

*А.А. Киреев, канд. хим. наук, доцент, УГЗУ,
А.А. Чернуха, адъюнкт, УГЗУ*

ПОДБОР ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

(представлено доктором техн. наук В.И. Кривцовой)

Экспериментально определены составы гелеобразующих систем на основе жидкого натриевого стекла и солей одновалентных металлов способные к вспучиванию. Установлено, что при естественной сушке гели образуют прочный поверхностный слой силикагеля. Исследованы огнезащитные свойства полученных покрытий.

Постановка проблемы. Нормативные документы [1] требуют применения огнезащиты для деревянных строительных конструкций. В частности в домах деревянные элементы чердачных покрытий должны обрабатываться средствами огнезащиты, обеспечивающими 1 группу огнезащитной эффективности согласно ГОСТ [2]. Для этих целей в настоящее время используют обработку огнезащитными покрытиями и пропитку специальными составами.

Для целей огнезащиты используют огнезащитные пропитки, краски, лаки, обмазки, штукатурки. Они имеют разный механизм огнезащитного действия и разные методы и условия их нанесения. В соответствии с существующим различием в их эксплуатационных свойствах они разные области их применения.

Наиболее эффективными и широко используемыми являются огнезащитные вспучивающиеся краски. Они наносятся на защищаемую поверхность тонким слоем. При огневом воздействии в результате ряда последовательно-параллельных процессов они увеличиваются в объёме в десятки раз. При этом они образуют слой твёрдой пены, имеющий низкую теплопроводность и высокую устойчивость к пламени.

Существуют две группы огнезащитных красок вспучивающегося типа: на основе органических и неорганических связующих. Краски на основе органических вяжущих имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими красками на неорганической основе. Они имеют хорошие декоративные свойства, высокую адгезию к подготовленной поверхности древесины, наносятся тонким слоем ~ 0,5 мм. К недостаткам вспучивающихся красок на органических связующих можно отнести большую стоимость и высокую дымообразующую способность. Ещё одним недостатком их использования является ограниченное время их огнезащитного действия. При огневом

воздействии вспученный коксовый слой постепенно выгорает, механически разрушается и отслаивается от поверхности. Так огнезащитное покрытие «Эндотерм ХТ-150» на 2-3 минуте огневого воздействия начинает выгорать (рис. 3). Поэтому актуальным является разработка огнезащитных составов не содержащих горючих компонентов и обладающих высокими огнезащитными свойствами.

Анализ последних исследований и публикаций. Огнезащитные покрытия состоящие из неорганических веществ лишены некоторых недостатков присущих органическим покрытиям. Большинство таких составов («ОФП-ММ», «ОФП-10», «ОФП-180», «ЭСМА», «Сиофарб-Д») изготавливаются на основе жидкого натриевого или калиевого стекла. Основным преимуществом таких красок является их значительно меньшая стоимость по сравнению с составами на органических связующих и негорючесть самих покрытий. К недостаткам минеральных огнезащитных составов можно отнести их низкие декоративные свойства, небольшую механическую прочность, малый срок эксплуатации и неустойчивость к воздействию влаги.

Ещё одним недостатком неорганических красок является их большой расход по сравнению с органическими красками для достижения одинакового уровня огнезащитной эффективности. Это в свою очередь вызывает потребность нанесения неорганических красок в несколько слоёв (до 4-5), при этом нанесение каждого последующего слоя требует полного высыхания предыдущего. Это увеличивает время нанесения покрытия.

Задача нанесения одного толстого слоя может быть решена при использовании гелеобразующих составов (ГОС) [3]. При одновременной подаче гелеобразователя и катализатора гелеобразования в распыленном виде на поверхность древесины, на ней образуется слой геля, толщина которого может составлять несколько сантиметров.

В предыдущих работах подобраны режимы нанесения ГОС, обеспечивающие хорошую адгезию покрытия к поверхности древесины и отсутствие растрескивания и отслаивания покрытий при сушке.

В работе [4] были проведены сравнительные испытания огнезащитных покрытий на основе ксерогелей и других сертифицированных огнезащитных средств разного типа. Исследования показали, что полученные ксерогелевые слои проявляют высокие огнезащитные свойства. Так же было установлено, что ксерогелевые слои полученные на основе силиката натрия и солей двух- и трёхвалентных металлов не склонны к вспучиванию. Небольшое вспучивание возможно только при подаче большого избытка силиката натрия. Для достижения высоких огнезащитных свойств таких покрытий необходимо нанесение толстых слоёв.

В случае применения в качестве катализатора гелеобразования солей одновалентных металлов продуктами взаимодействия является силикагель [5]. Полученное таким образом покрытие способно к значительному вспучиванию. В ряде случаев коэффициент вспучивания достигал 20.

Постановка задачи и её решение. Задачей работы является подбор катализаторов гелеобразования обеспечивающих получение прочного слоя силикагеля, который способен вспучиваться при нагревании. При этом силикагель должен выполнять как функции связующего, так и вспучивающегося компонента.

Образование силикагеля из жидкого стекла, обеспечивают вещества кислотного характера. Использование сильных кислот для этих целей исключается из-за их высокой агрессивности. Поэтому были опробованы слабые кислоты и кислоты средней силы (щавелевая, фосфорная, борная, уксусная). Эти кислоты не обеспечивали быстрого гелеобразования, в результате покрытие стекало с вертикальных и наклонных поверхностей. Методика определения условий быстрого гелеобразования описана в работе [6].

Также был опробован ряд кислых солей ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaH_2PO_4 , KH_2PO_4). При концентрации более 10-15% эти соли обеспечили получение не стекающих покрытий. Однако в процессе сушки таких покрытий их прочность быстро уменьшалась и через 5-7 дней они начинали осыпаться при слабых механических воздействиях.

Известно, что коагуляцию жидкого стекла вызывают некоторые концентрированные растворы солей. Поэтому в качестве катализаторов гелеобразования были опробованы ряд солей одновалентных металлов, обладающих высокой растворимостью (NaCl , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, K_2HPO_4).

Предварительные опыты показали, что скорость гелеобразования для этих систем существенно зависит не только от их концентраций, но и от относительной интенсивности подачи компонентов ГОС.

При проведении эксперимента использовалась установка описанная в работе [7]. Отличие заключалось в использовании пневматических распылителей вместо гидравлических. Были использованы пневматические распылители регулируемой подачей раствора. В ходе экспериментов было установлено, что отсутствие стекания гелевого слоя наблюдалось при следующих условиях подачи компонентов ГОС (таблица).

Во всех случаях в качестве гелеобразователя использовался 30% раствор жидкого натриевого стекла.

Были также проведены аналогичные исследования при введении в компоненты ГОС твёрдых наполнителей: мел, тальк, асбест, вспученный и невспученный вермикулит. Установлено, что времена

гелеобразования при введении твёрдых наполнителей практически не меняются, сами покрытия после высыхания становятся более прочными.

Таблица – Условия подачи компонентов ГОС. Качественная оценка некоторых физических и огнезащитных свойств покрытия

Катализатор гелеобразования	Концентрация катализатора гелеобразования, % масс.	Расход катализатора гелеобразования, мл/мин.	Расход гелеобразователя ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2,95\text{H}_2\text{O}$), мл/мин.	Оценка гелеобразования	Оценка ксерогелевого слоя	Возможность вспучивания
K_2CO_3	52,8	400	200	+	+	+
NaCl	26,4	550	200	±	+	±
ZnCl_2	78,6	125	200	+	±	–
MgCl_2	35,3	200	200	+	±	–
CaCl_2	42,7	175	200	+	±	–
Na_2HPO_4	7,2	300	200	+	–	–

+ - положительный результат; ± - достаточно для дальнейших исследований; – - отрицательный результат.

Проведены исследования вспучивания покрытий под воздействием пламени. Образец размещался непосредственно в пламени газовой горелки до прекращения вспучивания покрытия (1-2 мин.). После чего измерялась толщина слоя. Коэффициент вспучивания определялся по формуле: $\alpha = h_2/h_1$, где α - коэффициент вспучивания; h_1 – толщина покрытия до огневого воздействия; h_2 - толщина покрытия после огневого воздействия.

Для чистого силиката натрия коэффициент вспучивания составил 2-3, для ГОС силикат натрия и хлорид натрия – 5-6, для ГОС силикат натрия и карбонат калия – 10-12. Остальные ГОС не проявили способности вспучиваться при воздействии открытого пламени.

Термогравиметрические огневые испытания в керамической трубе (рис. 1, 2, 3, 4) показали преимущества применения вспучивающихся покрытий

Из рисунков 1 и 2 видно, что составы способные к вспучиванию на несколько минут откладывают начало процесса термодеструкции

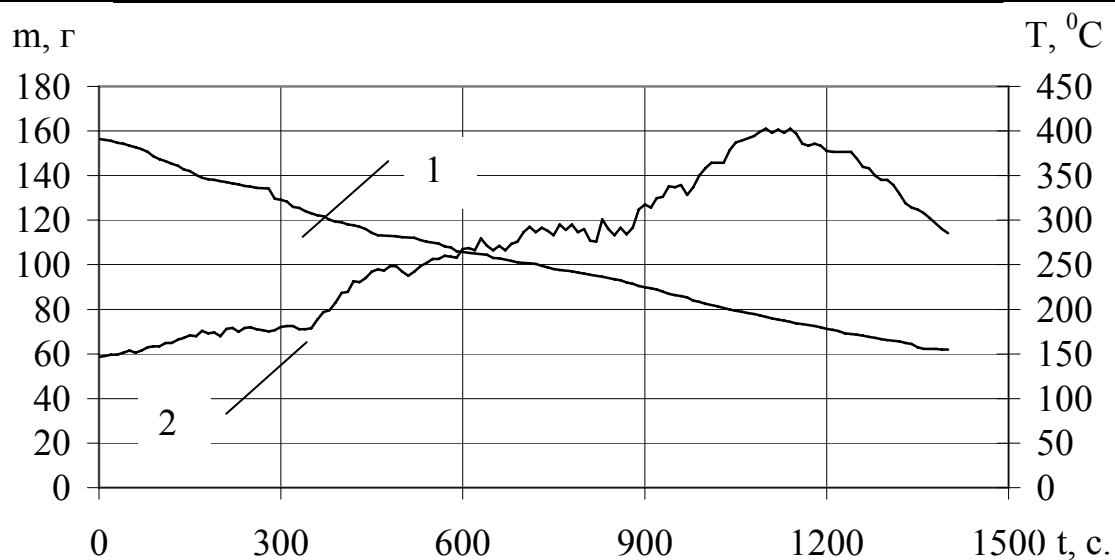


Рисунок 1 – Изменение массы образца древесины покрытого ГОС (силикат натрия + карбонат калия) и температуры в верхнем патрубке зонта керамической трубы при его сгорании: 1 - масса образца; 2 –температура

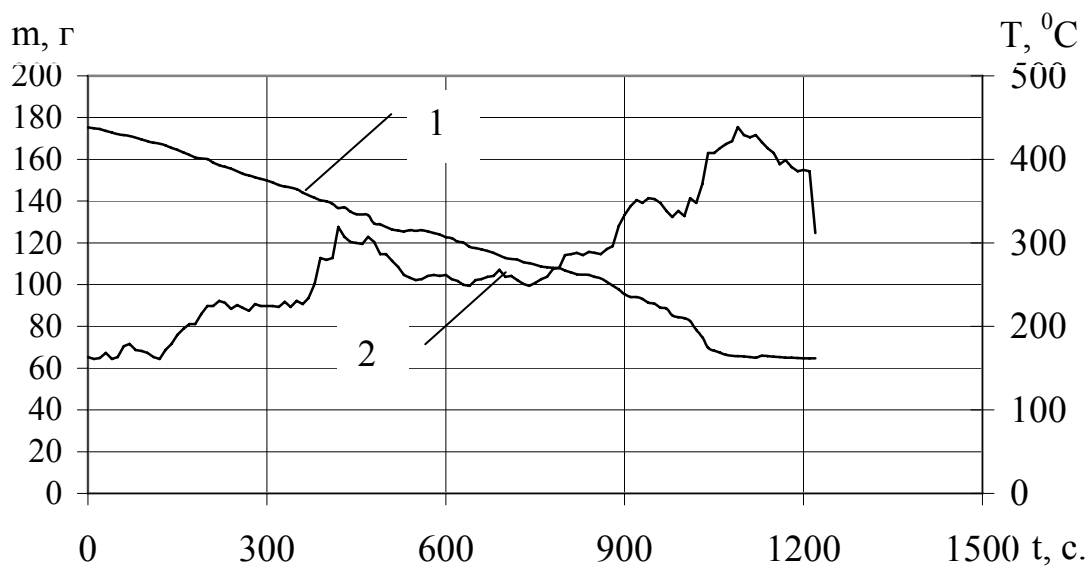


Рисунок 2 – Изменение массы образца древесины покрытого ГОС (силикат натрия + хлорид натрия) и температуры в верхнем патрубке зонта керамической трубы при его сгорании: 1 - масса образца; 2 –температура

древесины. Мы считаем, что горючие продукты термодеструкции начинают образовываться в момент достижения температурой значений выше 200°C , т.е. температуры до начала испытания. С этого момента продукты термодеструкции начинают сгорать с выделением тепла.

При испытании образцов обработанных ГОС «силикат натрия + карбонат калия» (рис. 1) 200⁰С система достигала лишь на 7-8 минутах.

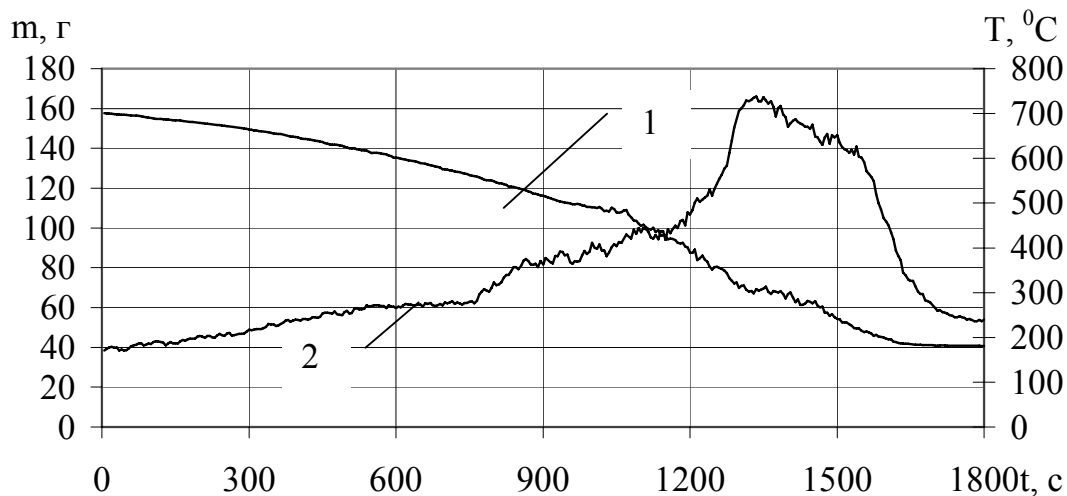


Рисунок 3 – Изменение массы образца древесины покрытого «Эндотерм ХТ-150» и температуры в верхнем патрубке зонта керамической трубы при его сгорании: 1 - масса образца; 2 –температура

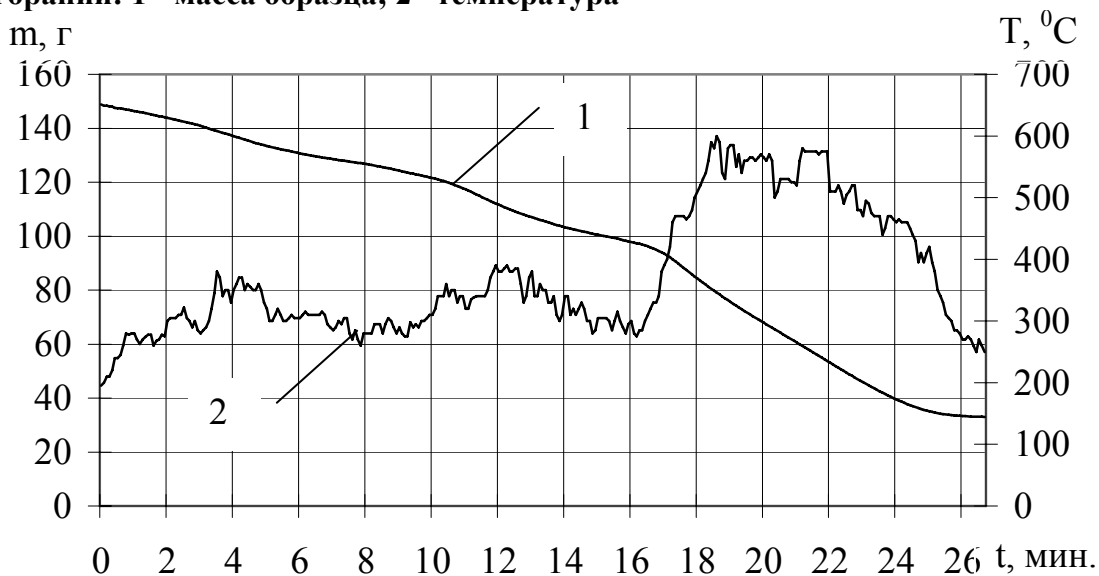


Рисунок 4 – Зависимость массы образца древесины обработанного ДСА-1 и температуры дымовых газов от времени теплового воздействия образца древесины обработанного ДСА-1: 1 – масса; 2 – температура

На рис. 2 представлена диаграмма термогравиметрических испытаний образцов обработанных ГОС «силикат натрия + хлорид натрия». Эта система характеризуется меньшим коэффициентом вспучивания. Температура в верхнем патрубке зонта керамической трубы достигала 200⁰С уже на 3-4 минуте. Рисунок 3 показывает нам, что при испытании огнезащитного покрытия на органической основе

«Эндотерм ХТ-150», температура достигла отметки 200⁰С уже на 2-3 минутах, а при продолжении огневого воздействия на 22-23 минутах достигла 720⁰С, что говорит о дополнительном выделении энергии при сгорании самого огнезащитного покрытия. Образец обработанный огнезащитной пропиткой на примере ДСА-1 (рис. 4) практически сразу начинает выделять горючие продукты термодеструкции. Уже на первой минуте температура превысила 200⁰С.

Выводы. Разработаны огнезащитные покрытия на основе силикатных ГОС, которые, благодаря способности к вспучиванию проявляют высокие огнезащитные свойства и не содержат органических компонентов. По своему огнезащитному действию они превосходят используемые в настоящее время пропитки и огнезащитные краски на органической основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. ДБН В.1.1-7-2002. Пожежна безпека об'єктів будівництва. – Взам. СНиП 2.01.02-85*; Введ. 01.05.03. – Київ: Державний комітет України з будівництва та архітектури, 2003. – 69 с.

2. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. – Взам. ГОСТ 16363-76; Введ. 07.01.99. – Киев: Издательство стандартов, 2000. – 8 с.

3. Кіреєв О.О. Вогнезахисні властивості силікатних гелеутворюючих систем // Науковий вісник будівництва. – Вип. 37. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2006. – С. 188-192.

4. Киреев А.А., Чернуха А.А., Кириченко А.Д. Термогравиметрические исследования огнезащитного действия ксерогелевых покрытий для древесины // Проблемы пожарной безопасности. – Вип. 23. – Харьков: УГЗУ, 2008. – С. 73-78.

5. Айлер Р. Химия кремнезёма. Ч.1: Пер. с нем. – М.: Химия, 1982. – 386 с.

6. Кіреєв О.О., Бабенко О.В. Експериментальні дослідження з визначення концентраційних областей гелеутворення вогнегасних складів // Моделювання лісових пожеж: Тези доповідей науково-практичної конференції. - Харків: АПБ України, 2003. – С. 7 – 9.

7. Чернуха А.А., Киреев А.А., Тарасова Г.В. Влияние состава и условий нанесения на целостность огнезащитного ксерогелевого покрытия // Проблемы пожарной безопасности. – вып. 21, 2007. – С. 292-296.

nuczu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 22.09.2008 г.