

На правах рукописи

Зыбина Ольга Александровна

**АДГЕЗИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ К ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Специальность: 05.17.06. - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена на кафедре технологии регистрирующих материалов
Санкт-Петербургского государственного университета кино и телевидения

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор Мнацаканов С.С.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Шангин Ю.А.

кандидат технических наук Запорожец В.Д.

Ведущая организация - ОАО «Пластполимер»

Защита состоится «23» декабря 2004г. в «13⁰⁰» часов на заседании
диссертационного совета Д 210.021.01. при Санкт-Петербургском государственном
университете кино и телевидения по адресу: 191119, Санкт-Петербург, ул. Правды, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского
государственного университета кино и телевидения.

Автореферат

«22.10.2004» 2004г.

Ученый секретарь диссертационного совета



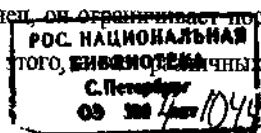
Гласман К.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интумесцентные материалы - это, своего рода, «последнее слово» техники защиты от пожаров внутри помещений. Использувавшиеся до настоящего времени - как, впрочем, и используемые - материалы пониженной горючести - самозатухающие - постепенно выходят из употребления в связи с существенной токсичностью выделяемых ими при горении и термической деструкции веществ.

Вспучивающиеся огнезащитные материалы известны около двух десятилетий, поэтому в их производстве и использовании существуют достаточно стойкие традиции. По применению данные материалы обычно разделяют по виду защищаемых субстратов: по дереву и другим горючим материалам, по металлу и всякого рода магистралям, чаще всего кабельной и газопроводящей арматуре. Функционально данные материалы несколько отличаются друг от друга, хотя общей является физическая сущность. Интумесцентные, как принято на английский манер называть вспучивающиеся огнезащитные составы, являются многокомпонентными системами. Рецептурные принципы заключаются в создании композиций, составленных из суперпозиции «обязательных» ингредиентов. Вспучивающиеся огнезащитные композиции - это класс материалов, интерес к которым вызван как их достаточно высокой огнезащитной эффективностью и относительной «экологичностью», так и удобством применения. Краски, например, наносятся тонким слоем на поверхность конструкций, практически не утяжеляя их, и в процессе эксплуатации выполняют функции декоративно-отделочного материала. При огневом воздействии образуется пенококсовый слой, который имеет объем во много раз больше первоначального объема покрытия. Ячеистый коксовый слой, плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени.

Образовавшийся пенококсовый слой выступает в качестве физического барьера, который снижает тепло- и массопереносы от газовой фазы к конденсированной. Кроме того, интумесцентный слой затрудняет попадание газообразного топлива в пламенную зону. И, наконец, он ограничивает поступление кислорода воздуха к защищаемому слою. Помимо этого, интумесцентные фазовых



превращений, претерпеваемых огнезащитной композицией в процессе прохождения термодеструкции, осуществляется поглощение части подводимой тепловой энергии. Выделяющиеся газообразные продукты, диффундируя в окружающую среду, охлаждают нагретые слои материала, тем самым дополнительно поглощая еще некоторое количество тепловой энергии. Следующий возможный фактор, в результате которого поглощается еще некоторая часть тепловой энергии, - переизлучение последней нагретой поверхностью вспученного карбонизированного слоя.

Таким образом, в случае образования пенистого огнезащитного слоя теплопередача в сторону подложки уменьшается до 100 раз.

Однако проблема сохранности защитного интумесцентного слоя под влиянием неблагоприятных факторов, наиболее неприятными из которых являются турбулентные потоки горячих газов, возникающие при пожаре, остается практически не изученной. В то же время нетрудно себе представить, что при образовании карбонизированных материалов при термолитическом горении они лишены практического смысла, если не смогут сохраниться на поверхности защищаемого материала и быстро обрушатся. Со всею очевидностью решение этой проблемы связано с защитой от нагревания металлических поверхностей, поскольку, исходя из любой из известных теорий адгезии, нагретые до определенных температур металлы не способны проявлять характерные для них исходные физико-химические свойства, изначальное проявление которых определяет те или иные величины адгезионных параметров. Таким образом, огнезащитному коксовому слою необходимо придать, во-первых, достаточную прочность, т.е. устойчивость к действию воздушно-газовых потоков, неизбежных при пожаре, и, во-вторых, адгезию к постоянно нагреваемому защищаемому металлу.

Актуальность данной проблемы очевидна, поскольку бессмысленно применение в целях огнезащиты материалов, заведомо не способных выполнить свое предназначение, так как они будут сорваны горячими турбулентными потоками уже в первые минуты пожара.

Целью диссертационной работы является создание системы хотя бы самых общих представлений о детерминированности прочностных параметров пенококса, а

также разработка принципов регулирования и, главным образом, повышения адгезии образующихся вспененных структур к поверхности стальных конструкций.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе **поставлены и решены следующие задачи:**

1. Разработка морфологической модели высокоадгезионного комплексного интумесцентного покрытия.
2. Разработка экспресс-методов и создание экспериментальных установок для оценки адгезионно-когезионных параметров пенококса.
3. Установление влияния отдельных компонентов композиции на прочностные параметры вспученного защитного слоя.
4. Изучение механизма адгезионного взаимодействия интумесцентного покрытия с защищаемым материалом.

Научная новизна. С уверенностью можно сказать, что вопросы создания огнезащитных вспучивающихся материалов достаточно глубоко исследованы, по крайней мере, относительно возможности применения их для защиты металлоконструкций. Существенным упущением исследователей, занимающихся химией и химической технологией создания таких материалов, является принятие во внимание столь существенного момента, как сохранность вспученного карбонизированного слоя с низкой теплопроводностью на поверхности, особенно если это металл. Именно такого рода пренебрежение, по-видимому, привело к недавней гибели американского космического шатла при входе в атмосферу. Научная новизна настоящей работы заключается в установлении возможных пределов регулирования адгезионной прочности огнезащитного интумесцентного слоя и химического механизма реагирования.

Реализация и внедрение результатов исследований. Разработано для широкого потребления и сертифицировано вспучивающееся огнезащитное покрытие «ПолиTERM-м», производство которого при участии автора осваивается на базе ООО «Полихим-строй».

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Исследования по разработке рецептур высокоадгезионных огнезащитных вспучивающихся покрытий, в том числе данные о влиянии отдельных компонентов на прочностные параметры вспученного коксового слоя.
2. Лабораторные установки для оценки адгезионно-когезионных параметров пенококса.
3. Исследования по изучению механизма адгезионного взаимодействия интумесцентного огнезащитного покрытия со сталью.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы и приложения. Она изложена на 162 страницах машинописного текста, включает 19 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 158 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, приводится постановка задачи, дана оценка новизны и практической ценности полученных результатов, сформулированы защищаемые положения.

В первой главе содержится анализ литературы и зарубежных патентных описаний рецептур вспучивающихся покрытий и методов их испытаний, который позволил обосновать способ разработки таких покрытий, повышение их эффективности с использованием новых компонентов и разработку лабораторных методов оценки адгезионных и когезионных параметров интумесцентного слоя, В работе были намечены, а в последующем, реализованы следующие направления: определение наиболее перспективных структурирующих и адгезионных агентов; разработка лабораторных методов оценки поведения покрытий в условиях стандартного теплофизического режима; изучение характера адгезионных процессов, протекающих при введении в состав огнезащитной композиции отдельных компонентов, и разработка рецептур покрытий с использованием новых компонентов, повышающих собственно прочностные параметры пенококса и параметры его сцепления с металлом; проведение исследований эксплуатационных свойств полученных интумесцентных покрытий.

Одним из основных факторов, определяющих работоспособность огнезащитных составов, является адгезия материала покрытия к подложке и ее устойчивость в эксплуатационных условиях. Особенно остро эта проблема встала при использовании вспучивающихся огнезащитных покрытий для защиты металлических конструкций.

Если поверхность металла изначально обработана правильно: очищена от загрязнений и продуктов коррозии, обезжирена, - адгезия исходного покрытия, как правило, достаточно высока. В этом случае основным агентом адгезионного взаимодействия выступает полимерное связующее, обеспечивающее равномерное и эффективное сцепление материала с подложкой. Под воздействием высоких температур и пламени начинаются стремительные преобразования в структуре, как огнезащитного покрытия, так и металла. При термической деструкции полимера основная масса точек адгезионного взаимодействия покрытия с субстратом катастрофически исчезает. По-видимому, не требует специальных доказательств и то обстоятельство, что все адгезионные процессы, основанные на явлениях адсорбции и электростатических взаимодействий, при температурах более 150-200°C утрачивают свой вклад до исчезающе малых величин. Вместе с тем отсутствие адгезии или недостаточное ее значение делает бессмысленным применение конкретного материала: сформировавшийся при горении защитный карбонизированный слой осыпается, особенно под действием воздушно-газовых потоков, неизбежных при пожаре. Таким образом, этому слою необходимо придать, во-первых, достаточную механическую прочность и, во-вторых, адгезию к постоянно нагреваемому защищаемому металлу.

Единственный выход из этой ситуации - добиться такой структуры пенококса, которая интегрировала бы адгезионный эффект отдельных точек сцепления карбонизированного остатка с горячим металлом. То есть добиться высокой когезионной прочности пенококса, при условии максимально возможной площади адгезионного контакта.

Во второй главе приведено описание методов оценки эксплуатационных свойств огнезащитных покрытий в целом, и пенококсов в частности. Разработаны экспресс-методы, позволяющие получать данные, коррелирующие между

модельными параметрами неблагоприятных факторов, возникающих в огне пожара, и составом покрытий. Была собрана установка (рис.1) для определения коэффициента сцепления пенококса с субстратом.

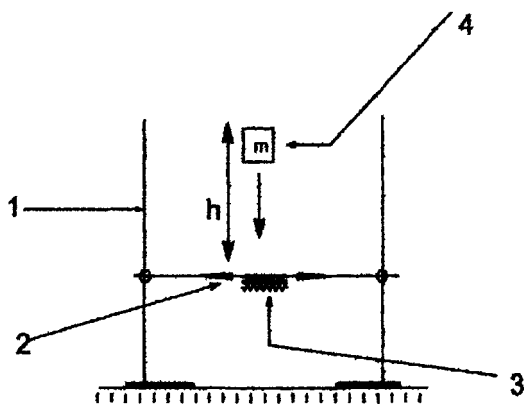


Рис. 1. Установка для определения $k_{св}$ пенококса с субстратом.

1 – штатив, 2 – ланка штатива, 3 – пластина с пенококсом, 4 – груз массой m .

Пластина с известной массой карбонизированного слоя закреплялась в ланках штативов покрытием вниз. С высоты h на пластину бросали груз массой t . За результат принимали коэффициент сцепления, который рассчитывали по формуле: $k_{св} = \frac{m_{пенококса}}{m_{общ}}$, где $m_{пенококса}$ – масса пенококса, оставшегося после удара пенококса, а $m_{общ}$ – общая масса пенококса.

Следующий способ определения прочностных параметров пенококса основан на ранее описанном в литературе методе определения адгезионной прочности путем среза для традиционных полимерных покрытий.

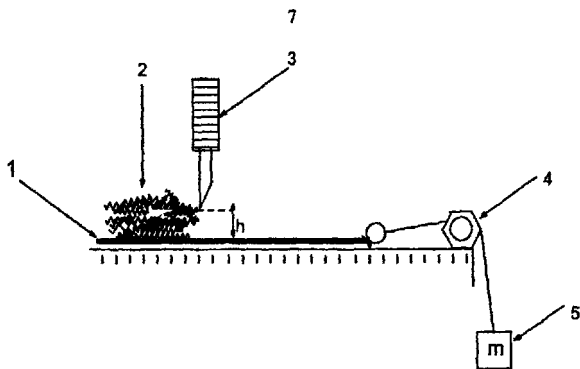


Рис.2. Установка для определения прочности карбонизированного слоя:

1-стальная пластина, 2- карбонизированный слой, 3- нож, 4-ролик, 5-емкость для песка.

Суть его заключается в определении силы среза вспученного слоя специальным ножом. Прибор адгезиметр изображен на рис.2. Под тяжестью груза массой m , часть пенококса, соприкасающаяся с ножом, разрушается. Очевидно, что данная масса пропорциональна прочности пенококса. Приведенные методы отличаются хорошей воспроизводимостью результатов с доверительным интервалом не ниже 90%.

Определение абсолютных значений работы адгезии и когезии пенококса не являлось целью, поскольку интерес представляли сравнительные данные адгезионно-когезионных характеристик интумесцентного слоя. Комплексная же эксплуатационная эффективность оценивалась с помощью методик ИЦ «НИИ пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций МЧС Беларуси» по нормам пожарной безопасности (НПБ) 12-2000 в стандартных моделируемых теплофизических условиях, приближенных к реальному пожару. По результатам данных огневых испытаний огнезащитного покрытия базовой рецептуры стало ясно, что последнее, при хорошем вспучивании, не соответствует требованию сохраняемости на защищаемом металле в течение заданного времени. В связи с этим возникла необходимость введения дополнительных компонентов, способных повысить значения прочностных характеристик карбонизированного слоя и его адгезионных параметров.

В третьей и четвертой главах рассмотрен механизм образования адгезионного взаимодействия огнезащитного вспучивающегося покрытия с нагреваемым металлом и влияние отдельных ингредиентов композиции на это взаимодействие.

Достижению достаточно высокой адгезии к металлу при температуре, приближающейся к предельно допустимой температуре нагрева металлоконструкций, при которой последние теряют свои прочностные свойства, способствует наличие в композиции кислот (чаще фосфорных, по понятным причинам), которые, с одной стороны, могут образовывать с металлом достаточно прочные химические связи, а с другой – быть ингредиентами олиго- или полимерных составляющих композиции.

При введении в огнезащитную композицию избытка ортофосфорной кислоты мы наблюдали существенное увеличение коэффициента сцепления пенококса с металлом (рис.3). Его пик пришелся на концентрацию кислоты равную 9,0 %.

Далее наблюдается снижение значений *k сцепления*, связанное, по всей видимости, с эффектом разбавления композиции.

«Фосфатная пленка» представляет собой сетку плотносцепленных с поверхностью металла фосфатов. Связь между «фосфатной пленкой» и металлом является химической и, следовательно, достаточно прочной.

Таким образом, роль кислоты в огнезащитной интумесцентной композиции представляется в следующем виде:

Когда в композиции кислота находится в избытке, при формировании покрытия происходят процессы фосфатирования поверхности защищаемого металла. Фосфорная кислота в процессе фосфатирования взаимодействует с металлом, в результате чего образуются труднорастворимые двух-, трехзамещенные фосфаты, являющиеся основной составляющей частью «фосфатных пленок». В образование «фосфатных пленок» вносят вклад как сам металл, так и оставшиеся на его поверхности оксиды. Образующийся фосфат железа не окисляется кислородом воздуха, поэтому «фосфатные пленки» обладают антикоррозионными свойствами. Образование «фосфатной пленки» повышает адгезию огнезащитного покрытия к металлу в первую очередь за счет увеличения площади адгезионного контакта.

Высокая прочность сцепления огнезащитного покрытия с «фосфатной пленкой» обусловлена структурой последней.



Рис.3. Зависимость адгезионных свойств пенококса от концентрации ортофосфорной кислоты.

Определяющими адгезию карбонизированного слоя являются химические связи, фосфорная кислота участвует в процессах структурирования при образовании как исходного покрытия, так и пенококса. Являясь многофункциональным агентом, она способствует «сшивке» пространственных структур, образующихся при синтезе высокомолекулярных продуктов в результате горения (рис.4).

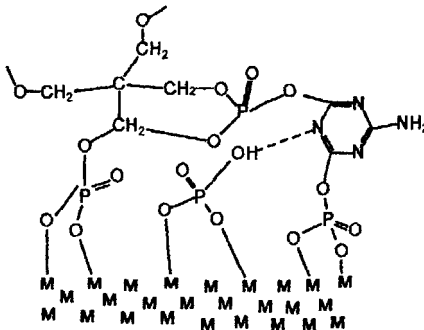


Рис.4. Схема формирующейся на металле при нагревании структуры интумесцентного слоя.

Ортофосфорная кислота на холоду взаимодействует с аминами, входящими в состав огнезащитной композиции, с образованием солей состава $RNH_3^+ \cdot H_2PO_4^-$, при

нагревании выделяется аммиак и образуется более прочная эфирная связь. При повышении температуры начинают разрушаться водородные связи в структуре пентаэритрита, также являющегося компонентом интумесцентного материала, гидроксильные группы становятся более доступными для атаки, активно испаряется вода, создаются благоприятные условия для взаимодействия кислоты и пентаэритрита.

Ставшая частью структуры пенакокка кислота, очевидно, может образовывать химические связи и с субстратом.

Введение в композицию ортофосфорной кислоты позволяет сохранить огнезащитные свойства покрытия при одновременном повышении значений адгезионных и когезионных показателей, что объясняется «сшиванием» макромолекул друг с другом при участии кислоты и образованием химических связей макромолекул покрытия с металлом.

Однако необходимо иметь в виду, что при значительном повышении температур» фосфатные связи с металлической подложкой могут быстро разрушиться, поэтому целесообразно ввести в композицию компоненты, способные дополнительно защитить адгезионный слой от преждевременного нагрева. В качестве такого рода добавок хорошо подходят различные неорганические волокна. При изучении влияния концентрации армирующей добавки на прочность пенококка было установлено пропорциональное увеличение значений данного параметра в пределах от 0 до 4 % армирующего агента по массе. Более 4% волокна вводить в композицию нецелесообразно, это влечет за собой ухудшение ее основных свойств, в том числе, способности вспучиваться.

Помимо того, что неорганические волокна являются хорошей армирующей добавкой, они еще значительно понижают теплопроводность пенококка, что позволяет длительно сохранять «фосфатные точки сцепления» карбонизированного слоя с металлом.

Способствует структурированию введение разного рода циклических компонентов, повышающих когезионные а следовательно, и адгезионные параметры вспученного кокса. Строение фуллеренов позволяет предполагать их существенное влияние на формирование карбонизированной сетки интересующего нас строения.

Введение фуллеренов C_{60} в композицию способствует увеличению структурной жесткости полимерных цепей за счет того, что последние имеют возможность «навиваться» на шарообразные частицы с относительно большим радиусом кривизны. Очевидно, что введение фуллеренов должно способствовать повышению устойчивости материала к механическим и физическим воздействиям, по сравнению с аналогичными материалами, не содержащими фуллерены.

Фуллерены в полимерной системе пенококса могут быть как встроенными в основную цепь, так и присоединенными в виде боковых групп.

Наиболее вероятным предполагается встраивание фуллеренов путем присоединения аминогрупп других компонентов композиции, в частности меламина, с разрывом двойной связи фуллерена:

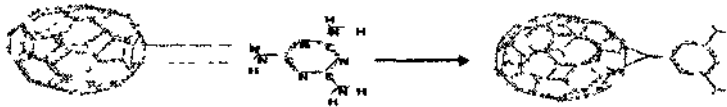


Рис 5. Схема взаимодействия фуллерена с меламином.

Эта реакция может иметь место при температурах 78 - 180°C. Однако даже если фуллерен не будет взаимодействовать с компонентами огнезащитной композиции на начальных стадиях, в конечном итоге он все-таки станет частью коксовой структуры, даже не будучи химически с ней связанным, так как окажется «в плену» у карбонизата (рис.6).

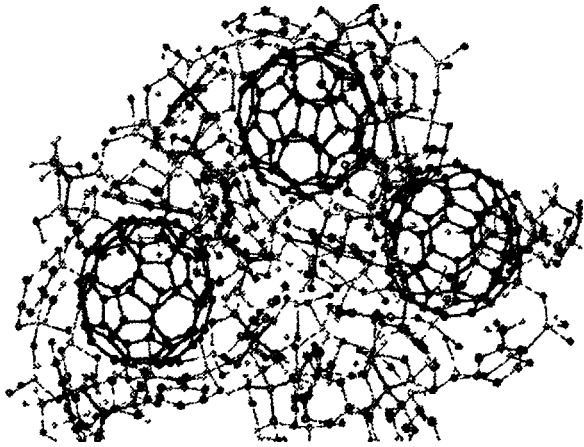


Рис. 6. Бакиболы фуллерена C_{60} в формирующейся структуре пенококка

Таким образом, фуллерен в любом случае должен способствовать как структурированию, так и повышению эксплуатационных характеристик пенококка.

При исследовании влияния смеси фуллеренов C_{60-70} на прочностные характеристики пенококка было отмечено увеличение его прочностных показателей при концентрации фуллерена не ниже 0,6 % по массе (рис.7), при дальнейшем увеличении содержания фуллерена в композиции до 2% значительных изменений прочностных показателей пенококка не выявлено. Введение данного компонента в большем количестве оказывает отрицательное влияние на ннтумесцентные характеристики композиции.

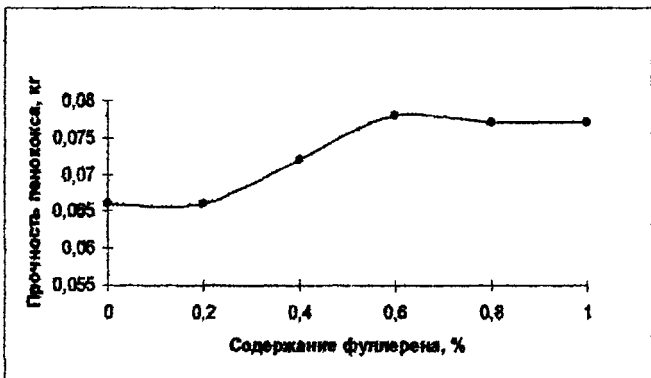
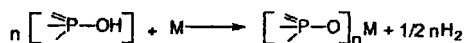


Рис. 7. Зависимость прочностных параметров пенококка от содержания в композиции фуллерена C_{60}

Известно, что высокая прочность адгезионного соединения достигается при образовании ковалентных или координационных связей на межфазной границе. В случае же формирования карбонизированного огнезащитного слоя на горячем металле адгезия к последнему пенококса, очевидно, осуществляется благодаря различного рода химическим взаимодействиям. Таким образом, решающее влияние на величину адгезионной прочности оказывают количество и тип функциональных групп.

Для выяснения механизма адгезии пенококса к металлу целесообразно определить валентные состояния атомов на межфазной границе.

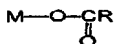
По всей видимости, определяющую роль в адгезионном контакте играют свободные -P(OH) группы молекулы фосфорной кислоты с «предысторией», т.е. уже ставшей частью полимерной структуры пенококса, это, как правило, группы второй и третьей ступени диссоциации кислоты, которые не приняли участия в формировании пенококсовой структуры. Природа органооксифосфогрупп карбонизата существенно влияет на адгезию к субстрату, поскольку адгезионное взаимодействие обеспечивается через -P(OH) группы, вступающие в реакцию с металлом.



Между поверхностью металла, покрытой обычно гидратированной оксидной пленкой, которая образуется практически на любой металлической поверхности, и реакционноспособными группами компонентов огнезащитной вспучивающейся композиции могут также возникать разного рода химические связи.



Карбоксилсодержащие полимеры реагируют с поверхностью металла с образованием связи типа:



В случае трехвалентного азота, могут возникать координационные соединения.

Карбонильные, гидроксильные группы и группы с двойными С=С связями образуют редкие, но прочные и стабильные химические связи.

Образующийся граничный слой, характеризующийся набором связей различной энергии, обеспечивает достаточно высокую адгезионную прочность и стабильность соединений.

Условно можно выделить следующие стадии изменения адгезионных и когезионных процессов с увеличением температуры.

1 стадия (20-120 °С). При данной температуре на границе раздела композиция-металл образуются адгезионные химические взаимодействия перечисленного выше вида, в когезионном слое происходит отверждение покрытия.

2 стадия (120-200 °С). В композиции начинаются процессы структурообразования в основном по механизму поликонденсации с образованием поперечных сшивок.

На границе раздела металл - огнезащитное покрытие начинают разрушаться адгезионные связи, обеспечиваемые полимерным связующим, утрачивает свое значение физическая адгезия. Продолжают формироваться фосфатные точки сцепления -Р(ОН) групп образовавшихся олигомерных молекул с атомами железа.

3 стадия (200-500 °С). Структура исходного покрытия разрушается, зарождается и начинает формироваться коксовая структура. В адгезионном слое наблюдается образование связей между атомами углерода кокса и металлом. Постепенно уменьшается число химических связей, особенно тех, которые образовались на первой стадии.

4 стадия (500° и более). Сформировавшийся пенококк начинает выгорать. При длительном воздействии температуры он разрушается.

В рамках исследования была предпринята попытка оценить наиболее простые взаимодействия, с большой долей вероятности возникающие при формировании как покрытия на металле, так и пенококка, с помощью компьютерной программы *Hypercube HyperChem Professional v.7.01*, предназначенной для сложного молекулярного моделирования. Данная программа в числе прочих своих возможностей позволяет рассчитать теплоты образования и энергии активации для наиболее интересующих нас химических структур и реакций, что, в свою очередь,

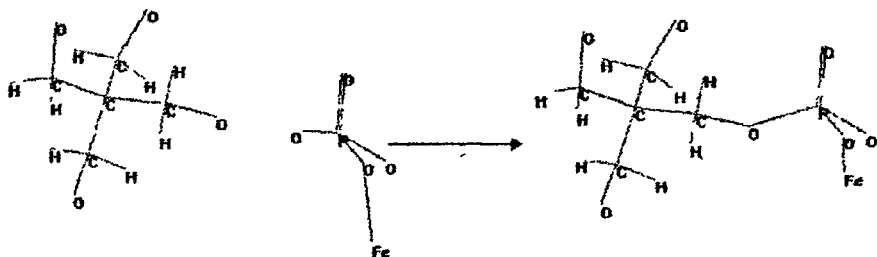
дает возможность сделать некоторые выводы относительно устойчивости и последовательности образования приведенных ниже продуктов. При проведении данных расчетов мы пренебрегаем очень многим, но поскольку главным образом нас интересует очередность возникновения данных химических взаимодействий, упрощения были сочтены приемлемыми.

С помощью вышеназванной программы были обчислены пять видов предполагаемых химических взаимодействий, при этом получены некоторые значения следующих величин: стандартной теплоты образования продукта реакции и энергий активации процессов. Данные величины позволяют предварительно оценить стабильность предполагаемых структур и вероятность протекания реакций.

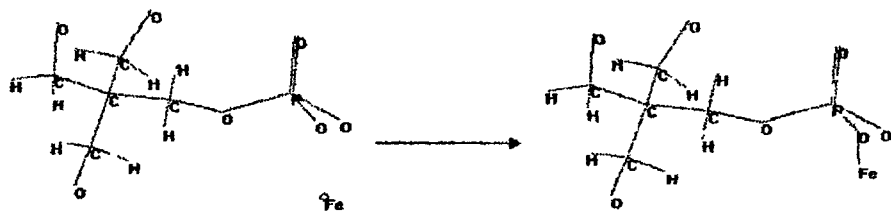
В соответствии же с принципом Бергло-Томпсона в реагирующей системе протекает та реакция, при которой выделяется максимальное количество теплоты. Чем больше теплоты выделяется при реакции, тем устойчивее продукты реакции по сравнению с исходными веществами, тем больше энергии нужно затратить на обратное превращение. В частности, чем более отрицательная величина ΔH_f , тем устойчивее вещество.

Таким образом, при анализе значений $\Delta H_{f_{\text{продукт}}}$ и E_a можно сделать следующие предварительные выводы: поскольку теплоты образования продуктов реакций 1,2 и 3,4 являются величинами отрицательными, то вероятность образования данных структур можно считать высокой. Исходя из значений энергий активации наиболее вероятно прохождение реакции 1 для реакций 1и 2, и реакции 3 для реакций 3 и 4.

Реакция!

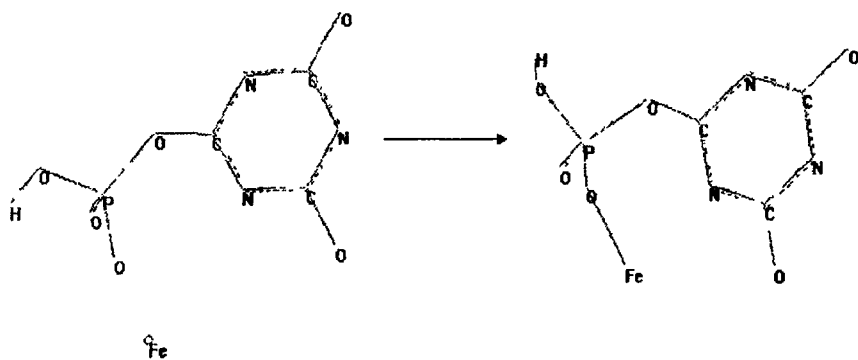


Реакция2

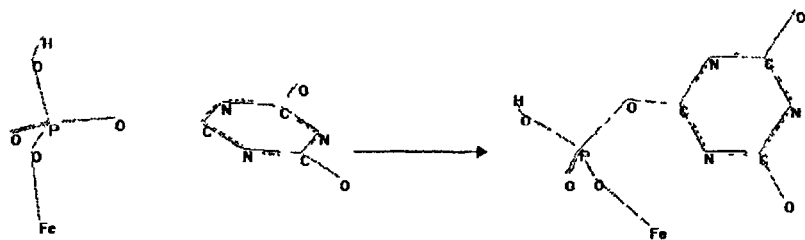


$\Delta H_{\text{прод}}$ (кДж/моль)	E_1 (кДж/моль)	E_2 (кДж/моль)
-78,8	113,5	163,4

Реакция 3.

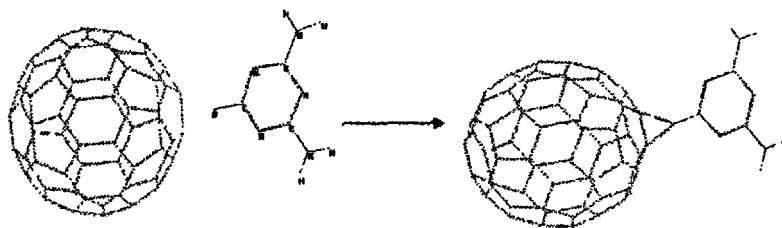


Реакция 4.



$\Delta H_{\text{фрод}}$ (кДж/моль)	E, 3 (кДж/моль)	E, 4 (кДж/моль)
-322,8	110,9	136,5

Реакция 5.



$\Delta H_f^{\text{прод}}$ (кДж/моль)	E_a 5. (кДж/моль)
14362	760,9

Отсюда можно предположить, что нет единого механизма образования фосфатных связей между пенококсовой структурой и металлом. И то, как пойдет реакция, зависят от природы реагирующих веществ. С пентаэритритом, по всей видимости, будет взаимодействовать кислота, уже связанная с железной подложкой. С меламиновой же структурой в первую очередь будет реагировать несвязанная кислота, а поскольку разница в значениях E_a между реакциями 3 и 4 не так уж и велика, существует достаточно высокая вероятность прохождения и реакции 4. Общеизвестно, что при комнатной температуре обычно проходят реакции с энергиями активации 60-105 кДж/моль. Если E_a меньше 60 кДж/моль, реакция совершается очень быстро, а если E_a больше 105 кДж/моль, скорость ее катастрофически мала. Достаточно высокие численные значения энергии активации рассмотренных выше процессов указывают на то, что все они протекают уже в процессе горения композиции.

Относительно реакции 5 можно сделать вывод, что в моделируемом виде вероятность ее прохождения минимальна: судя по величине ΔH_f образующийся продукт нестабилен, а значение E_a вообще не допускает возможности протекания подобной реакции.

Экспериментальные исследования изложены в **пятой главе**. Их программа включала в себя разработку морфологической модели высокоадгезионного интумесцентного огнезащитного состава; эта модель явилась базой, основой выбора соотношений ингредиентов при создании вспучивающихся покрытий 1-9 (табл. 1).

Таблица 1

Качественный состав огнезащитной композиции «Политерм-м»

Компонент	Массовая доля компонентов, %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Фуллерен C ₆₀ -79	-	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Минеральное волокно	-	-	3,5	3,6	-	3,6	-	3,2	-
Ортофосфорная кислота	-	-	13,7	14,7	-	9,3	-	8,9	-
Базовые компоненты	100	99,4	82,2	81,1	99,4	86,5	99,4	87,3	99,4

Составы 1,2,3,4 исследовались как самостоятельные покрытия. Результаты лабораторных и стандартизированных теплофизических испытаний приведены в таблицах 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

Данные лабораторных исследований покрытий 1,2,3,4

Покрытие (табл.4.4.1)	Адгезия исх. покр., баллы	$K_{вспуч.}$	$K_{сцепл.}$	Прочность пенококса, кг
1	3	21,2	0,63	0,064
2	2	19,7	0,45	0,075
3	3	9,6	0,26	0,143
4	3	8,8	0,30	0,143

Таблица 3

Данные теплофизических исследований покрытий (НПБ 12-2000) 1,2,3,4

Покрытие	Средняя толщина покрытия, мм	Время наступления предельного состояния, мин	Поведение огнезащит. покрытия
1	2,01	15	Покрытие равномерно по всей площади, полностью вспучилось
2	1,98	30	Вспучивос покрытие растрескалось, обрушилось частично на 23 минуте испытания
3	1,04	26	Пенококк местами растрескался, обрушился, вспучивался; местами не было
4	2,02	40	Плюс вспучивается на извстину, плюс вспучивается, плюс адгезия пенококка хорошая

По результатам огневых испытаний (табл.3) стало очевидным, что введение в композицию ортофосфорной кислоты и армирующего волокна способствовало повышению устойчивости пенококка. однако вспучивание покрытия было частично подавлено, что также сказалось на огнезащитных характеристиках композиции. Возникла необходимость изменить схему нанесения защитного слоя. Было решено использовать два материала: один из которых - ответственный за адгезионные характеристики покрытия, огнезащитный грунт, в композиции которого содержатся кислота и неорганическое волокно, а второй - огнезащитная краска, отвечающая за эффективное вспучивание. В связи с единой природой грунта и краски эффект так называемого «адгезионного шва» проявляться не должен.

Исследованы вспучивающиеся покрытия, состоящие из огнезащитного грунта и краски. Для формирования покрытия А использовались составы 5 и 3 (табл. 1), покрытие В составили грунт 6 и краска 7, а составы 8 и 9 образовали покрытие С. Результаты лабораторных и стандартизированных теплофизических испытаний приведены в таблицах 4 и 5 соответственно.

Таблица 4

Данные лабораторных исследований покрытий А, В, С

Покрытие	Адгезия исх. покр., баллы	$K_{адг}$	$K_{сцепл}$	Прочность пенококса, кг
А	2	16,8	0,18	0,131
В	2	17,2	0,10	0,147
С	3	19,0	0,15	0,143

Таблица 5

Данные теплофизических исследований покрытий (НПБ 12-2000) А, В, С

Покрытие	Средняя толщина покрытия, мм	Время наступления предельного состояния, мин	Поведение огнезащит, покрытия
А	1,00	36	Состав плохо наносится на пластину. Покрытие вспучилось неравномерно по всей площади, обрушения не произошло.
А	1,54	58	Состав плохо наносится на пластину. Адгезия пенококса хорошая, вспучивание хорошее.
В	1,99	70	Адгезия пенококса и вспучивание хорошие, поверхность растрескалась.
С	1,23	30	Плохо наносится на пластину, адгезия пенококса хорошая, вспучивание удовлетворительное, поверхность растрескалась.
С	2,35	40	Вспучивание хорошее, неравномерное; поверхность растрескалась. На 35-ой минуте 70 % пенококса осыпалось.

По результатам огневых испытаний состава В была подтверждена его огнезащитная эффективность, что позволило отправить состав на сертификационные испытания в НИИ пожарной охраны. По результатам сертификационных испытаний в соответствии с НПБ 12-2000 разработанному огнезащитному составу, который был назван «Политерм-м», присвоена 3-я группа огнезащитной эффективности при

толщине сухого слоя не менее 1,2 мм, о чем свидетельствует полученный сертификат соответствия.

Основные результаты проведенных исследований сформулированы в заключении:

Экспериментальные и теоретические изыскания настоящей работы позволяют обосновать принципы регулирования а, главным образом, повышения адгезионной прочности образующихся вспененных структур к поверхности металлоконструкций при повышенных температурах, которые заключаются в формировании заданной структуры пенококса, интегрирующей адгезионный эффект отдельных точек сцепления карбонизированного остатка с горячим металлом посредством определенных технологических приемов.

Наиболее важными являются следующие выводы:

1. В результате исследования адгезии вспененных карбонизированных слоев огнезащитного покрытия установлено, что ответственным фактором, обуславливающим достаточные адгезионные характеристики пенококса к поверхности металла, является хемосорбция олигомерных продуктов, содержащих кислотные группы, т.е. образование солевых связей железо-кислота, в нашем случае фосфорная.

2. Усилению адгезионной прочности пенококсового слоя способствует («пристеночная» когезионная прочность, достигаемая введением анизометрических наполнителей, наиболее эффективными из которых являются минеральные волокна. Показана целесообразность и рациональные пределы введения в рецептуры композиции продуктов наносинтеза - фуллеренов, оказывающих структурирующее влияние на формирующийся при горении пенококс.

3. При решении технических приемов создания технологических покрытий предложена рациональная схема: первый слой, находящийся в непосредственном контакте с защищаемой поверхностью, - это грунтовочный материал, главная функция которого заключается в образовании хемосорбционных связей, способствующих,

помимо всего прочего, и противокоррозионной пассивации металлической поверхности.

4. Разработаны методы оценка; адгезионной прочности и сохранности во времени вспененного карбонизированного слоя» основанные на достаточно точном количественном воспроизведении результатов стандартизированных теплофизических испытаний с применением сложной специальной техники, использующихся специалистами-исследователями в области противопожарной обороны.

5. Данные измерений; полученные при использовании разработанных нами установок и методов, находятся в удовлетворительной корреляции с таковыми стандартизированных теплофизических испытаний вспучивающихся огнезащитных покрытий.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Зыбина О.А., Яцукович А.Г., Костовская Е.Н., Олейников К.Б., Митрофанова Л.Ю. Проблемы адгезии огнезащитных вспучивающихся тонкослойных покрытий по металлу// Химическая промышленность.- 2003.- Т.80.- №9.- С. 38-39.
2. Зыбина О.А., Митрофанова Л.Ю., Мнацаканов С.С. Химическое структурирование как фактор регулирования адгезии//Проблемы развития техники и технологии кино и телевидения: Сборник научных трудов. Вып. 17.- СПб.: изд. СПбГУКиТ, 2004.- С. 92.
3. Зыбина О.А., Митрофанова Л.Ю., Мнацаканов С.С. Методы определения адгезионных и когезионных параметров вспученного огнезащитного покрытия//Проблемы развития техники и технологии кино и телевидения: Сборник научных трудов. Вып. 17.- СПб.: СПбГУКиТ. 2004.- С.95.

Изд. лиц. ИД № 02558 от 18.08.2000 г.
Подписано в печать 17.11.04 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 1 уч.-изд. л.
Тираж 100 экз. Заказ 320.

Редакционно-издательский отдел СПбГУКиТ.
192102. Санкт-Петербург, ул. Бухарестская, 22.

Подразделение оперативной полиграфии СПбГУКиТ.
192102. Санкт-Петербург, ул. Бухарестская, 22.

№26085