**Тенденции и перспективы в разработке композиций вспучивающихся огнезащитных покрытий для повышения пределов огнестойкости строительных конструкций**

М.В. Крашенинникова

Создание композиций вспучивающихся огнезащитных покрытий для повышения пределов огнестойкости строительных конструкций актуальная на сегодняшний день задача. Исследователи решают ее как традиционными методами с применением известных антипиренов, так и используя современные нанотехнологии. Огнезащита конструкций является составной частью общей системы мероприятий по обеспечению пожарной безопасности зданий и сооружений. Она направлена на снижение пожарной опасности конструкций, обеспечения их требуемой огнестойкости.

На 1 июля 2006 года в реестре сертифицированной продукции в области ССПБ РФ зарегистрировано для защиты металлических конструкций более 30 различных видов тонкослойных огнезащитных красок, следовательно, разработка вспучивающихся огнезащитных покрытий – одно из интенсивно развивающихся направлений как в России, так и за рубежом.

Для таких покрытий реализуются традиционные методы снижения горючести полимерных материалов:

1) введение антипиренов-добавок;

2) введение антипиренов-наполнителей;

3) введение наполнителей;

4) введение пленкообразователей с низким содержанием горючей органической части. Выбор конкретного метода снижения горючести зависит от многих факторов: природы пленкообразователя, технологии получения покрытия, области применения покрытия и условий его эксплуатации, требуемого предела огнестойкости для металлических конструкций, экологических и экономических соображений.

Антипирены-добавки, к которым относятся как органические (фосфаты, хлорпарафины и др.), так и неорганические (оксид сурьмы (III), борат цинка, тригидрат оксида алюминия, соединения бора, бария, фосфора, олова и др.) вещества относительно дешевы, легко вводятся в композиции и при высоких температурах эти вещества могут выделять негорючие газы, разбавляющие пламя, или образовывать на горящей поверхности защитную стеклоподобную пленку.

Известно, что при введении минеральных наполнителей уменьшается от- носительное содержание горючей составляющей покрытия, изменение его теплофизических характеристик, а также условий тепло- и массообмена при горении. Такое действие оказывают практически все инертные, заметно не разлагающиеся при температуре пламени минеральные пигменты и наполнители, из которых наибольшее применение получили технический углерод, диоксид титана, оксид кремния, каолин, тальк, слюда, графит, керамзит. Так же известно, что ряд наполнителей (гидроксид алюминия Аl (OH)3•6H2O, оксалаты и карбонаты металлов, борная кислота и ее соли, фосфаты, содержащие кристаллизационную воду) также проявляет свойства антипиренов. Огнезадерживающее действие наполнителей-антипиренов обусловлено выделением паров воды при разложении в пламени. Выделение паров воды приводит к охлаждению зон горения и, в некоторых случаях, происходит образование оксидной пленки на горящей поверхности, а так- же выделение газов, не поддерживающих горение.

Галогенсодержащие антипирены применяются очень часто, их доля в общем выпуске антипиренов-добавок составляет почти 25%. В качестве добавок к полиолефинам применяют хлорпарафины, которые хорошо совмещаются с полимером, достаточно эффективны, однако могут выпотевать; гексахлорциклопентадиен, его димеры и аддукты с бутадиеном, дивинилбензолом, циклооктадиеном, дивинил- бензолом или малеиновым ангидридом; броморганические циклоалифатические соединения – гексабромциклододекан, тетрабромциклооктан и др. Если сравнивать эффективность различных галогенов в их смесях с оксидом сурьмы (Sb2O3), то бром оказывается наиболее эффективным. Так, при одновременном присутствии в системе хлора и брома преимущественно образуются бромиды сурьмы, а хлор выделяется в виде хлороводорода.

Широко применяются неорганические и органические соединения фосфора. Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы покрытий не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Фосфорсодержащие соединения облегчают пиролитические реакции элиминирования водорода, воды, галогеноводородов, являясь своего рода катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что способствует образованию углеродного каркаса. Фосфорные добавки при термическом воздействии легко превращаются в фосфорную кислоту, которая образует сплошную стеклообразную пленку полифосфорной кислоты на поверхности горящего полимера, которая действует как барьер, препятствующий передаче теплоты, кислорода и топлива.

Из зарубежных огнезащитных покрытий для строительных конструкций заслуживают внимание продукты, разработанные фирмами США, Великобритании, Германии, Японии, Дании, Словакии и Китая.

Так, например, по сообщениям немецких специалистов, среди теплоизоляционных огнезащитных материалов особое место занимают поликарбонатные смолы, вспучивающиеся при воздействии пламени и образующие многочисленные газозаполненные ячейки, составляющие взаимосвязанный слой теплоизоляции, защищающей от воздействия высокой температуры основной материал изделия, на поверхности которого возникает, кроме того, изолирующий слой углерода. Силиконовые слои, кроме того, используются для нанесения теплоизолирующих покрытий на стенки печей, в отопительных приборах и световых рефлекторах. Полифениленсульфидные покрытия выдерживают температуру до 320°С, не воспламеняются и устойчивы к действию органических кислот, эфиров, амидов, ароматических и алифатических углеводородов, неорганических солей и водных растворов некоторых оснований. Среди неорганических покрытий наиболее теплоустойчивы – эмали, способные выдерживать температуру до 550 °С, а высокоустойчивые к теплу - 650- 1100 °С. В отдельных случаях для защиты металлов применяют вещества, содержа- щие гидроксид алюминий, слоистые покрытия, получаемые методом погружения в расплавы легирующего состава.

В составе композиции на полиорганосилоксанах, в которой наполнителями, обладающими огнезащитным действием, служат кремнезем, кварц, диатомит, перлит, вермикулит, силикаты щелочных металлов, окись алюминия и т.п., вводимые в количестве 20 - 90% [5], в качестве антипиренов используют соединения платины, как сами по себе, так и в сочетании с гидратированной окисью церия или сажей. До 50% массы композиции приходится на полые микросферы из термопласта (поливинилденхлорида, полистирола, сополимера винилиденхлорида и акрилонитрила), содержащие жидкость с Т. кип. от 50 до 200°С, например, углеводород или галоидоуглеводород. При нагревании эта жидкость вызывает вспучивание композиции. Оболочка микросфер не должна реагировать с полиорганосилоксановой матрицей или содержащимся в ней катализатором.

Фирма Albright and Wilson Ltd. (Великобритания) выпускает покрытия серии Amgard на основе меламинфосфатных соединений. Содержание фосфора во вспучивающихся красках типов Amgard МС, Amgard NH и Amgard ND составляет, соответственно, 30%, 13% и 8%. При этом указанные покрытия обладают весьма низкой растворимостью в воде, чем обеспечивается стабильность огнезащитных свойств и малая подверженность влиянию изменения условий окружающей среды.

В качестве добавок во вспучивающихся покрытиях также используют разветвленные полиорганосиликаны, нейтрализованный термически вспучиваемый графит, карбонаты металла и гидратированные неорганические соединения, включают в рецептуры вспениваемый бисер из полимера, обычно полистирол, оксид вольфрама; сообщается о вспенивающий компоненте, содержащим (ч.) 16, 4-21, 6 многоатомного спирта 39, 0-45, 4 полифосфата аммония, 6, 0-8, 0 H3BO3 и 3, 6-4, 6 наполнителя.

Строительными компаниями Великобритании широко используются покрытие Seelguard FM 549 производства Amerson International, обеспечивающее двухчасовую защиту от воздействия высоких температур при пожаре, материал System-S-606, и материал System S-605 производства Nullifirer Ltd на основе растворителей; при наличии таких покрытий предел огнестойкости конструкций может достигать 2 ч.

Cпециалистами австрийской фирмы Herberts Baufarben Vertriebs-Ges. m.b.h. разработан материал Unitherm на органических растворителях, фирма Р. Хенсель (Германия) предлагает покрытия, содержащее растворители HENSOTHERM 3 KS-А и HENSOTHERM 3 K-HF. Обработанные такими материалами конструкции имеют пределы огнестойкости в условиях стандартизированных испытаний от 30 до 90 мин и пригодны для применения не только в закрытых помещениях, но и в условиях атмосферного влияния. При этом сталь не подвергается коррозионному растрескиванию.

Фирмой Bollom Fire Protection (Великобритания) выпускается материал Fireshield, обеспечивающий предел огнестойкости для металлических конструкций до 1, 5 ч. Материал перед применением находится в сжиженном с помощью растворителя состоянии, может наноситься на защищаемую поверхность кистью или распылителем. Многие разработанные огнезащитные составы могут окрашиваться пигментными пастами, не теряя огнезащитных свойств, и придают обработанной металлической поверхности декоративный вид.

В России известны такие огнезащитные покрытия на органических растворителях как краска «УНИПОЛ-ОГНЕСТОЙКАЯ» огнезащитная эффективность покрытия для стальных конструкций 45, 60, 90 мин. Краска «ИНТУМЕСТЕРМ» - 0, 75 часа; «Эндотерм ХТ-150». Серый двухкомпонентный состав на сольвенте. Огнестойкость – 45 мин. Время высыхания до степени 3 – не более 2-х часов, условия эксплуатации (-40° +50°С), влажность - до 85%, соотношение компонента 1 в составе – 73%, компонента 2- 27% по массе. «МПВО» - состав серого цвета с огнезащитной эффективностью для металлоконструкций – 30 мин и возможностью эксплуатации внутри производственных и жилых помещений, на открытом воздухе, под водой, при температуре - 50°С.

В настоящее время наметилась тенденция использования для огнезащиты безгалогенных материалов на основе меламина (например, меламинцианурат), при этом также минимизируются добавки оксидов сурьмы. Требования к таким веществам следующие: они не должны подвергаться коррозии ни в течение переработки, ни в случае пожара; выделять при сгорании минимальное количество дымо- газовой смеси; по возможности исключить возникновение при горении диоксинов. Применительно к этим веществам должна быть указана термостабильность, т.е. температура, при которой возникают первые признаки разложения. Они должны быть нерастворимы в воде и индифферентны к полимерам. Соединения подобного вида обладают высокой безопасностью, небольшим объемом выделяемого дыма при пожаре и низкой токсичностью газов сгорания. Для защиты от пламени хорошими свойствами обладает меланур 200. При устойчивости к температуре более 300 °С он обладает способностью вспучиваться и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к подобным веществам (светлая окраска, отсутствие в составе галогенов, улучшенные механические свойства и др.). Меламинамилфосфат также может использоваться в качестве эффективного заменителя оксида сурьмы как огнезащитного вещества в эластичных поливинилхлоридах. При этой замене существенно уменьшается потребность в количестве вводимого одновременно тригидрата алюминия, что установлено в испытаниях, проведенных компанией Synthetic Products Inc. В отличие от тригидрата алюминия, меламин не проявляет синергизма с галогенами, но хорошо диспергируется в основном веществе, не ухудшая его термостабильности. Меламин хорошо проявляет синергизм с тригидратом алюминия при добавлении солей с малой вязкостью, например, полукристаллических сополиме- ров этиленпропилендиена.

В качестве добавок, снижающих пожарную опасность покрытий, можно применять углеродные нанотрубки и стеклосферы-полые стеклянные микрошарики. Углеродные нанотрубки – достаточно новый перспективный материал, представляющий собой полые трубки, размером 20-30000 нм, состоящие из свернутых слоев углерода. Производство нанотрубок во всем мире начато недавно и пока находится на полупромышленном уровне.

Перспективные разработки огнестойких материалов на основе применения нанотехнологий ведутся в Национальной академии службы полиции (пров. Ланггфань, Китай), исследуются материалы на основе Nl/Zr; Al2O3/TiO2; SiO2/ Fe2O3 (в состав композиции входит комплекс микрогранул). Исследовательским центром противопожарных технологий (г. Шанхай, Китай) разработана вспучивающаяся мастика, обладающая высокой огнестойкостью. Материал мастики не содержит хладонов, основным компонентом является синтетическая смола с молекулярной массой 15000-25000. Огнестойкость мастики 241 минут, показатель увеличения объема не ниже 5, длительность отверждения поверхности при высыхании – порядка 20 минут, показатель остаточного содержания воздушной среды - 7, 22 на 10-4%.

Научно-исследовательской лабораторией комплексных исследований в области экологии и природных ресурсов (Япония) выполнен анализ экологических аспектов использования полимерных огнезащищенных материалов. В 1986 г. Н.Р. Buser (Швейцария) изучено явление образования диоксинов при сгорании некосостав композиции входит комплекс микрогранул). Исследовательским центром противопожарных технологий (г. Шанхай, Китай) разработана вспучивающаяся мастика, обладающая высокой огнестойкостью. Материал мастики не содержит хладонов, основным компонентом является синтетическая смола с молекулярной масcой 15000-25000. Огнестойкость мастики 241 минут, показатель увеличения объема не ниже 5, длительность отверждения поверхности при высыхании – порядка 20 минут, показатель остаточного содержания воздушной среды - 7, 22 на 10-4%. Научно-исследовательской лабораторией комплексных исследований в области экологии и природных ресурсов (Япония) выполнен анализ экологических аспектов использования полимерных огнезащищенных материалов. В 1986 г. Н.Р. Buser (Швейцария) изучено явление образования диоксинов при сгорании некоторых бромсодержащих огнезащищенных материалов. Термическое разложение (510 - 630 °С) полибромфенилдиоксида приводит к образованию полибромбен- зодиоксина и полибромбензофурана. Ве- щества токсичны и характеризуются значительным количеством гомологических соединений.

Фирма ICI CEEPREE (Великобритания) выпускает специальные добавки к краскам, с помощью которых достигается ингибирование процесса распространения пламени по окрашенной поверхности, дымообразования при термическом воздействии; одновременно снижается потенциальная опасность вовлечения защищенной с помощью усовершенствованной краски поверхности горючего материала в объемную вспышку, которая нередко возникает в процессе развития пожара в помещении с ограниченной вентиляцией. Добавки к краскам изготавливаются на основе жидких эластомеров и тяжелых эпоксидных смол без применения растворителей, не содержат изоцианатов. Окра- сочные составы высыхают на защищаемой поверхности в течение 1 часа. Применение их рекомендуется в подземных сооружениях, включая шахты, а также на предприятиях хим. промышленности, морских буровых платформах и т.п. объектах повышенного риска пожаров и взрывов.

На практике при использовании огнезащитных составов требования к ним стали более широкими и включили: долговечность, тонкослойность, коррозионную стойкость, звукоизолирущие свойства, адгезионные свойства, эстетичность, вибростойкость, химическую стойкость, стойкость к агрессивным средам, нетоксичность, малую дымообразующую способность. Особенно актуальна проблема водостойкости вспучивающихся покрытий, поскольку присутствие в композициях водорастворимых компонентов (например, фосфатов) приводит к получению пленок, чувствительных к воде. Поэтому практически все зарубежные производители вспучивающихся покрытий рекомендуют перекрывать их атмосферостойкими лаками, повышающих устойчивость к влаге.

Таким образом, огнезащита металлических конструкций направлена на повышение предела огнестойкости, который должен составлять от 0, 25 до 3 ч. Ежегодный требуемый объем огнезащитных работ составляет до 2, 5 млн.м3. Необходимо расширить номенклатуру отечественных огнезащитных материалов, понизить их стоимость и исключить дефицитные материалы, заменив их наиболее простыми материалами в изготовлении, дающими возможность механизированного нанесения, особенно на конструкции сложной конфигурации и в труднодоступных местах, отвечающих эстетическим требованиям и исключающих выделение токсичных компонентов.