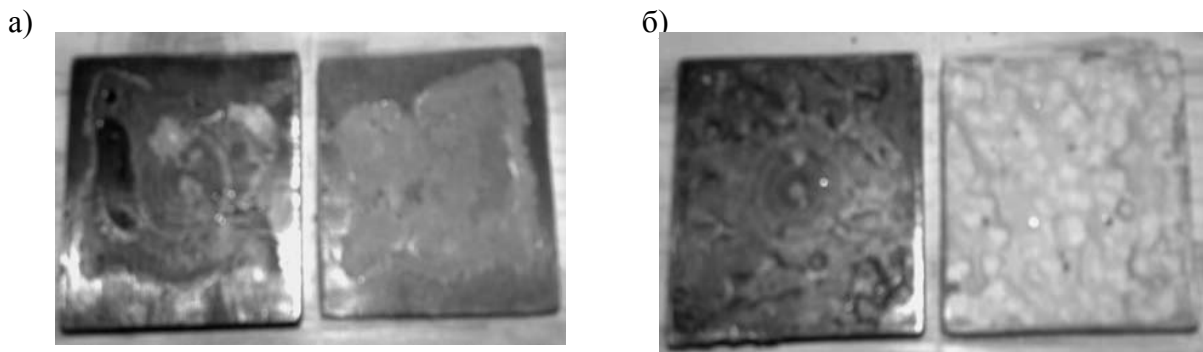


**Рисунок 4 - Електронні мікрофотографії зразків захисних покриттів після температурної обробки при 500°C, заповнених: а – алюмосилікатними гранулами; б – алюмосилікатними мікросферами**

Таблиця 5 - Склади покриттів

Компоненти	Покриття	
	теплоізоляційне	що спучується
Геоцемент	56,4	64,29
Алюмосилікатні заповнювачі, %:		
- мікросфери	35,6	-
- гранули	-	28,57
- вапняк, %	8,0	7,14

Із проведених експериментальних робіт слідує, що розроблені склади захисних покриттів по деревині на основі активованого та модифікованого складу геоцементу повністю задовольняють критерій сумісності покриття з деревиною. Даний критерій можливо охарактеризувати значною величиною адгезії розроблених складів до дерев'яної основи. По отриманим даним видно, що відрив металевої пластини від покриття, яке нанесене на деревину, відбувається по епоксидному клею. Значення відривного зусилля коливається в межах 0,88-1,75 МПа (рис. 6). По методу градкових надрізів величина адгезії складає 1 бал.

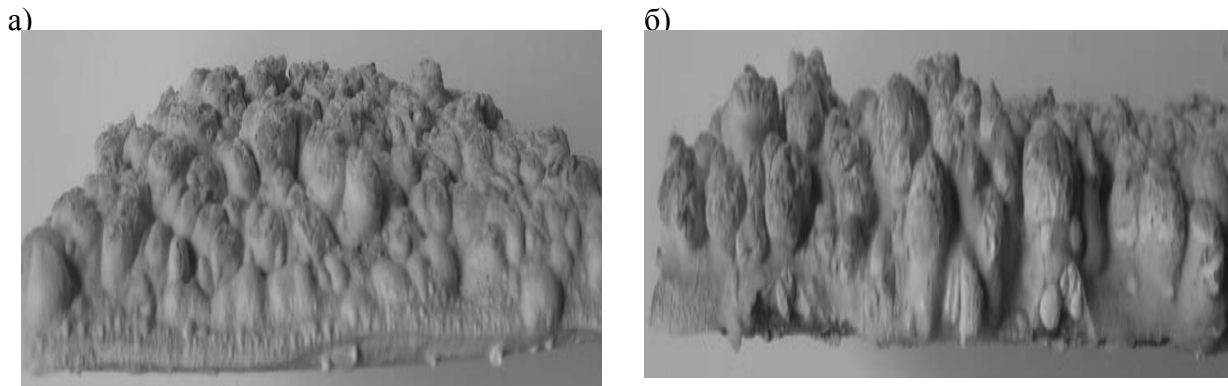


**Рисунок 6 - Вигляд зразків захисних покриттів, наповнених алюмосилікатними мікросферами (а) і гранулами (б) після випробувань методом нормального силового відриву**

Розроблені склади захисних покриттів характеризується мінімальним значенням швидкості вигорання  $0,002 - 0,0024 \text{ кг/сек}\times\text{м}^2$ , яка в 1,5-2,6 рази менше від критеріальної ( $0,0032 \text{ кг/сек}\times\text{м}^2$ ) [12, 13].

Критерію синергетичності найбільш вагомо відповідає склад захисного покриття, який наповнений алюмосилікатними гранулами. Цей критерій характеризується резервом до спучення при збільшенні температурного навантаження за рахунок спучення геоцементу та заповнювача.

Критеріям надійності та довговічності найбільш вагомо відповідає склад захисного покриття, який наповнений алюмосилікатними гранулами (рис. 7).



**Рисунок 7 - Зовнішній вигляд зразків після впливу температурного навантаження захисного покриття, наповненого алюмосилікатними гранулами, до (а) та після штучного старіння (б)**

Після проведення 7 циклів штучного старіння та дії температурного навантаження розроблений склад захисного покриття, яке наповнене алюмосилікатними гранулами, спучується ( $\kappa_{сп} = 9,8$ ), має подальший резерв до спучення (рис. 7, б – світлий колір), втрата маси контрольних зразків 1,5%, основних – 2,08%; вогнезахисні властивості знижені на  $13,6\% < 20\%$ , що передбачає збереження спроможності до спучення захисних покриттів на протязі 8-12 років [15, 16].

### **Висновки:**

1. За допомогою оптимізації виявлені оптимальні склади захисних покриттів здатних до спучення, які вміщують заповнювач алюмосилікатні мікросфери в кількості 20-28%, алюмосилікатні гранули – в кількості 25-35%, характеризуються технологічною розтічністю в межах 168-175 мм, та високою адгезією (1 бал) до деревинної основи. Виявлено, що захисне покриття, наповнене алюмосилікатними гранулами, в 1,1-1,2 рази має більше значення коефіцієнта спучення та характеризується подальшим запасом до спучення в порівнянні з покриттям, наповненим алюмосилікатними мікросферами.

2. Визначено, що зразки деревини, які покриті захисним алюмосилікатним покриттям, що спучується, характеризується мінімальним значенням швидкості вигорання  $0,002 - 0,0024 \text{ кг/сек} \times \text{м}^2$ , яка в 1,3-1,6 рази менше від критеріальної ( $0,0032 \text{ кг/сек} \times \text{м}^2$ ) і в 1,8-3,3 рази менше від аналогу незважаючи на різницю в товщинах покриттів. По своїм характеристикам розроблені склади захисних покриттів відносяться до групи горючості Г1, а по займистості – до групи В1.

3. Встановлено, що основним критерієм, який відповідає за надійність та довговічність геоцементної матриці як на мікро-, так і на макрорівні є її фазовий склад, який забезпечує збереження спроможності до спучення захисних покриттів на протязі 8-12 років.

### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Хрулев В.М., Рыков Р.И., Итыгилов А.А. Применение полимеров для защиты древесины от возгорания. - Улан-Удэ: Бурятское кн. изд-во, 1977. - 57 с.
2. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. - М: Изд-во МКХ РСФСР, 1960. - 346 с.
3. Williams F. Chemical cineties of pyrolysis «Heat Trausfer Fires: Thermophys., Social Aspects Ecom. Impact» Waskington, D. C. e. a, 1974, 191-237.
4. Evans D.D., Emmons H.W., Combustion of Wood charcoal. «Fire Res», 1977, 1, № 1, 57-66.



5. Способы и средства огнезащиты древесины ГУПО МВД СССР, ВНИИПО. - М., 1985. -57 с.
6. Рекомендации по применению материалов комплексного действия для защиты деревянных конструкций. - М.: ЦНИИСК, 1982. - 80 с.
7. New production processes and applications Nighlighted. Miller N.G. «Plast Sonth. Afr», 1982, № 2, 22, 25-29.
8. Cagliostro D.E. Riccitiello S.K., Clark K.J. Inlumescent coating modeling. «J. Fire and Flammable», 1975, 6, № 2, 205-291.
9. Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems / [Krivenko P.V., Pushkareva Y.K., Sukhanevich, M.V., Guziy S.G.] // Ceramic Engineering and Science Proceedings. - 29(10). - 2009. - P. 129-142.
10. Krivenko P. V. Bloating Concrete Coatings to Improve Fire Resistance of Building Structures / P.V. Krivenko, E.K. Pushkareva, M. . Sukhanevich // Proc. of the Intern. Conference held at the Dundee, Scotland, UK, 8-10 September, 1999 (Concrete Durability and Repair Technology). - P. 415-422.
11. Гузий С.Г. Щелочные алюмосиликатные композиции для защиты строительных конструкций от агрессивных воздействий урбанистической среды / С.Г. Гузий, М.В. Суханевич // Сборник трудов 6-й Междунар. научн.-техн. конф. «AquaStop-2010» Гидроизоляционные, кровельные и теплоизоляционные материалы, 14-15 апреля 2010 г., ЛЕНЭКСПО, Санкт-Петербург, Россия. – С. 56-64.
12. Гузий С.Г. Защита древесины от горения геополимерными композициями / С.Г. Гузий, П.В. Кривенко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. - № 41 - 2011. - С. 56-64.
13. Гузій С.Г. Захист деревини лужними алюмосилікатними композиціями від дії атмосферних та вогневих чинників / С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2012. - № 44. – С. 52-60.
14. Гузий С.Г. Исследования физических свойств щелочных алюмосиликатных суспензий после кавитационной обработки // С.Г. Гузий, С.А. Теренчук // Вестник НТУ “ХПИ”. Сб. научн. тр. Тематический выпуск “Химия, химическая технология та экология”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2010. - №65. – С. 119-126.
15. Гузий С.Г. Способность к вспучиванию огнезащитных геоцементных покрытий после искусственного старения / С.Г. Гузий // “СтройПрофиль” - № 2(80). – 2010. – С. 108-110.
16. Гузий С.Г. Способность к вспучиванию огнезащитных геоцементных покрытий после искусственного старения / С.Г. Гузий // “СтройПрофиль” - № 3(81). – 2010. – С. 114-117.