

УДК 536.46

Н.А. Халтуринский, Т.А. Рудакова**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ
ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ**

Исследованы функции основных составляющих вспучивающихся покрытий. Показана и обоснована необходимость последовательного взаимодействия компонентов покрытия в процессе нагрева и деструкции. Описан механизм образования вспененного слоя, необходимого для надежной теплоизоляции защищаемой поверхности. Показано, что компоненты композиции необходимо подбирать с таким расчетом, чтобы они реагировали в заданной последовательности до определенного момента времени, когда в результате образования защитного слоя тепловой поток на поверхность непрореагировавшего слоя покрытия уменьшался бы и реакция прекращалась бы. При дальнейшем нагревании реакция формирования защитного слоя начинается вновь. Весь процесс носит циклический характер и продолжается до тех пор, пока не прореагирует весь материал

Горение полимеров; тепловой баланс; пламя, поверхность горения; ингибирование.

N.A. Khalturinskij, T.A. Rudakova**THE MECHANISM OF FORMATION OF FIRE PROTECTIVE
INTUMESCENT COATINGS**

The functions of the main components of intumescent coatings was investigated. It was shown the necessity of sequential interaction of the components of the coating during the heating and destruction. The mechanism of formation of the foam layer required for reliable insulation protected surface is present. It is shown that the components of the composition must be chosen in such a way that they react in a predetermined sequence until a certain point time when result of the formation a protective layer on the surface heat flow unreacted coating layer would be reduced and the reaction would cease. Upon further heating the reaction of forming a protective layer begins again. Whole process is cyclical nature and continues as long as all the material is reacted.

Polymer combustion; heat balance; flame; burning surface; inhibitor effects.

Сегодня во всем мире наблюдается повышенный интерес к созданию огнезащитных покрытий и красок для деревянных и металлических конструкций. Используемые для создания огнезащитных покрытий и красок исходные компоненты можно разделить на четыре группы [1, 2]:

а) полиолы – органические гидроксилсодержащие соединения с большим содержанием углерода;

б) неорганические кислоты или вещества, выделяющие кислоту при 100–250 °С;

в) органические амины или амиды;

г) галогенсодержащие соединения.

Среди полиолов наибольшее распространение в пеногенных системах получили: крахмал, декстрин, полифункциональные спирты, в частности, моно-ди- и трипентаэритрит, а также сорбит, резорцин, триметилломеламин, триэтиленгликоль, фенолоформальдегиды. Другими гидроксилсодержащими компонентами могут быть некоторые масла, целлюлоза, протеины, маннит, жидкие полиолы с линейной цепью C₂–C₅ и соединения более сложной структуры.

К типичным кислотным ингредиентам следует отнести фосфорную кислоту, ее эфиры и соли, например соли аммония, аминов и амидов, прежде всего меламинфосфат и полифосфат аммония. Распространенными кислотными составляющими являются также соли серной и борной кислот, в том числе дисульфат-нитроанилина, сульфат аммония, бораты щелочных металлов.

В качестве вспучивающих агентов используются такие органические амины и амиды, как мочевины, бутилмочевина, дициандиамид, меламин и его производные, казеин, уротропин, гуанидин, сульфамиды, полиамидные и аминокформальдегидные олигомеры и т.д.

В работе рассмотрены функции основных составляющих вспучивающихся покрытий, каким образом осуществляется их взаимодействие при высокотемпературном пиролизе и как образуется вспененный слой, необходимый для надежной теплоизоляции защищаемой поверхности.

Тепловой поток от пламени на поверхность согласно [3]:

$$q_1 + q_2 + q_3 = \frac{dm}{dt} [L + c(T_s - T_o)] = L_{eff} \frac{dm}{dt},$$

$$\frac{dm}{dt} = mK_o e^{-E/RT_s}.$$

С учетом конвекции и излучения, уравнение баланса тепла можно представить в виде

$$mK_o e^{-E/RT_s} = \frac{1}{L_{eff}} \left[\varepsilon\sigma(T_1^4 - T_s^4)S + \frac{\lambda_f Nu}{d}(T_2 - T_s)S \right],$$

где L_{eff} – теплота газификации полимера.

В работе [3] показано, что в соответствии с уравнением теплового баланса скорость процесса лимитируется подводом тепла. На рис. 1 представлены данные по высокотемпературному пиролизу самого простого выбранного в качестве модели полимера – ПММА.

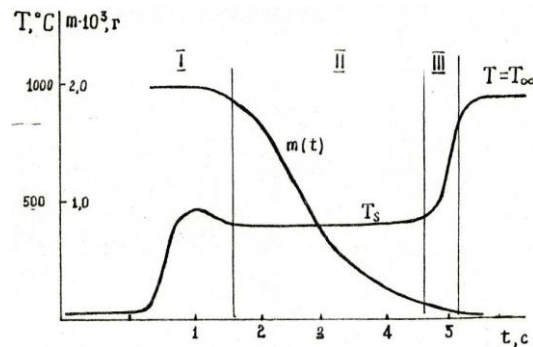


Рис. 1. Кривые изменения массы и температуры образца ПММА при пиролизе ($V=4$ см/с) при $T=935$ °C: I – зона прогрева; II – зона пиролиза; III – зона теплообмена по термопаре

Данные, приведенные на рис. 1 и 2, подтверждают, что при высокотемпературном пиролизе и горении скорость процесса определяется тепломассообменом источника (пламени) с горящим материалом. Процесс переходит из кинетической области во внешнюю диффузионную.

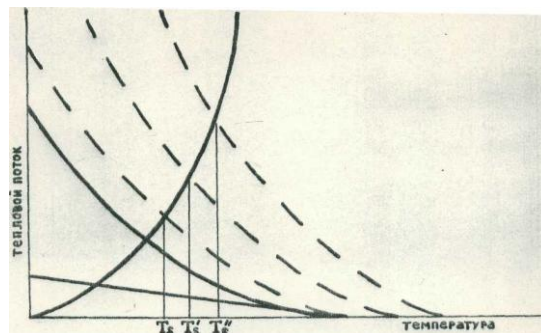


Рис. 2. Иллюстрация графического решения уравнения теплового баланса

1. Источники образования углеродного каркаса. Первое условие формирования карбонизованной вспененной массы при контакте покрытия с источником воспламенения – наличие компонента, обуславливающего образование углеродного каркаса. Эту важную функцию (помимо полимерных пленкообразователей) выполняют полиолы, эффективность действия которых связывают с соотношением между числом гидроксильных групп в их молекулах и содержанием в них углерода. Последнее определяет массу образующегося карбонизованного остатка, содержание же гидроксильных групп – скорость дегидратации и, следовательно, скорость коксообразования. Следует отметить, что основными катализаторами процесса карбонизации выступают кислотные компоненты покрытий, являющиеся дегидратирующими агентами.

На основании изучения влияния температуры на физические характеристики указанных композиций некоторые исследователи приходят к выводу о том, что процессы их карбонизации начинаются с перестройки фосфата, сопровождаются этерификацией полиола и приводят к образованию твердого углеродно-фосфорного геля при температуре примерно 360–430 °С [9–11].

2. Пенообразователи. Очевидно, что для формирования вспененного карбонизованного слоя при отклике вспучивающихся покрытий на высокотемпературное воздействие их пленки должны содержать пенообразователь. Эту роль обычно играют упомянутые ранее органические амины и амиды, в условиях высоких температур выделяющие негорючие газы ($\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3$ и др.) и вспенивающие систему. Кроме того, они часто выступают как дегидратирующие агенты, уменьшая температуру реакции, когда в качестве неорганических добавок в композициях используются фосфаты или сульфаты. Действительно, экспериментально установлено, что чем раньше в процессе термических превращений происходит фосфорилирование полиола, тем больше вероятность полного превращения его углерода в кокс. Вспенивающими агентами пеногенных покрытий могут быть азобис-изобутиронитрил, неорганические и органические соли, разлагающиеся при температурах выше 150 °С с выделением газообразных продуктов, в том числе дикарбонаты щелочных металлов, карбонаты кальция и аммония, карбонат и силикат гуамидина.

3. Условия процесса пенообразования. Более детально остановимся на условиях, необходимых для прохождения процессов пенообразования, сопровождающих превращение вспучивающихся систем, и на критериях выбора их основных компонентов. Очевидно, что устойчивое вспенивание покрытий предполагает выделение газов после расплавления массы пленки, но перед началом ее затвердевания, т.е. до образования карбонизованного слоя. В связи с этим при составлении композиций компоненты подбираются с определенными температурами плавления

и деструкции с таким расчетом, чтобы они реагировали в заданной последовательности, реализуя условия для целенаправленных превращений покрытий при воздействии пламени.



Рис. 3. Пластина с огнетеплозащитным покрытием после воздействия с покрытием после воздействия огня

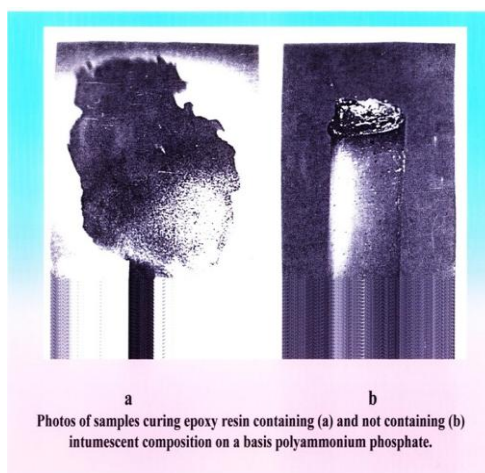


Рис. 4. Цилиндрический пруток с огнетеплозащитным составом, введенным в эпоксидную матрицу

Пигменты и наполнители. При составлении рецептур композиций необходимо тщательно подбирать и другие их ингредиенты, в том числе пигменты и наполнители. Установлено, например, что многие щелочные компоненты весьма существенно уменьшают высоту вспенивания и их следует избегать. Напротив, традиционный диоксид титана в большинстве вспучивающихся систем инертен и может быть рекомендован как базовый пигмент.

Пленкообразователи. Важным условием длительного сохранения кондиций покрытий является термопластичность основного пленкообразователя в течение всего срока эксплуатации покрытия. Поэтому большинство вспучивающихся композиций основано на ПВАД, сополимерах винилацетата или других воднодисперсионных связующих.

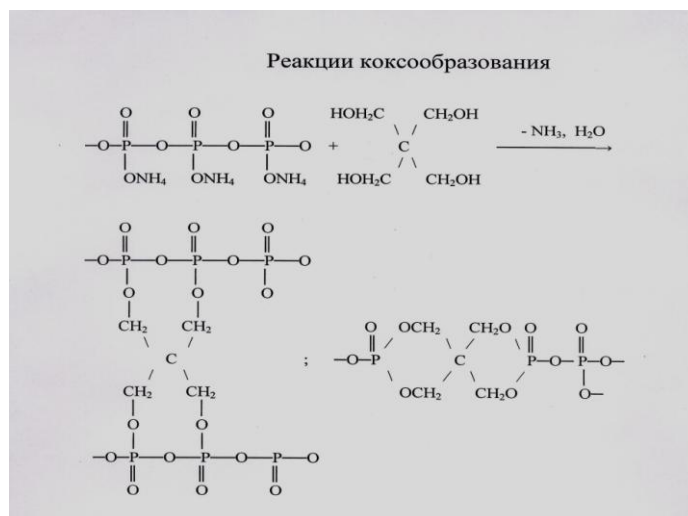


Таблица 1

Основные вспенивающие агенты [1]

Соединение	Газообразные продукты разложения	Температура деструкции, °С
Меламин	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	300
Гуанидин	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	160
Глицин	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	233
Мочевина	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	130
Хлорпарафины	$\text{HCl}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	160–350

Достаточное распространение получили и композиции растворного типа, которые наряду с хорошим огнезащитным эффектом характеризуются удовлетворительной адгезией и водостойкостью, хотя далеко не всегда технологичны при нанесении.

Важным вопросом является изучение механизма формирования огнезащитного пенококсового слоя, его теплофизические и физико-механические характеристики и их стабильность при воздействии пламени. На рис. 5 приведена упрощенная схема образования пены огнезащитного покрытия.

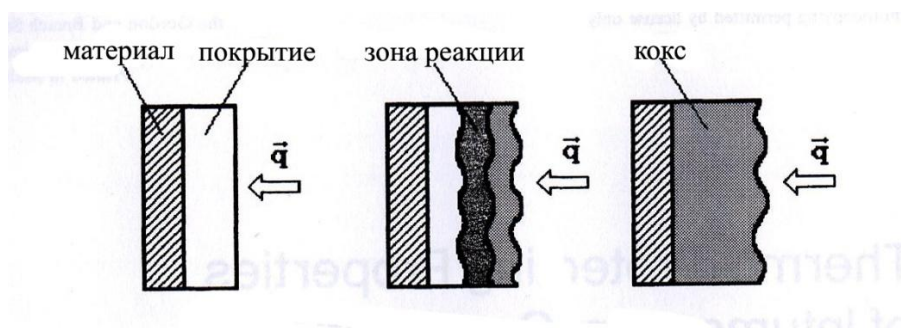


Рис. 5. Стадии образования пенококсового покрытия

Стадии образования огнезащитного пенококсового покрытия включают: эндотермические реакции полиола с полифосфатом аммония, вспенивание карбонизованного расплава, образование жесткого пенококсов с физико-механическими характеристиками, достаточными для сохранения структуры пены при воздействии мощных аэродинамических потоков пламени.

При воздействии теплового потока от пламени на поверхность тонкого слоя огнезащитной краски возникает прогретый слой, толщина которого зависит от мощности теплового потока и может составлять несколько микрон. В прогретом слое идет эндотермическая реакция полиола с полифосфатом в «кипящем» слое [2]. Образуется углеродистая масса, которая вспенивается и упрочняется под действием теплового потока от пламени. В результате чего тепловой поток на поверхность непрореагировавшего слоя покрытия уменьшается и реакция прекращается. Следующая стадия связана с прогревом уже образовавшегося пенококсов до восстановления условий, когда вновь прогретый слой покрытия начинает реагировать и все повторяется до того момента пока весь слой покрытия не выработается. Количество «слоев» пенококсов, образовавшегося при воздействии пламени, зависит от условий, реализуемых в пламени, и толщины начального слоя покрытия, что и наблюдаем в экспериментах.

Эта гипотеза положена в основу разработки математического аппарата расчета эффективности огнезащитных красок и покрытий.

Подтверждением этому служит работа [3], где четко прослеживается послойное проведение вспучивания. Такое же послойное вспучивание, в соответствии с предлагаемой моделью, мы наблюдали и в наших опытах (рис. 6).



Рис. 6. Форма пенококсов, образующегося под воздействием пламени на защищенной огнезащитной краской металлической поверхности

Итогом проведенных нами исследований с учетом данных, приведенных в ранее опубликованных работах [4–16] были разработаны огнезащитные вспучивающиеся составы, которые включают:

Связующее	AxilatAV 498
Растворитель	Вода (или сольвент)
Источник кислоты	AntiflameAPP 1
Источник углерода	Microlon 93
Вспенивающий агент	Меламин
Пигмент	Диоксид титана TR 92
Диспергатор	DispexA40
Пластификатор	Дибутилфталат
Тиксотропный агент	CellosizeQH 100000
Консервант	PreventolD7

На рис. 7 представлена зависимость температуры на тыльной стороне пластины, нагреваемой в условиях нагрева, реализующегося при пожаре. На первой стадии происходит медленное увеличение температуры защищаемой поверхности. Это связано с эндотермическими реакциями в системе. На второй стадии происходит более резкий подъем температуры подложки, так как эндотермические реакции закончились и рост температуры связан с прогревом образовавшегося пенококсового слоя. Длительность пологого участка определяется эндотермическим эффектом и толщиной начального слоя.

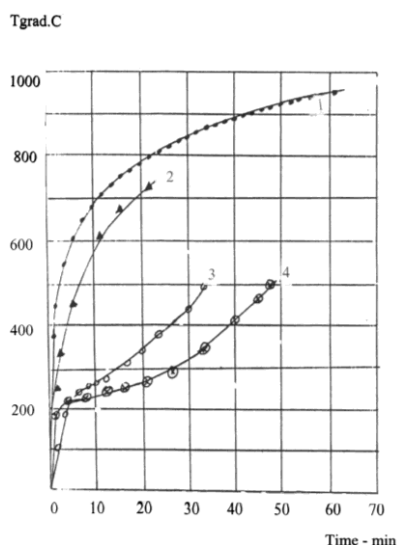


Рис. 8. Зависимость температуры на тыльной стороне металлической пластины от времени в условиях пожара: 1 – «пожарная кривая»; 2 – не защищенной пластины (140x80x1 мм); 3 – окрашенной NullifireS-607 (толщина 1,080 мм); 4 – окрашенной KHNA (толщина 0,900 мм)

Приведенные на рис. 8 результаты показывают, что разработанный огнезащитный состав KHNA более эффективно защищает металлические конструкции при пожаре, чем NullifireS-607. На рис. 9 представлены результаты стандартных испытаний огнезащитного состава KHNA.

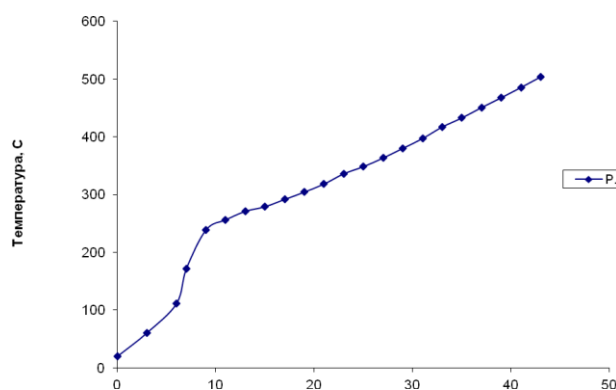


Рис. 9. Стандартные испытания огнезащитного состава KHNA: балка № 20, толщина покрытия 0,610 мм

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Edward D. Wail.* Fire-Protective and Flame-Retardant Coating // Journal of fire sciences. – 2011 – Vol. 29. – P. 259-296.
2. *Халтуринский Н.А., Крупкин В.Г.* О механизме действия огнезащитных вспучивающихся покрытий // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – № 10. – С. 33-41.
3. *Khalturinskij N. and Berlin Al.* High Temperature Pyrolysis Polymers, in Degradation and Stabilization of Polymers, H.Jellinek ed. Elsevier, New York 1983.
4. Rudiger Dr. Walz and Volker Thewes / Pigments &. Additives Division, Clariant GmbH, Germany October 1, 2004
5. *Reshetnikov I., Antonov A., Rudakova T., Khalturinskij N.* Some aspects of intumescent fire retardant systems // Polym. Degrad. Stab. – 1996. – Vol. 54, № 2-3. – P. 137-141.
6. *Решетников И.С., Халтуринский Н.А.* О моделировании горения коксообразующих полимерных систем // Хим. физика. – 1997. – Т. 16, № 3. – С. 102-107.
7. *Решетников И.С., Халтуринский Н.А.* Некоторые особенности теплопереноса в пенококсах, образующихся при горении // Хим. физика. – 1997. – Т. 16, № 10. – С. 104-108.
8. *Reshetnikov I.S., Khalturinskij N.A.* Three-dimensional model of heat transfer in foamed chars // Intern. Symp. «Advances in Computational Heat Transfer. Cesme, Izmir. – 1997. – P. 334-336.
9. *Яблокова М.Ю., Решетников И.С., Халтуринский Н.А.* Полимерные смеси – путь к созданию композиций с регулируемыми свойствами для огнезащитных покрытий // Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы науки о полимерах». – М., 1997. – С. 2-89.
10. *Reshetnikov I.S., Yablokova M.Yu., Khalturinskij N.A.* Influence of surface structure on thermoprotection properties of intumescent systems // Appl. Surf. Sci. – 1997. – Vol. 115. – P. 199-201.
11. *Гнедин Е. В., Козлова Н. В., Гитина П. М. и др.* Строение пенококсов, образующихся при пиролизе и горении полимеров, содержащих вспучивающие системы антипиренов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1991. – Т. 33, № 7. – С. 1568-1575.
12. *Gnedin E.V., Novikov S.N., Khalturinskij N.A.* Chemical and physical properties of foamed cokes and their effect on inflammability // Makromol. Chem., Macromol. Symp. – 1993. – Vol. 74. – P. 329-333.
13. *Reshetnikov I.S., Yablokova M.Yu. and Khalturinskij N.A.* in FIRE RETARDANCY OF POLYMERS The Use of Intumescence, The Royal Society of Chemistry 1998, – P. 88-104.
14. *Berlin Al.AI., Khalturinskij N.A., Reshetnikov I.S. and Yablokova M.Yu.* Intumescent Chars, ibidem. – P.104-113.
15. *Reshetnikov I.S., Yablokova M.Yu. and Khalturinskij N.A.* Soecial Features of Bubble Formation During Intumescent Systems Burning, ibidem. – P. 140-152.
16. *Reshetnikov I.S. and Khalturinskij N.A.* The Role of Radiation over Intumescent Systems Burning. Ibidem. – P. 152-159.

Статью рекомендовал к опубликованию д.х.н. С.А. Пономаренко.

Халтуринский Николай Александрович – Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова; e-mail: khalt@chph.ras.ru; 117977, Москва, ул. Косыгина, 4; тел.: +74959397253, fax: +74959390996; г.н.с.

Рудакова Татьяна Алексеевна – Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН; 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70; e-mail: tetrudakova@yandex.ru; тел.: +74953325818, факс: +74957183404; с.н.с.

Khalturinskij Nikolay Aleksandrovich – Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Science, 4, Kosigina street, Moscow, 117977, Russia; e-mail: khalt@chph.ras.ru; phone: +70959397253, fax: +74959390996; chief researcher.

Rudakova Tatjana Alekseevna – Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Science; e-mail: tetrudakova@yandex.ru; 70, Profsoyunaya street, Moscow, 117393, Russia; phone: +74953325818, fax: +74957183404; senior scientist.