

2.10.1. Пожарная безопасность (технические науки)

Научная статья

УДК 614.842.61

Противопожарные покрытия пониженной горючести на основе экологически полноценных лакокрасочных материалов

Андрей Сергеевич Дринберг¹

Татьяна Викторовна Данилова²

Николай Владимирович Елфимов³

Никита Анатольевич Арзаев⁴

Алёна Юрьевна Александрова⁵

^{1,2,4,5}Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

³Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Железногорск, Россия

Автор, ответственный за переписку: Елфимов Николай Владимирович,

Nikolayelfimov@mail.ru

Аннотация. В настоящей работе представлены результаты разработки экологически безопасных лакокрасочных покрытий со сниженной горючестью, в основе которых лежат пленкообразователи на базе винилированных алкидов, синтезируемых из возобновляемого растительного сырья. Полученные материалы характеризуются повышенными показателями твёрдости, адгезионной прочности и устойчивости к атмосферным воздействиям. В качестве антипиреновых компонентов рассмотрены неорганические добавки, свободные от галогенов и не образующие токсичных продуктов в ходе термоллиза. Сформулированы ключевые требования к рецептуре и характеристикам огнезащитных лакокрасочных материалов. Для оценки огнезащитной эффективности применена методика определения длины затухания пламени в соответствии с ГОСТ 21227-93. Проведены сравнительные испытания покрытий с гидроксидом алюминия, гидроксидом магния, боратом цинка и бинарными смесями на их основе. Выявлено, что длина затухания пламени монотонно убывает с ростом концентрации антипирена, минимальные значения достигаются в присутствии бората цинка и смеси $Al(OH)_3$ с боратом цинка благодаря синергетическому действию – последовательной дегидратации и образованию на поверхности покрытия термостойкой стеклообразной плёнки. Установлено, что оптимальная концентрация антипиренов в исследованных системах лежит в диапазоне 6-14 мас.%, что обеспечивает получение покрытий категории пониженной горючести с необходимым набором эксплуатационных характеристик для применения в строительстве и смежных отраслях промышленности.

Ключевые слова. Противопожарные покрытия не содержащие галогены, добавки-антипирены, винилированные алкиды, возобновляемые сырьевые компоненты, взаимопроникающая структура, дегидратация, длина затухания пламени

Для цитирования: Дринберг А.С., Данилова Т.В., Елфимов Н.В., Арзаев Н.А., Александрова А.Ю. Противопожарные покрытия пониженной горючести на основе экологически полноценных лакокрасочных материалов.

Original article

Coatings with reduced flammability based on environmentally sound coatings

Andrey S. Drinberg¹

Tatyana V. Danilova²

Nikolay V. Elfimov³

Nikita A. Arzaev⁴

Alena Y. Aleksandrova⁵

^{1,2,4,5}Saint Petersburg University of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Saint Petersburg, Russia

³Siberian Fire and Rescue Academy of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Zheleznogorsk, Russia

Corresponding author: Nikolay Vladimirovich Elfimov, Nikolayelfimov@mail.ru

Abstract. This paper presents the development of environmentally safe paint coatings with reduced flammability based on vinylated alkyd film formers derived from renewable plant raw materials. The obtained materials exhibit enhanced hardness, adhesion and weathering resistance. Inorganic halogen-free flame retardant additives that do not generate toxic decomposition products during thermal degradation were examined and key requirements for the composition and performance of fire-protective coatings were formulated. Flame retardant efficiency was assessed by the flame attenuation length method according to Russian Standard GOST 21227-93. Comparative tests were carried out for coatings containing aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, zinc borate and their binary mixtures. It was established that the flame attenuation length decreases monotonically with increasing flame retardant content; minimum values are achieved with zinc borate and $\text{Al}(\text{OH})_3$ /zinc borate mixtures owing to a synergistic mechanism – sequential dehydration combined with the formation of a protective glassy surface film. The optimal flame retardant loading in the studied systems was found to be in the range of 6-14 wt%, yielding coatings of reduced flammability category with a satisfactory set of service properties for construction and related industries.

Keywords. Halogen-free fire retardant coatings, flame retardant additives, vinyl alkyds, renewable raw materials, interpenetrating structure, dehydration, flame attenuation length

For citation: Drinberg A.S., Danilova T.V., Elfimov N.V. Arzaev N.A., Aleksandrova A.Yu. Coatings with reduced flammability based on environmentally sound coatings.

Введение

Пожарная опасность остаётся одним из наиболее значимых факторов техногенного риска в современном строительстве. Каждый год на территории страны регистрируются тысячи пожаров, следствием которых становятся человеческие жертвы, разрушение зданий, сооружений и объектов культурного наследия, а совокупный материальный ущерб исчисляется сотнями миллионов рублей. Несущие металлические конструкции при этом подвержены особому риску: несмотря на несгораемость самого металла, его механическая прочность снижается вдвое при нагреве уже до 600 °C (Рис.1).

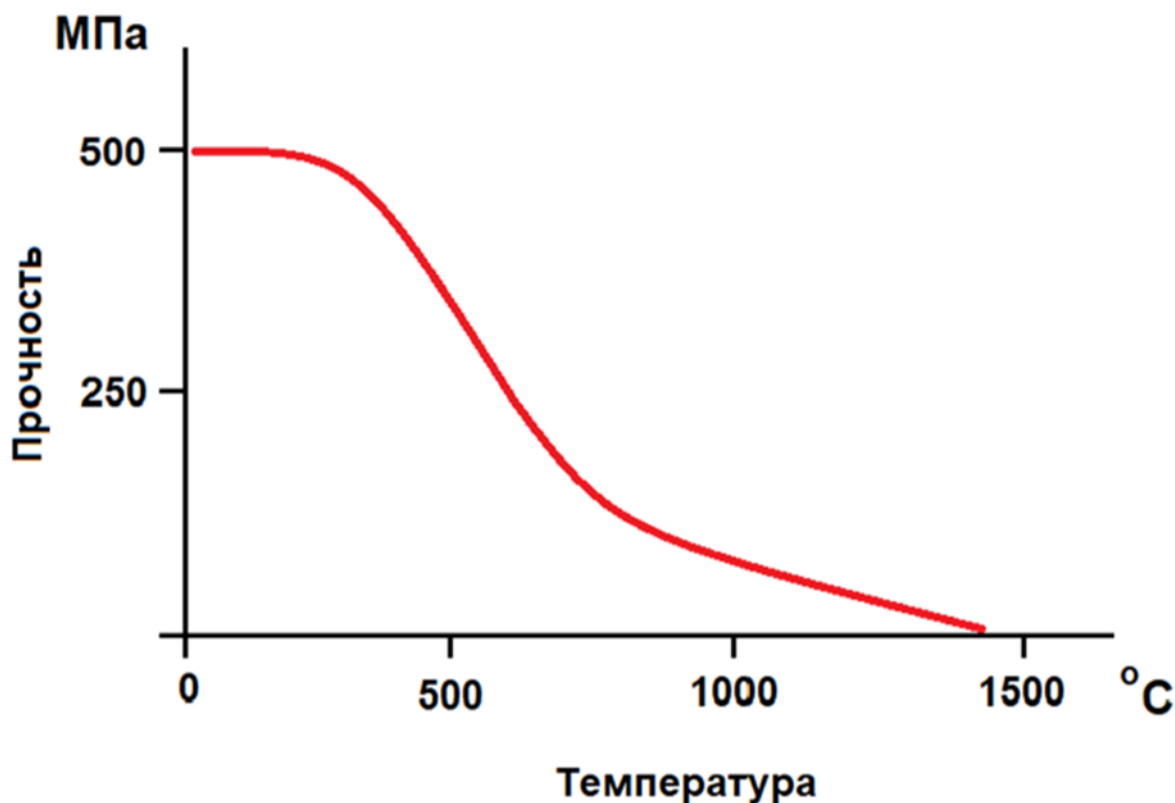


Рис.1. Зависимость прочности стали от температуры

Утрата несущей способности даже одного конструктивного элемента способна спровоцировать прогрессирующее разрушение всей конструкции. В этой связи системы пассивной противопожарной защиты – прежде всего огнезащитные покрытия – приобретают первостепенное значение как наиболее доступный и технологичный способ повышения предела огнестойкости несущих элементов зданий [1].

При этом к огнезащитным лакокрасочным материалам предъявляются двойные требования: они должны не только эффективно замедлять распространение пламени, но и при термодеструкции не выделять токсичных газообразных соединений. Это особенно актуально для покрытий интерьерных помещений – поверхностей, с которыми человек находится в постоянном контакте [2].

Добавки-антипирены

Введение неорганических антипиренов и их комбинаций представляет собой наиболее распространённый и технологически доступный путь снижения горючести покрытий для внутренних поверхностей. Вместе с тем значительная часть выпускаемых антипиреновых добавок содержит токсичные галогены (фтор, хлор, бром), выделяющиеся в виде кислот при горении [3]. Для интерьерных применений предпочтение следует отдавать бесгалогенным соединениям, механизм действия которых основан на выделении кристаллизационной воды

в процессе дегидратации. Эффективность подобных систем определяется двумя взаимосвязанными эффектами: поглощением тепла в ходе эндотермического разложения антипирена, что снижает температуру полимерной матрицы, и образованием паров воды, которые вытесняют кислород из зоны горения и создают инертную газовую среду [4]. Неорганические бесгалогенные антипирены отличаются экологической безопасностью, высокой огнезащитной активностью и низкой себестоимостью, что обуславливает их широкое применение в рецептурах противопожарных покрытий различного функционального назначения.

Винилированные алкиды

Алкидные олигомеры занимают лидирующее положение среди пленкообразователей отечественного производства: они синтезируются исключительно из возобновляемого растительного сырья – соевого, подсолнечного, рапсового масел и их производных. Тем не менее традиционные алкиды обладают рядом эксплуатационных недостатков: длительным временем отверждения, ограниченной атмосферостойкостью и невысокой твёрдостью плёнки. Введение винилтолуола на стадии синтеза позволяет получить принципиально новый класс материалов – винилированные алкиды (ВА) [5], совместимые как с алифатическими, так и с ароматическими растворителями, что существенно расширяет возможности их дальнейшей модификации [6,7]. Плёнкообразование ВА реализуется по двум параллельным механизмам: окислительной полимеризации по двойным связям и физического высыхания за счёт испарения растворителя. Взаимопроникающая структура, складывающаяся в результате одновременного протекания обоих процессов, обеспечивает ВА превосходство над пентафтальевыми аналогами по адгезии, скорости высыхания, твёрдости, блеску и стойкости к атмосферным воздействиям [8] (Рис.2).

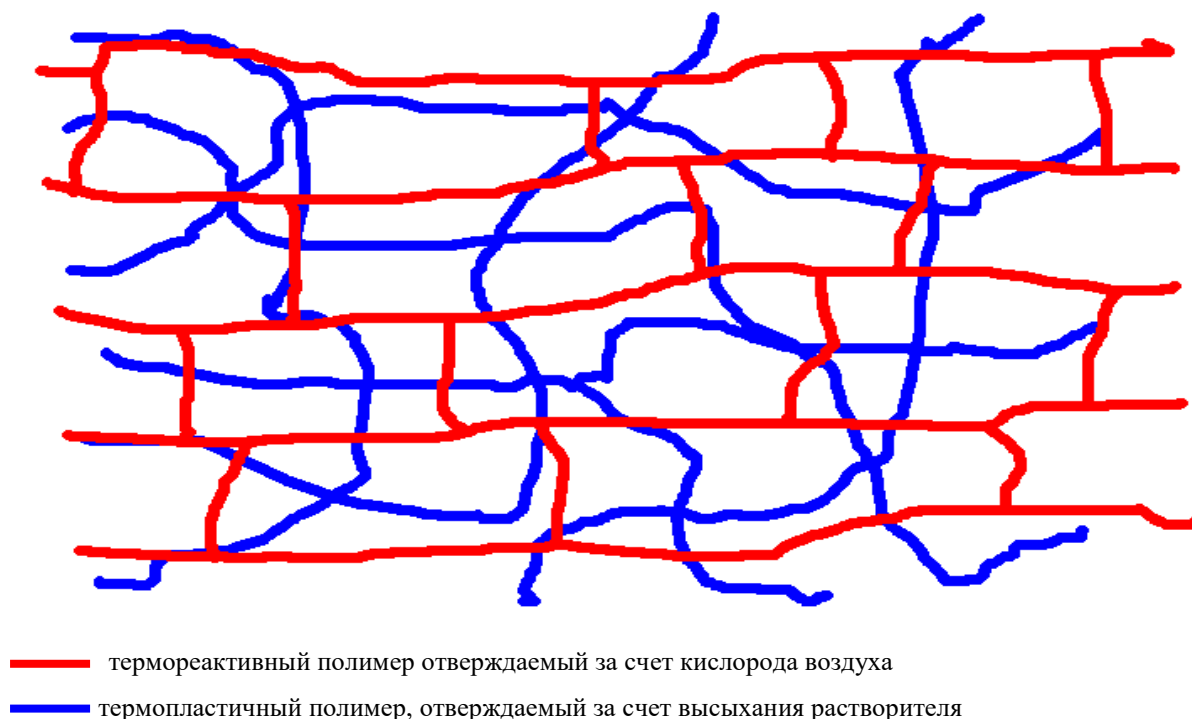


Рис.2. Полимерная взаимопроникающая структура ВА

Учитывая специфические требования к полимерным матрицам огнезащитных покрытий – прежде всего высокую термомеханическую стабильность и устойчивость к длительным физическим нагрузкам, – в качестве пленкообразующей основы обоснован выбор именно винилированных алкидов.

Исследование противопожарных свойств разработанных покрытий

В качестве антипиреновых модификаторов в настоящей работе были выбраны гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и борат цинка состава $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Все три соединения способны выделять кристаллизационную воду при нагревании (дегидратация). Основные технологические параметры применённых антипиренов приведены в Табл.1.

Лакокрасочные композиции готовили диспергированием компонентов на бисерной мельнице в соответствии со стандартными рецептурами для ВА [6].

Табл.1. Характеристика антипиренов

Наименование показателя	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Борат Zn
Внешний вид	Белый порошок		
Плотность, г/см ³	2,3	2,3	3,1
Температура начала работы (дегидратация), °С	190-230	330-450	320
Маслоемкость, г/100 г	80-150	50-60	30

Разработанные материалы наносили кистью на алюминиевую фольгу и отвердевали при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Толщина покрытий для испытаний на горючесть колебалась

от 35 до 45 мкм. Горючесть покрытий определяли стандартным методом по ГОСТ 21227-93, раздел 4.3 «Определение длины затухания пламени» [9]. На Рис.3 представлена зависимость длины затухания пламени от содержания различных антипиренов в композиции на основе ВА.

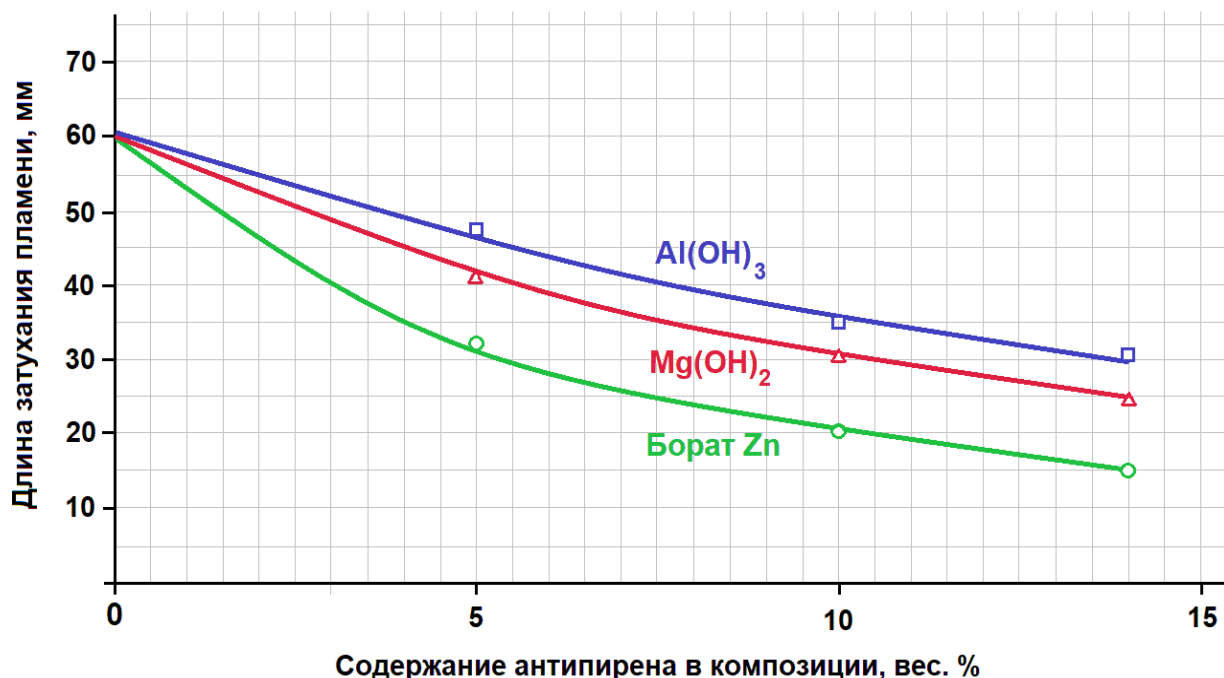


Рис.3. Зависимость длины затухания пламени от содержания антипирена в лакокрасочной композиции

Анализ данных, представленных на Рис.3, свидетельствует о том, что среди индивидуальных антипиренов наибольшую огнезащитную эффективность демонстрирует борат цинка. При его введении в количестве всего 5 мас.% длина затухания пламени составляет 32 мм, что примерно в два раза меньше по сравнению с покрытием без антипирена. Столь высокая активность бората цинка объясняется двойным механизмом действия: в диапазоне 250-300 °С он выделяет связанную воду и одновременно формирует на поверхности покрытия термостойкую стеклообразную барьерную плёнку, препятствующую доступу кислорода к горящему субстрату.

Промежуточные показатели огнезащитной эффективности продемонстрировал гидроксид магния, что объясняется особенностями его термохимии. Температурный интервал дегидратации $Mg(OH)_2$ составляет 330-450 °С, тогда как термическое разложение алкидного пленкообразователя начинается уже при ~230 °С. Следствием этого несоответствия является частичное выгорание полимерной матрицы прежде, чем антипирен успевает вступить в работу.

Наименьшую эффективность среди трёх исследованных антипиренов показал гидроксид алюминия: при концентрации 5 мас.% длина затухания пламени составила 48 мм, при 10 мас.% – 35 мм, при 14 мас.% – 30 мм. Это обусловлено тем, что температура

дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$ (190-230 °C) совпадает с началом разложения пленкообразователя, поэтому значительная часть выделяемой воды испаряется ещё до формирования эффективного защитного слоя.

С практической и экономической точки зрения перспективными являются бинарные смеси антипиренов, поскольку борат цинка существенно дороже гидроксидов алюминия и магния. В настоящей работе смеси готовились в соотношении компонентов 1:1 по массе, результаты испытаний представлены на Рис.4.

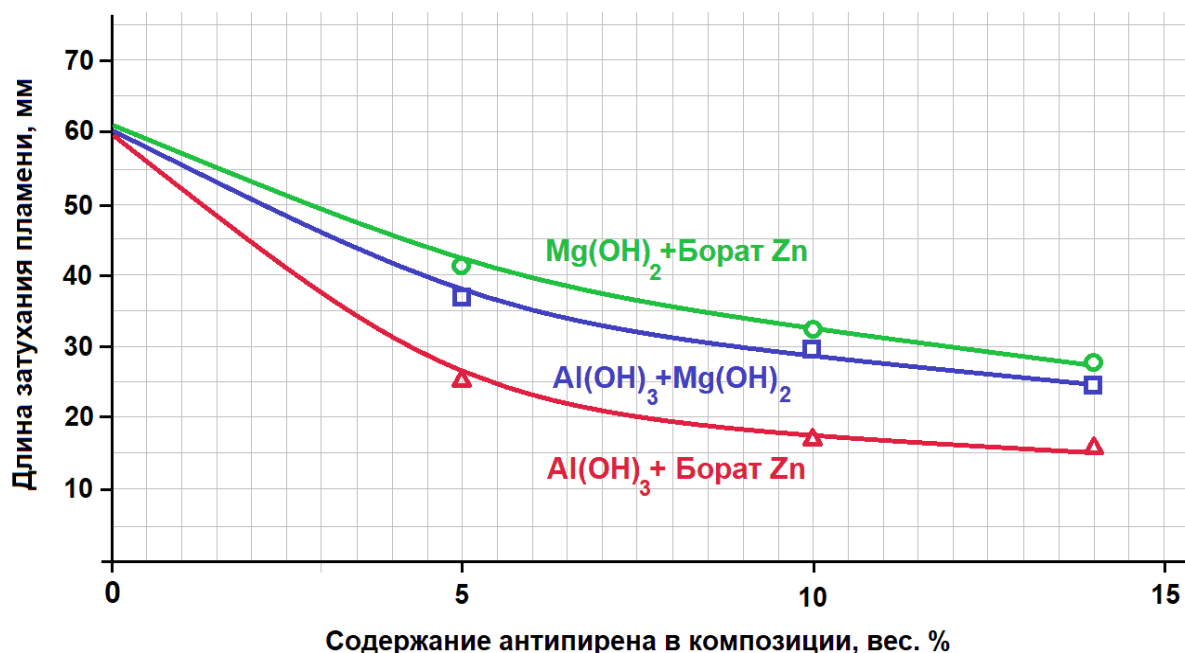


Рис.4. Зависимость длины затухания пламени от содержания смесевых антипиренов в лакокрасочной композиции

В ряду бинарных смесевых систем наилучшие результаты продемонстрировала комбинация гидроксида алюминия с боратом цинка. По всей видимости, это обусловлено взаимодополняющим характером температурных диапазонов работы обоих компонентов: $\text{Al}(\text{OH})_3$ начинает выделять воду при 190-230 °C, тогда как борат цинка вступает в действие при 250-300 °C, дополнительно формируя стеклообразный поверхностный барьер. Благодаря такой эстафетной схеме подавления горения пламя ингибируется непрерывно в широком температурном интервале от 190 до 300 °C, а образующаяся стеклообразная плёнка дополнительно изолирует полимер от кислорода.

Выводы

1. Систематически изучено влияние природы антипирена и типа пленкообразователя на горючесть защитных покрытий. Установлена обратно пропорциональная зависимость длины затухания пламени от концентрации антипиреновой добавки; наилучшие результаты

достигаются для покрытий с боратом цинка.

2. Показана целесообразность применения бинарных смесей антипиренов – в частности, системы гидроксид алюминия / борат цинка, обеспечивающей непрерывное ингибирование горения в расширенном диапазоне температур за счёт синергетического взаимодействия компонентов.

3. Обоснован выбор модифицированных пленкообразующих систем на основе винилированных алкидов как наиболее предпочтительного типа полимерной матрицы для противопожарных покрытий, обеспечивающего высокие адгезионные и механические характеристики.

4. Определён оптимальный диапазон содержания антипирена в рецептурах огнезащитных покрытий – 6-14 мас.%, – при котором достигается требуемый уровень пожарной безопасности в сочетании с удовлетворительными технологическими свойствами.

Список источников

1. Павлович А.В., Дринберг А.С., Машляковский Л.Н. Огнезащитные вспучивающиеся лакокрасочные покрытия. М.: ЛКМ-пресс, 2018. - 488 с.

2. А.В. Павлович, А.С. Дринберг, С.Б. Врублевский, Д.В. Савельев. Современные методы и стандарты испытания на огнестойкость синтетических и природных полимеров и композитов. ООО «Пэйнт-Медиа», Москва, 2023.-140 с.

3. Г.Н. Невзоров, И. Н. Тарасова, А.С. Дринберг, Л.Н. Машляковский, Г.Р. Недведский, Е.В. Хомко, Л.М. Иванов, Е.А. Сизов, Э.И. Васильева. Разработка покрытий пониженной горючести на основе винилированных алкидных олигомеров для судостроительной промышленности. ЛКМ, № 7-8, 2019, С.-36-50.

4. Патент РФ № 2480483, «Способ получения алкидной смолы».

5. Дринберг А.С. Винилированные алкидные олигомеры. - М.: ЛКМ-пресс, 2014. - 152 с.

6. А.С. Дринберг. Новый тип алкидных олигомеров. Энциклопедия инженера-химика, № 7. 2013. - С.28-31.

7. Дринберг А.С. Новое связующее для лакокрасочной промышленности. Химическая промышленность, № 1, 2013.- С.18-21.

8. А.С Дринберг, Т.В Калинская, И.А Уденко. Технология судовых покрытий. ООО «ЛКМ-пресс», Москва. 2016. - 672 с.

9. Mohd Sabee M.M.S., Itam Z., Beddu S. et al. Flame Retardant Coatings: Additives, Binders, and Fillers // Polymers. — 2022. — Vol. 14, № 14. — P. 2911. DOI: 10.3390/polym14142911.

10. Yasir M., Ahmad F., Megat-Yusoff P.S.M., Ullah S. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review // *Surface Engineering*. — 2020. — Vol. 36, № 4. — P. 334–363. DOI: 10.1080/02670844.2019.1636536.

11. Weil E.D. Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings — A State-of-the-Art Review // *Journal of Fire Sciences*. — 2011. — Vol. 29, № 3. — P. 259–296. DOI: 10.1177/0734904110395469.

References

1. Pavlovich A.V., Drinberg A.S., Mashlyakovsky L.N. Fire-protective intumescent paint and varnish coatings. Moscow: LKM-Press, 2018.

2. A.V. Pavlovich, A.S. Drinberg, S.B. Vrublevsky, D.V. Saveliev. Modern methods and standards for fire resistance testing of synthetic and natural polymers and composites. Paint-Media LLC, Moscow, 2023.

3. G.N. Nevzorov, I.N. Tarasova, A.S. Drinberg, L.N. Mashlyakovsky, G.R. Nedvedsky, E.V. Khomko, L.M. Ivanov, E.A. Sizov, E.I. Vasilieva. Development of low-flammability coatings based on vinylated alkyd oligomers for the shipbuilding industry. *Paint and Coatings (LKM)*, no. 7–8, 2019, pp. 36–50.

4. RF Patent No. 2480483, “Method for producing an alkyd resin”.

5. Drinberg A.S. Vinylated alkyd oligomers. Moscow: LKM-Press, 2014.

6. A.S. Drinberg. A new type of alkyd oligomers. *Encyclopedia of the Chemical Engineer*, no. 7, 2013, pp. 28–31.

7. Drinberg A.S. A new binder for the paint and varnish industry. *Chemical Industry*, no. 1, 2013, pp. 18–21.

8. A.S. Drinberg, T.V. Kalinskaya, I.A. Udenko. Technology of marine coatings. LKM-Press LLC, Moscow, 2016.

9. Mohd Sabee M.M.S., Itam Z., Beddu S. et al. Flame Retardant Coatings: Additives, Binders, and Fillers // *Polymers*. — 2022. — Vol. 14, № 14. — P. 2911. DOI: 10.3390/polym14142911.

10. Yasir M., Ahmad F., Megat-Yusoff P.S.M., Ullah S. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review // *Surface Engineering*. — 2020. — Vol. 36, № 4. — P. 334–363. DOI: 10.1080/02670844.2019.1636536.

11. Weil E.D. Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings — A State-of-the-Art Review // *Journal of Fire Sciences*. — 2011. — Vol. 29, № 3. — P. 259–296. DOI: 10.1177/0734904110395469.

Информация об авторах

А.С. Дринберг - доктор технических наук, профессор

Т.В. Данилова - кандидат педагогических наук

Н.В. Елфимов - кандидат технических наук

Information about the author

A.S.Drinberg - Dr. Sci. of Engineering Sciences, Professor,

T.V. Danilova Ph.D of Pedagogical Sciences

N.V. Elfimov - Ph.D. of Engineering Sciences

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.