

*В.А. Андронов, д.т.н., профессор, проректор, НУГЗУ,
Ю.М. Данченко, к.т.н., доцент, зав. кафедрой, ХНУСА,
О.М. Бухман, преподаватель, НУГЗУ*

ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СРОКОВ СЛУЖБЫ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Предложены обобщающие подходы для определения сроков службы и долговечности огнезащитных полимерных покрытий, которые могут быть основой для разработки единой оценки продолжительности сохранения полимерным покрытием огнезащитной эффективности.

Ключевые слова: огнезащитное полимерное покрытие, чрезвычайная ситуация, долговечность.

Постановка проблемы. Одной из составных частей общей системы мероприятий по предотвращению чрезвычайных ситуаций техногенного характера в технологических процессах, зданиях и сооружениях различного назначения, является огнезащита строительных конструкций. Огнезащитной обработке подвергаются все виды конструкций независимо от материала, из которого они изготовлены, (стальные, железобетонные, пластиковые, деревянные и др.), формы, условий и сроков эксплуатации. С целью предотвращения преждевременного обрушения или утраты несущей способности во время пожара (несущие железобетонные металлические и деревянные конструкции), возгорания или горения (деревянные материалы и горючие пластики) строительные конструкции обрабатываются различными огнезащитными покрытиями.

Как показала практика масштабного использования огнезащитных покрытий в Украине на протяжении последних 10 – 15 лет, покрытия на основе органических полимеров и плёнкообразователей – это, на сегодняшний день, одно из эффективных средств защиты строительных конструкций от пожаров и связанных с ними чрезвычайных ситуаций [1, 2].

Гарантийный срок службы огнезащитного покрытия в условиях эксплуатации напрямую связан со сроком эксплуатации самих зданий и сооружений. В связи с тем, что сроки эксплуатации строительных конструкций исчисляются десятками лет, возникает вопрос сохранения эффекта огнезащиты покрытий в процессе длительной эксплуатации. Важность и необходимость решения этого вопроса становится очевидной, если учесть, что эффект огнезащиты покрытия может быть утрачен со временем частично или полностью. В научной литературе нет подтверждений большинства указываемых в рекламных материалах

часто «завышенных» сроков службы огнезащитных покрытий [3-5].

Анализ последних исследований и публикаций. На сегодняшний день в Украине отсутствует нормативный документ по определению сроков службы огнезащитных покрытий для строительных конструкций. В 2008 году в рамках совещания представителей департамента пожарной безопасности МЧС Украины УкрНИИПБ и Государственного центра сертификации было решено адаптировать нормативные европейские документы по вопросу определения срока службы огнезащитных покрытий [2].

В Украине нашёл применение ГОСТ [6], в соответствии с которым гарантийный срок службы огнезащитного покрытия, нанесенного на конструкцию должен быть равен расчётному сроку эксплуатации оборудования (до капитального ремонта), но не менее 10 лет и должен подтверждаться методом ускоренных климатических испытаний по [7]. Однако, в редакции [6] речь идет об огнезащитных покрытиях интумисцентного типа, а [7] имеет отношение только к лакокрасочным системам. Этими стандартами не учитывается механизм огнезащитного действия и природа подложки, не говоря уже об учете всего спектра разнообразных условий эксплуатации огнезащитных покрытий.

Постановка задачи и ее решение. Несмотря на актуальность проблемы определения сроков службы или долговечности огнезащитных полимерных покрытий, исследований в данной области явно недостаточно. Представленные в литературе исследования часто не согласуются, направлены на изучение сроков службы конкретного материала в определенных условиях эксплуатации и не имеют общих подходов. Поэтому актуальной является задача создания обобщенного подхода для определения сроков службы полимерных огнезащитных покрытий. Для ее решения необходимо рассмотреть основные закономерности и процессы, протекающие в огнезащитном полимерном покрытии от момента его создания до момента утраты им основных эксплуатационных характеристик.

Механизм огнезащитного действия полимерного покрытия зависит, прежде всего, от компонентного состава и физико-химического взаимодействия между компонентами до и после воздействия высоких температур и пламени. Физико-химическими методами снижения горючести полимерных материалов при введении различных химических соединений (замедлителей горения или антипиренов) достигается целенаправленное изменение структуры полимерной матрицы, состава и соотношения компонентов, что приводит к изменению кинетики и механизма химических реакций термического разложения покрытий, воспламенения и горения горючих продуктов, к ингибированию этих реакций. Вследствие этого получают покрытия с различными механизмами огнезащитного действия

(трудногорючие, трудновоспламеняемые, самозатухающие, теплостойкие, интумисцентные или вспучивающиеся и др.).

Классификация физико-химических методов, представленных в литературе [8, 9], основана на механизме огнезащитной эффективности антипиренов в полимерном покрытии. Если за основу для классификации методов снижения горючести взять химическую природу антипиренов, то их можно разделить на 4 группы:

1. Галоген (хлор-, бром-) содержащие органические и неорганические соединения. Эффективны как ингибиторы горения в поверхностной и предпламенной зонах, кроме того, они выделяют негорючие продукты горения. Обычно разлагаются при сравнительно низких температурах с образованием галогенводородов (HCl, HBr) и/или галогенов (Cl₂, Br₂).

Органические соединения, содержащие хлор, широко применяются в качестве антипиренов в сочетании с соединениями переходных металлов, в первую очередь с оксидом сурьмы Sb₂O₃. Хлорсодержащие антипирены можно условно разделить на несколько групп:

- хлорированные линейные углеводороды – хлорпарафины;
- хлорированные циклоалифатические соединения, в первую очередь
 - производные гексахлорпентациклодиена;
 - хлорированные ароматические соединения;
 - хлорированные полимеры, представляющие собой трудногорючие и негорючие соединения и применяемые в качестве антипиренов-добавок для других полимеров.

Бромсодержащие антипирены представляют собой бромированные ароматические соединения и их производные, бромированные алкены и циклоалифатические соединения. Наиболее известными и широко применяемыми являются гексабромбензол и декабромдифенилоксид.

2. Фосфорсодержащие органические и неорганические соединения облегчают пиролитические реакции элиминирования водорода, воды, галогенводородов, являясь катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что способствует образованию углеродного каркаса. В большинстве случаев применяется фосфорная кислота, её эфиры и соли, меламинофосфат, полифосфат аммония и др. Фосфорсодержащие добавки при термическом воздействии превращаются в фосфорную кислоту, образующую сплошную стеклообразную плёнку полифосфорной кислоты на поверхности горящего полимера, которая действует как барьер, препятствующий передаче теплоты и кислорода.

Соединения этой группы, кроме фосфора часто содержат (в разных сочетаниях) галогены, азот, металлы, что иногда приводит к синергическому эффекту. В частности, интумисцентные свойства системы за-

висят от соотношения количества атомов углерода, азота и фосфора [10].

3. Азотсодержащие органические и неорганические соединения действуют по принципу поглощения тепла и образования негорючих газов в зоне огня. В качестве таких добавок используются органические и неорганические соли аммония, амиды, выделяющие в условиях высоких температур негорючие газы (CO_2 , N_2 , NH_3 и др.). Меламин, меламинцианурат, гуанидин, глицин, мочевины используют в качестве пенообразователей во вспучивающихся покрытиях [11, 12].

4. Металлсодержащие неорганические наполнители – оксиды, гидроксиды, карбонаты алюминия, цинка, сурьмы, кальция, магния, а также дисперсные минеральные наполнители – цеолит, каолин, пемза, гипс, перлит и др. При их введении снижается доля органической горючей части в покрытии, а при температурах 400 – 500 °С они разлагаются с выделением углекислого газа и паров воды, которые снижают температуру в зоне горения. Во вспучивающихся покрытиях применяют нейтрализованный термически вспучиваемый графит, карбонаты металлов и гидратированные неорганические соли металлов.

В большинстве случаев в огнезащитных полимерных покрытиях вышеуказанные соединения находятся в определённых соотношениях. Синергизм их совместного действия обеспечивает огнезащитную эффективность покрытия при повышенных температурах во время пожара или чрезвычайной ситуации. Однако, до возникновения вышеуказанных условий покрытие долгое время может контактировать с атмосферным воздухом или воздухом рабочей зоны помещений, влагой, солнечным излучением, подвергаться неустойчивому температурному воздействию, а также воздействию различных жидких и газообразных веществ, подвергаясь газовой, химической, электрохимической, биологической и биохимической коррозии. Под действием этих факторов может существенно измениться как качественный, так и количественный состав композиции и полностью утрачивается огнезащитное действие покрытия.

Поэтому одной из важнейших эксплуатационных характеристик, проверяемых особенно тщательно, и от которой, в случае пожара и связанной с ним чрезвычайной ситуации, будет зависеть жизнь людей - является срок службы покрытия в условиях эксплуатации.

Согласно [2] для установления срока службы огнезащитных полимерных покрытий на практике используются два независимых подхода: ускоренные климатические испытания по [7] и в условиях эксплуатации (натурные испытания), которые проводятся обычно в условиях, определённых самим производителем. В связи с трудоёмкостью и большими временными затратами проведения натурных испытаний, на практике чаще используются ускоренные испытания в климатических камерах, моделирующих температурно-влажностные условия, прибли-

женные к реальным условиям эксплуатации. На основе полученных экспериментальных данных определяют скорость уменьшения огнезащитных характеристик и прогнозируется время, по истечении которого покрытие считается недееспособным. Этот временной показатель называют сроком службы покрытия или долговечностью.

Долговечность покрытия характеризуется временем, в течение которого оно сохраняет эксплуатационные характеристики [13]. В случае огнезащитных полимерных покрытий это, прежде всего огнезащитная эффективность, обеспечивающая заявленный разработчиком предел огнестойкости защищаемой конструкции и характеризуется показателями пожарной опасности. Показатели пожарной опасности строительных материалов, в том числе и огнезащитных полимерных покрытий, определяются в соответствии с [14] и характеризуют поведение покрытия на поверхности конструкции при воздействии температуры и пламени. В настоящее время в Украине и России основным документом, регламентирующим номенклатуру показателей пожарной опасности веществ и материалов, является [15], распространяющийся и на полимерные композиционные материалы. Определяемые в соответствии с этими нормативами показатели используются в качестве критериев для определения сроков службы и долговечности покрытий.

В отличие от долговечности пластмасс, резин и других полимерных конструкционных материалов долговечность покрытия в большинстве случаев характеризуется не только изменением свойств и состояния полимерного (органического) слоя, но и состоянием подложки, которое обычно оценивают по степени развития коррозионного процесса на подложке или по изменению адгезионных характеристик покрытия [5,10].

Экспериментальные результаты позволяют выделить следующие основные процессы, приводящие к уменьшению сроков службы покрытий в процессе эксплуатации:

- химические процессы в покрытии, в том числе на поверхности наполнителей, являющиеся результатом диффузии внешних реагентов (кислорода, активных газов, воды, растворов кислот, щелочей и др.) и активизирующих факторов (солнечное излучение, температура и др.); примером таких процессов в огнезащитных покрытиях могут быть реакции гидролиза солей, образованных слабыми кислотами (фосфаты, карбонаты) и слабыми основаниями (соли аммония); растворение с последующим вымыванием растворимых в воде неорганических (сульфаты, фосфаты) и органических (амиды, амины, мочевины и др.) соединений; реакции окисления с участием кислых газов (CO_2 , SO_3 , NO_2 и др.), а также кислорода; реакции замещения и обмена в случае контакта с растворами солей, кислот, щелочей; под воздействием температуры могут протекать реакции термического

разложения неустойчивых органических соединений, например гуанидина ($t_{\text{дестр}} \approx 160^\circ\text{C}$), мочевины ($t_{\text{дестр}} \approx 130^\circ\text{C}$), хлорпарафинов ($t_{\text{дестр}} \approx 160^\circ\text{C}$) с образованием газообразных продуктов разложения аммиака, хлороводорода, углекислого газа, паров воды и др.

- фотохимические процессы, протекающие под воздействием тепла и солнечного излучения; имеют место в покрытиях, содержащих галогенсодержащие антипирены, которые разлагаются по радикальному механизму с образованием газообразных галогенводородов и галогенов;

- физико-химические процессы, приводящие к структурным изменениям в покрытии за счёт активации сегментальной подвижности макроцепей солнечным излучением и температурой;

- электрохимические процессы, протекающие в зоне адгезионного контакта (в случае металлической или железобетонной подложки);

- биохимические процессы (биохимкоррозия), являющаяся результатом биологического повреждения (грибами, бактериями или продуктами их жизнедеятельности) компонентов покрытия, чаще всего полимерного связующего и антипиренов.

Однако, в большинстве случаев к уменьшению огнезащитной эффективности покрытий приводит одновременное протекание нескольких видов процессов. Это в значительной степени осложняет задачу оценки долговечности огнезащитного полимерного покрытия.

Таким образом, можно утверждать, что долговечность и сроки службы огнезащитных полимерных покрытий в процессе эксплуатации будет определяться несколькими факторами:

- физико-химическими и биохимическими процессами в полимерной матрице с потерей технологических, прочностных и др. эксплуатационных характеристик;

- химическими, биохимическими фотохимическими и физико-химическими процессами с потерей огнезащитных характеристик;

- физико-химическими и электрохимическими процессами на границе покрытие-подложка с потерей адгезионных характеристик. Конечный срок службы покрытия будет определяться теми процессами, скорость и интенсивность которых будет преобладать.

Разработчики и производители отечественных покрытий при оценке долговечности покрытия пользуются существующими нормативными документами для ускоренных испытаний лакокрасочных покрытий [7] (в случае металлической подложки) и пропиточных составов [16] (в случае огнезащиты древесины). Как правило, они используются в сочетании с трудоёмкими и требуемыми длительного времени натурными испытаниями [17, 18] с последующим сравнительным анализом.

Алгоритм испытаний обычно основан на определении изменения огнезащитных и других характеристик во время экспозиции образцов в определённых условиях эксплуатации. При этом не учитывается интен-

сивность внешнего воздействия разрушающих покрытие факторов, а также механизмы разрушающего действия. Авторы [13] полагают, что определение предельных (недопустимых) значений эксплуатационных свойств вносит в расчётные методы прогнозирования долговечности наибольшую неопределённость и погрешность; для покрытий различного химического строения и назначения степень разрушения будет, естественно, различной и обычно определяется конкретными требованиями не столько к покрытию, а сколько к защищаемому объекту.

Для учёта всех факторов, влияющих на интенсивность разрушения покрытия необходимо методом укоренных испытаний установить реальное состояние вышедшего из строя покрытия, а также ввести допущение, что относительные скорости различных видов разрушений при ускоренных испытаниях и при испытаниях в натуральных условиях совпадают. Тогда зависимость длительности эксплуатации покрытия τ , зависящая сразу от нескольких факторов: температуры T , относительной влажности воздуха ω и дозы коротковолнового излучения ($\lambda < 400$ нм) H можно рассчитать по формуле:

$$\tau = \frac{\tau_0 \omega^{-\alpha}}{H} \cdot e^{U/T}$$

где τ_0 - «индуктивный период» эксплуатации покрытия, в течение которого изменение огнезащитных и др. свойств незначительно; α и U – константы для данного покрытия, зависящие от химической природы полимера и антипиренов, условий эксплуатации, природы подложки и др.

Выводы. Предложенные общие подходы для определения сроков службы и прогнозирования долговечности огнезащитных полимерных покрытий могут быть основой для разработки единой оценки продолжительности сохранения покрытием огнезащитной эффективности, что напрямую связано с предупреждением возникновения чрезвычайных ситуаций во время пожара. Впоследствии возможно создание нормативного документа, регламентирующего определение сроков службы покрытий в условиях эксплуатации, учитывающего все особенности процессов потери ими огнезащитной эффективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дрижд Л. Об особенностях конкуренции на рынке огнезащитных составов в Украине / Л. Дрижд // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – №6 (48). – С. 21–23.
2. Вахитова Л. Огнезащитные составы для металлоконструкций. Краткий обзор рынка / Л. Вахитова, К. Калафат // Будівництво

України. – 2005. – №4. – С. 25 – 30.

3. Вахитова Л.Н. Срок службы огнезащитных покрытий вспучивающегося типа / Л.Н. Вахитова, М.П. Лапушкин, К.В. Калафат // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – №2 (50). – С. 58 – 61.

4. Баженов С.В. Прогнозирование срока службы огнезащитных покрытий. Проблемы и пути их решения / С.В. Баженов // Пожарная безопасность. – 2005. – № 5. – С. 97 – 102.

5. Еремина Т.Ю. Снижение пожарной опасности строительных конструкций за счет применения эффективных огнезащитных средств: дисс. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук: 05.26.03 / Еремина Татьяна Юрьевна. – М., 2004. – 328с.

6. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля: ГОСТ Р 12.3.047-98. – [Дата введения 2000-01-01]. – М.: Госстандарт России, 1998. – 88с. – (Государственный стандарт Российской Федерации).

7. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов: ГОСТ 9.401-91. – [Дата введения 01.07.92]. – М.: Госстандарт Союза ССР, 1991. – 61с. – (Государственный стандарт Союза ССР).

8. Крашенинникова М.В. Тенденции и перспективы в разработке композиций вспучивающихся огнезащитных покрытий для повышения пределов огнестойкости строительных конструкций / М.В. Крашенинникова // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – №2. – С. 36 – 39.

9. Пахаренко В.А. Переработка полимерных композиционных материалов / В.А. Пахаренко, Р.А. Яковлева, А.В. Пахаренко. – К.: Издательская компания «Воля», 2006. – 552 с.

10. Ямщикова С.А. Повышение долговечности интумисцентных покрытий при эксплуатации конструкций в промышленной атмосфере / С.А. Ямщикова, В.В. Кравцов // Коррозия территории нефтегаз. – 2009. – С.14-17.

11. Ненахов С.А. Динамика вспенивания огнезащитных покрытий на основе органо - неорганических составов / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т.20, № 8. – С.17 -24.

12. Халтуринский Н.А. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий / Н.А. Халтуринский, В.Г. Крупкин // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т.20, № 10. – С.33 –36.

13. Верховланцев В.В. Методы прогнозирования долговечности покрытий / В.В. Верховланцев // Лакокрасочные материалы. – 1985. – №4. – С. 49-53.

14. Захист від пожежі. Пожежна безпека об'єктів будівництва: ДБН В. 1.1.7 – 2002. – [Чинний від 01.05.2003]. – К.: Держбуд

України, 2003. – 44с. – (Державні будівельні норми України).

15. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (ISO 4589 – 84): ГОСТ 12.1.044 – 89. – [Дата введения 1991-01-01]. – М.: Стандартиформ, 2006. – 100с. – (Межгосударственный стандарт).

16. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств: ГОСТ 16363 – 98. – [Дата введения 01.07.1999]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. – 11с. – (Межгосударственный стандарт).

17. Гайковая О.Н. Оценка долговечности огнезащитных покрытий для металлических конструкций, применяемых в условиях морского климата / О.Н. Гайковая // Будівництво та техногенна безпека. – 2007. – вип.22. – С. 14 – 19.

18. Кузнецова Т.А. Определение срока службы огнезащитных покрытий / Т.А. Кузнецова // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2007. – № 2 (16) – С.125 -128.
nuczu.edu.ua

В.А. Андронов, Ю.М. Данченко, О.М. Бухман

Подходы к определению сроков службы огнезащитных полимерных покрытий

Предложены обобщающие подходы для определения сроков службы и долговечности огнезащитных полимерных покрытий, которые могут быть основой для разработки единой оценки продолжительности сохранения полимерным покрытием огнезащитной эффективности.

Ключевые слова: огнезащитное полимерное покрытие, чрезвычайная ситуация, долговечность

V.A. Andronov, I.M. Danchenko, O.M. Bukhman

Approaches to determining the service life of flame retardant coatings

Summarizing approaches are offered for determination of terms of service and prognostication of longevity of fireproof polymeric coverages which can be basis for development of uniform estimation of duration of polymeric coverage preservation of it's fireproof efficiency.

Keywords: fireproof polymeric coverage, fire emergency, longevity.