

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

**В. Л. Колпашиков<sup>1</sup>, М. Г. Сыскова<sup>1</sup>, А. Г. Яцукович<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Отдел огнезащитных материалов, Институт тепло– и массообмена им. А. В. Лыкова  
Национальной академии наук Беларуси*

<sup>2</sup> *Отдел испытаний, Научно-исследовательский институт пожарной безопасности и проблем  
чрезвычайных ситуаций Министерства по чрезвычайным ситуациям Беларуси*

Основное назначение огнезащитных покрытий (ОЗП) – защита конструкций различного назначения (древесины, металла, кабелей) от воздействия климатических факторов (в том числе защита от высоких температур). В процессе эксплуатации под воздействием внешних факторов ОЗП стареют, изменяются их физико-механические (прочность, адгезия и др.) и физико-химические свойства, определяющие огнезащитную эффективность материалов. Отсутствие методик для прогнозирования срока службы ОЗП и необходимого объема информации по изменению огнезащитных свойств известных покрытий с течением времени в реальных условиях не позволяют определить срок их надежной эксплуатации.

Современные ОЗП представляют собой сложные многокомпонентные системы неорганических и органических веществ (вспучивающиеся вещества, связующие, растворители, пигменты, наполнители и др.), каждый компонент которых обладает комплексом определенных свойств и реагирует на действие различных внешних факторов неодинаково [1]. Для сравнения различных ОЗП, изучения процессов старения необходимо определить механизмы разрушения материалов, приводящие к изменению физико-механических свойств материалов, а также идентифицировать физико-химические процессы, происходящие в ОЗП под воздействием тепла.

Как показал опыт для исследования процессов старения целесообразно использовать экспериментальные циклические методы, основанные на искусственном ускоренном старении материалов за счет воздействия различных факторов (климатических, радиационных, агрессивных сред и т.д.) и сравнении свойств материалов до и после старения со свойствами естественно состарившихся материалов в процессе длительной эксплуатации [2].

По аналогии с [3] разработана методика ускоренного старения ОЗП. Покрытия, нанесенные на металлические пластины, помещались в климатическую камеру и выдерживались последовательно при следующих условиях (табл.1).

Восемь циклов испытаний соответствовали 1 году эксплуатации. До и после старения проводили оценку внешнего вида, определяли показатель адгезии и группу огнезащитной эффективности [4]. Методика опробована на трех образцах вспучивающихся ОЗП, применяемых для огнезащиты металлоконструкций (табл.2).

Таблица 1. Цикл ускоренного старения ОЗП для отапливаемых помещений без воздействия химически агрессивных сред

№ этапа	Температура, °С	Относительная влажность воздуха, %	Время выдержки, ч
1	55±2	90±3	10
2	20±2	90±3	2
3	60±2	не более 80	10
4	20±2	не более 80	2

Таблица 2. Физико-механические и огнезащитные свойства ОЗП

Наименование покрытия	Внешний вид после старения	Показатель адгезии, балл (до / после старения)	Группа огнезащитной эффективности (до / после старения)
Агнитерм-М	без изменений	1 / 1	4 / 4 (5 лет старения)
Протерм Стил	без изменений	1 / 1	4 / 4 (1 год старения)
Тикра Термостоп	без изменений	1 / 1	4 / 4 (5 лет старения)

Результаты климатических испытаний показали, что исследованные ОЗП выдержали 40 циклов испытаний, что позволяет прогнозировать срок их надежной эксплуатации до 5 лет.

Параллельно с климатическими испытаниями проводились исследования физико-химических свойств ОЗП. Разработана методика идентификации ОЗП с помощью методов термического анализа. На образцы защищаемых конструкций наносился ОЗП при соблюдении требований технической документации на испытуемый огнезащитный материал, после высыхания скалывался и измельчался до размера частиц ~ 500 мкм для исключения диффузионных эффектов при удалении продуктов реакций из зоны разложения. Эксперименты проводились на дериватографе Q-1000 в диапазоне температур 20–500 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. Применялись керамические цилиндрические тигли. Термическому анализу подвергались ОЗП до и после ускоренного старения.

Изучение термических свойств ОЗП покрытий показало, что термические эффекты, описывающие физико-химические процессы, происходящие в материалах под воздействием тепла, частично накладываются друг на друга. Это затрудняет исследование процессов, идущих в одних и тех же или близких температурных интервалах. В связи с этим для сравнительного анализа свойств различных по химическому составу ОЗП в области температур 20–500 °С выделены три группы процессов, каждая из которых рассматривалась как один процесс, для которого определены температурные диапазоны и эффективные кинетические параметры (табл. 3 и рис.1–3):

1 – сушка ( $T = 20 \div 130$  °С). В этой области происходит удаление свободной и связанной влаги, изменение массы небольшое (менее 3 %), физико-механические процессы обратимы, а химическая структура материалов не изменяется;

2 – термодеструкция (до 260, 280 и 340 °С для ОЗП Протерм Стил, Тикра Термостоп и Агнитерм-М соответственно). В этой области происходят структурные изменения в материалах (перераспределение плотности, размягчение и плавление пленкообразующих компонентов), которые определяют физико-механические свойства, но не приводят к существенному изменению объема материалов. Эти процессы сопровождаются уносом массы до 24 % для ОЗП Протерм Стил и Тикра Термостоп и до 32 % для Агнитерм-М из-за различий в химическом составе материалов;

3 – вспучивание (до  $T \sim 450$  °С). В этой области объем материала увеличивается в десятки раз. За счет интенсивного удаления негорючих газов (потеря массы до 50 %) образуется высокопористый коксовый слой с низкой теплопроводностью, предотвращающий перегрев защищаемой поверхности и определяющий огнезащитные свойства материалов.

Таблица 3 – Результаты термического анализа ОЗП

Наименование материала	Сушка		Термодеструкция			Вспучивание		
	$\Delta T$ , °C	$\Delta m$ , %	$\Delta T$ , °C	$\Delta m$ , %	$E_A$ , кДж/моль	$\Delta T$ , °C	$\Delta m$ , %	$E_A$ , кДж/моль
Агнитерм-М - исходный - 5 лет	20-90	2,0	90-315	31,5	20,37	315-420	23,4	30,47
	20-105	2,9	105-330	35,2	33,3	330-425	18,0	30,08
Протерм Стил - исходный - 1 год	20-110	1,5	110-260	9,6	25,35	260-440	42,6	35,9
	20-100	1,8	100-260	11,2	26,56	260-430	40,7	34,88
Тикра Термостоп - исходный - 5 лет	20-115	0,7	115-270	9,3	28,81	270-390	36,0	43,35
	20-100	1,3	100-265	10,0	24,28	265-430	40,0	32,9

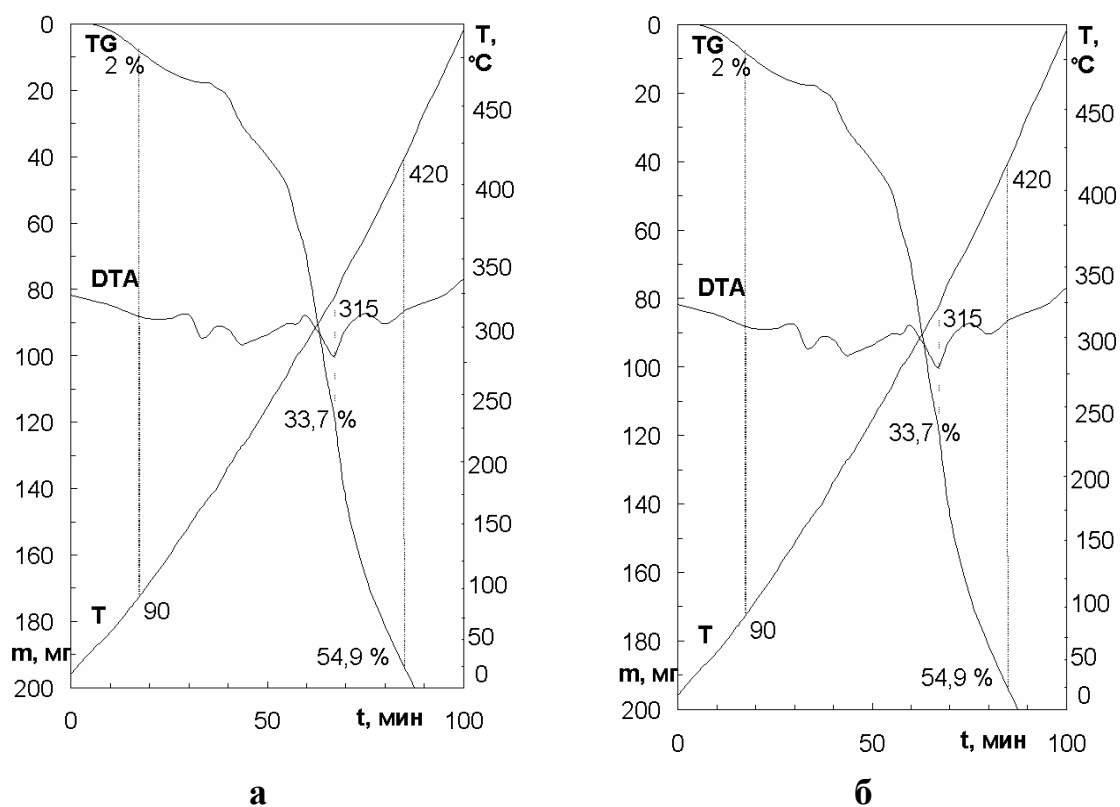
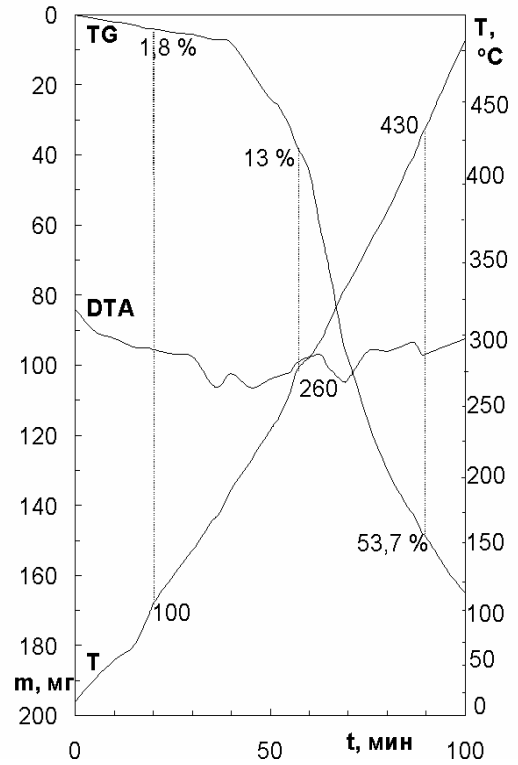
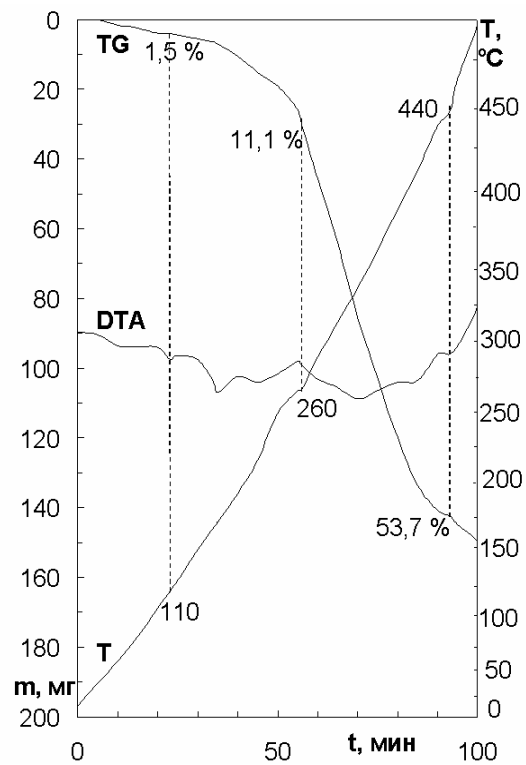
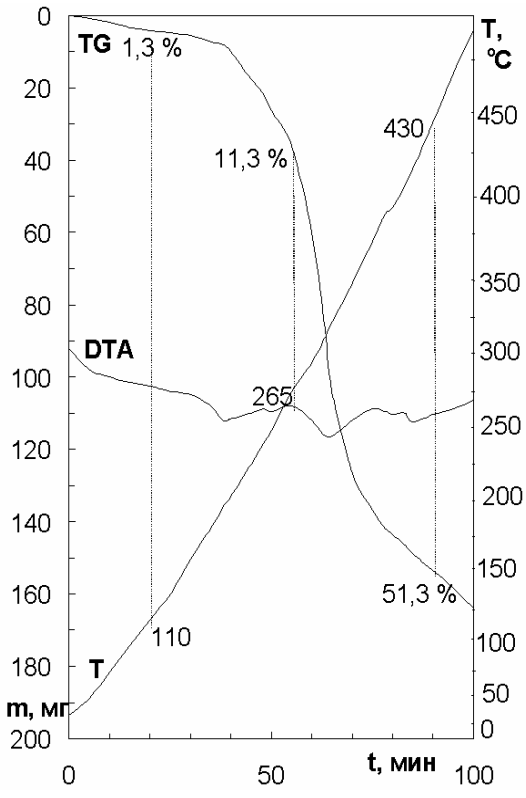
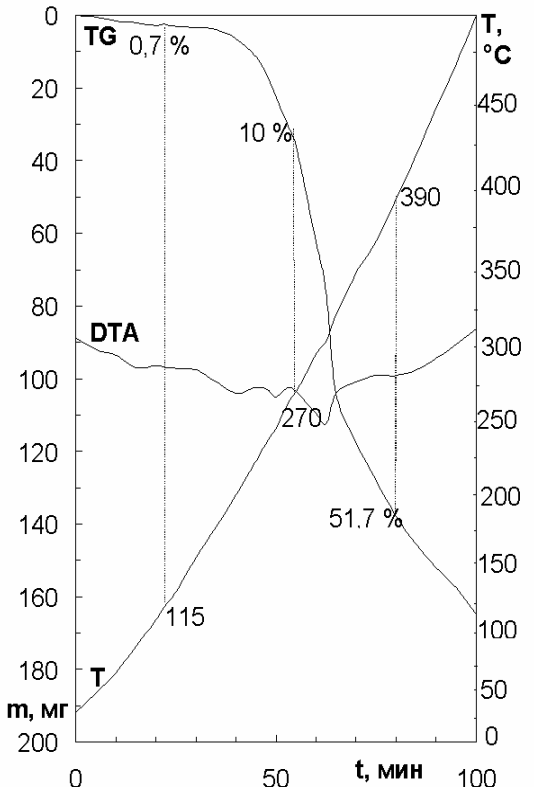


Рис.1. Термограммы ОЗП Агнитерм-М  
(а – исходный материал; б – 5 лет старения)



**а** **б**  
 Рис.2. Термограммы ОЗП Протерм Стил  
 (а – исходный материал; б – 1 год старения)



**а** **б**  
 Рис.3. Термограммы ОЗП Тикра Термостоп  
 (а – исходный материал; б – 5 лет старения)

Эффективную энергию активации  $E_A$  для каждой группы процессов определяли по методу Бройда [5], который обеспечивает получение результатов с точностью 5 %

$$\ln \ln(1/y) = -\frac{E_A R}{T} + const, \quad y = \frac{m_{T_i} - m_k}{m_0 - m_k}, \quad (1)$$

где  $m_0$ ,  $m_k$  и  $m_{T_i}$  – начальное, конечное и текущее изменение массы пробы.

На полученных термограммах (при различных скоростях нагрева) отмечали значения потери массы навески ( $\Delta m$ ) в процентах с точностью до 0,1 % с шагом 10 °С в каждом интервале температур, соответствующим выбранному типу процессов.

Затем вычисляли значение двойного логарифма  $\ln \left[ \ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right]$  для каждой температуры и строили график прямолинейной зависимости  $\ln \left[ \ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right]$  от  $1/T_d$ , где  $T_d$  – значение температуры при испытании в Кельвинах.

Далее с точностью до 0,1 вычисляли тангенс угла наклона ( $\varphi$ ) построенной прямой линии к оси ординат. Значение энергии активации  $E_A$ , кДж/моль, находили по формуле

$$E = \operatorname{tg} \varphi \cdot R, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль К).

Результаты вычисления кинетических параметров по методу Бройда для исследованных огнезащитных покрытий представлены в табл.3.

Анализ результатов проведенного термического анализа показал небольшие различия в механизмах физико-химических превращений ОЗП Протерм Стил и Тикра Термостоп, что связано, по-видимому, с небольшими различиями в химическом составе этих материалов. ОЗП Агнитерм-М начинает вспучиваться при более высокой температуре, что может быть связано с наличием в составе этого материала термостойких компонентов. Все исследованные ОЗП при 500 °С сохраняют коксовый слой, чем определяется высокая огнезащитная эффективность этих материалов.

Сравнительный анализ термических свойств исследованных ОЗП до и после старения (см. рис.1–3) показал, что ускоренное старение ОЗП Протерм Стил и Тикра Термостоп не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям в химической структуре, не изменяются существенно и физико-химические свойства этих материалов, тем самым не нарушаются огнезащитные функции и подтверждается высокое качество материалов. Из рис.1 видно, что в процессе старения ОЗП Агнитерм-М произошли некоторые структурные изменения в химическом составе материала, но они также не приводят к существенным изменениям огнезащитных характеристик (см. табл.2).

Проведенные исследования процессов вспучивания и изучение процессов старения ОЗП показали, что исследованные ОЗП (Агнитерм-М, Протерм Стил и Тикра Термостоп) обладают высокими физико-механическими и огнезащитными свойствами, которые будут сохраняться в течение 5 лет их эксплуатации. Параллельное применение двух методик исследования процессов старения ОЗП (определение физико-механических и огнезащитных характеристик и термический анализ) подтверждает результаты друг друга, что позволяет сделать вывод об их взаимозаменяемости. Однако

для сравнения свойств и определения конечного срока службы различных ОЗП необходимо проведение расширенных климатических исследований и эксплуатационной проверки предложенных технологий на большом количестве различных образцов ОЗП, использованных для огнезащиты металлических, деревянных и кабельных конструкций.

Определение устойчивости к старению ОЗП дает возможность существенно расширить область их применения, повысить качество конструктивных решений при использовании огнезащищенных конструкций, увеличить срок их службы до повторной обработки, поскольку с целью обеспечения безопасности в большинстве случаев устанавливается заниженный срок службы, а также исключить случаи снижения огнезащитных свойств при одновременном сохранении физико-механических и эстетических показателей.

### **Литература**

- [1] Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989.
- [2] Старение покрытий. Лакокрасочн. матер. и их применение. 1992. №2. с.50–54.
- [3] ГОСТ 9.401–91. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.
- [4] НПБ 12–2000. Огнезащитные средства для стальных конструкций. Общие требования. Методы определения огнезащитной эффективности.
- [5] Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermo gravimetric analysis data. J. of Polymer Science. 1969. Part A-2. V.7. pp.1761–1773.