

Разработка полимерного теплоизоляционного огнестойкого покрытия, наполненного техногенным отходом

А.А. Хабибулина, М.Е. Ильина

*Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир*

Аннотация: Представлены результаты разработки полимерного покрытия с высокими теплоизоляционными и огнестойкими характеристиками, содержащего отходы гальванического производства. Данное покрытие разработано для теплоизоляции и огнезащиты бетонных и металлических поверхностей различных строительных конструкций и промышленного оборудования. Покрытие разработано на основе силикоанового каучука, катализатора К-18, полых углеродных микросфер и техногенного отхода – гальванического шлама, используемого в качестве антипиреновой добавки. Использование полых углеродных микросфер обеспечивает повышение прочностных и теплоизоляционных свойств покрытия. Использование гальванического шлама в количестве 5-15 мас.ч. позволяет получить эффект самозатухания теплоизоляционного покрытия, сокращение время горения без ухудшения эксплуатационных свойств – прочности, адгезии, при этом решается и другая важная задача – безопасная утилизация гальванического шлама. Исследования показали, что применение данной композиции позволяет получить сравнительно недорогое, но достаточно эффективное полимерное покрытие с хорошими теплоизоляционными, огнестойкими и физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: полимерное покрытие, силикоановый каучук, полые углеродные микросферы, гальванический шлам, коэффициент теплопроводности, прочность, эффект самозатухания, безопасная утилизация.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности [1-3]. В первую очередь это объясняется широкими возможностями по получению высоких значений эксплуатационных свойств за счет подбора связующих и наполнителей [4-6].

Большой интерес представляет использование полимерных композиционных материалов в качестве теплоизоляционных покрытий для бетонных и металлических поверхностей строительных конструкций и промышленного оборудования. Их применение обеспечивает высокие теплоизоляционные свойства, хорошую защиту от коррозии, прочную

адгезию к поверхности, невысокое водопоглощение, легкость нанесения покрытия и хороший эстетичный внешний вид [7]. В то же время, существенным недостатком полимерных покрытий является их горючесть. Для снижения горючести полимерных покрытий и усиления эффекта самозатухания, в случае их возгорания, в их состав вводят антипиреновые добавки, в роли которых могут выступать различные органические и неорганические соединения (трехокись сурьмы, аммонийные соли серной и фосфорной кислоты, бром-, хлор- и фосфорорганические соединения, гидроксиды и оксиды металлов и т.д.) [8-10]. Применение антипиренов значительно затрудняет воспламенение полимерных покрытий, снижает скорость распространения огня, способствует самозатуханию [11-13]. Основным недостатком используемых в настоящее время антипиренов является их высокая стоимость. В данной работе рассматривается возможность использования в качестве антипиреновой добавки для полимерного теплоизоляционного покрытия отхода машиностроительного производства – гальванического шлама.

Использование гальванического шлама в качестве антипиреновой добавки позволит удешевить теплоизоляционное покрытие и одновременно безопасно утилизировать техногенный отход.

Цель работы – исследование огнезащитных и физико-механических свойств полимерного теплоизоляционного покрытия, разработанного на основе силиконового каучука, катализатора К-18, полых углеродных микросфер и антипиреновой добавки – гальванического шлама.

Материалы и методы исследования

В качестве силиконового каучука в работе использовался низкомолекулярный фенилметилсиликоновый каучук СКТНФ марки А (ТУ 38.103129-77). Для отверждения силиконового каучука использовался катализатор К-18 (ТУ 6-02-805-78), представляющий собой

раствор диэтилдикаприлата олова в этилсиликате-32. Для улучшения теплоизоляционных свойств разрабатываемого полимерного покрытия использовались полые углеродные микросферы (ПУМ), полученные путем пиролиза фенолформальдегидных полых микросфер в среде аргона при температуре 1200°C в течение 4 часов. Полученные микросферы имели размер от 20 до 100 мкм.

В качестве антипиреновой добавки в данной работе использовался гальванический шлам, образующийся при реагентной очистке сточных вод гальванического производства одного из машиностроительных предприятий г. Владимира известковым молоком. В зависимости от состава и способа его обезвреживания, гальванический шлам относится ко 2-3 классу опасности и является техногенным отходом [14, 15]. С целью сокращения объемов гальванического шлама и вовлечение его в повторное использование в качестве вторичного сырья, в настоящее время разрабатываются технологии по его использованию в качестве полезной целевой добавки в различные строительные материалы [16-18], в том числе и в полимерные теплоизоляционные покрытия [19].

В состав гальванического шлама входили гидроксиды металлов: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оксиды CaO и SiO_2 . Гальванический шлам был проанализирован на спектрорентгенофлуорометре «Спектроскан МАКС - G». Элементный состав гальванического шлама представлен в таблице 1.

Таблица № 1

Элементный состав гальванического шлама

Элемент в составе оксида или гидроксида	Количество, %
---	---------------

Zn	10,96
Cu	1,68
Ca	32,84
Ni	1,35
Co	0,01
Fe	6,84
Mn	0,22
Cr	4,91
Si, O, H	остальное

Гальванический шлам перед использованием просушивался при $T=130^{\circ}\text{C}$ и подвергался тонкому помолу на шаровой мельнице. Полученный тонкодисперсный порошок имел степень перетирания не более 40 мкм (по ГОСТ 6589-74).

Физико-механические характеристики разработанного покрытия определяли по стандартным методикам. Коэффициент теплопроводности определяли по ГОСТ 23630-79 на приборе ИТ- λ -400. Определение предела прочности при сжатии проводили по ГОСТ 8462-85. Адгезионную прочность полимерного покрытия определялась с помощью адгезиметра ПСО-МГ4 методом отрыва стального цилиндра диаметром 20 мм, наклеенного высокопрочным клеем на композицию, нанесенную на стеклянную подложку.

Результаты и их обсуждение

Анализ элементного состава гальванического шлама показал, что наибольшее содержание в нем имеют гидроксиды цинка, железа, хрома и кальция. В случае резкого воздействия больших температур (например, при пожаре) гидроксиды металлов, содержащиеся в гальваническом шламе, разлагаются на оксиды металлов и водяные пары, при этом реакция разложения является эндотермической, что приводит к охлаждению полимерной структуры покрытия до температуры ниже точки воспламенения. Образовавшиеся водяные пары способствуют разбавлению

горючих газов, выделяющихся при горении полимера, ослаблению действия кислорода и уменьшению скорости горения. Образовавшийся оксид кальция, в виде инертного тонкодисперсного порошка создает теплоизолирующий слой, способствующий прекращению горения воспламененных участков полимерного покрытия.

Использование полых углеродных микросфер в рецептуре разрабатываемого теплоизоляционного покрытия обеспечивает повышение прочностных свойств покрытия вследствие того, что углеродные микросферы имеют более шероховатую поверхность, чем, например, стеклянные или керамические микросферы, а это способствует увеличению межмолекулярных сил сцепления между поверхностью углеродных микросфер и силоксановым каучуком. Кроме того, полые углеродные микросферы обладают низким коэффициентом теплопроводности, поэтому их использование позволяет получить покрытие с более высокими теплоизоляционными свойствами.

При содержании гальванического шлама в композиции более 15 мас.ч. наблюдается ухудшение адгезионных свойств покрытия, увеличение вязкости композиции и вероятность увеличения технологического брака. При введении гальванического шлама менее 5 мас.ч. снижается эффект самозатухания теплоизоляционного покрытия, утилизируется меньшее количество шлама.

Добавление в композицию меньше 20 мас.ч. полых углеродных микросфер не дает значительного эффекта повышения прочностных и теплоизоляционных свойств покрытия, увеличение их содержания свыше 60 мас.ч. в композиции приводит к нарастанию вязкости композиции, возможности получения технологического брака, ухудшению адгезии покрытия к обрабатываемой поверхности, вследствие уменьшения содержания полимерного связующего.

В нашем исследовании, образцы теплоизоляционных покрытий готовились по следующей технологии: в силиконовый каучук вводили поочередно полые углеродные микросферы (ПУМ), гальванический шлак (ГШ) и катализатор К-18, согласно разработанным рецептурам. Композиции тщательно перемешивали и наносили на подложку. Время сушки составляло 24 часа при температуре 25°C.

Составы композиций для получения образцов теплоизоляционного покрытия и их физико-механические характеристики представлены в таблице 2.

Таблица № 2

Составы композиций и их физико-механические характеристики

Составы композиций, мас. ч.				Физико-механические характеристики покрытия			
СКТ	К-18	ПУМ	ГШ	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	Теплопроводность, Вт/м·°С	Время горения после прекращения воздействия пламени, с	Адгезионная прочность, кг/см ²
НФ							
50	2,0	60	5	18	0,10	10	6
20	1,8	40	15	16	0,12	6	5
80	2,2	20	10	12	0,13	8	3

Для оценки физико-механических свойств разработанного теплоизоляционного покрытия нами была проведена сравнительная характеристика с известным теплоизоляционным покрытием, содержащим силиконовый каучук СКТНФ, полые стеклянные микросферы, катализатор К-18 и антипиреновую добавку нитрид бора [20].

Сравнительная характеристика физико-механических свойств известного теплоизоляционного покрытия и разработанного на основе композиции, содержащей 20-80 мас. ч. силиконового каучука, 20-60 мас. ч.

полых углеродных микросфер, 1,8-2,2 мас. ч. катализатора К-18 и 5-15 мас.ч. антипиреновой добавки гальванического шлама представлена в таблице 3.

Таблица № 3

Сравнительная характеристика известного и разработанного
теплоизоляционного покрытия

Наименование показателя	Значение	
	Известного	Разработанного
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	11	12-18
Коэффициент теплопроводности, Вт/м ⁰ С	0,15	0,10 - 0,13
Время горения после прекращения воздействия пламени, с	-	6-10
Адгезионная прочность, кг/см ²	2	3-6

Из таблицы видно, что у разработанного теплоизоляционного покрытия физико-механические характеристики выше, чем у известного теплоизоляционного покрытия. Таким образом, разработанное покрытие обладает высокими теплоизоляционными и прочностными показателями, низким временем горения за счет эффекта самозатухания, при этом решается задача безопасной утилизации гальванического шлама.

Литература

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 5-1. С. 245-256.

2. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 405-419.



3. Мишнёв М.В., Асташкин В.М., Маликов Д.А., Королев А.С., Зырянов Ф.А. Основные принципы технологии изготовления и возведения дымовых труб из полимерных композиционных материалов способом вертикальной намотки с подращиванием // Инженерный вестник Дона, 2013, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1837

4. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Утилизация керамических и полимерных отходов в производстве облицовочных композиционных материалов // Экология и промышленность России. 2019. №7. С. 36-41.

5. Лазоренко Г.И., Каспржицкий А.С., Ольховатов Д.В., Кухарский А.В. Полимер-матричные нанокompозиты, содержащие минеральные наночастицы: синтез, свойства, применение // Инженерный вестник Дона, 2018, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5345.

6. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Инженерный вестник Дона, 2014, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.

7. Берлин А.А. Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.

8. Ломакин С.М., Зайков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Замедлители горения для полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 7. С. 71-86.

9. Строганов И.В., Хайруллин Р.З., Тучкова О.А., Хайруллина Л.И. Полимерные композиции на основе эпоксидных полимеров с пониженной горючестью // Вестник Технологического университета. 2019. № 7. С. 87-89.

10. Булгаков Б.И., Попова М.Н., Ушков В.А., Соловьева Е.В. Модифицирование ПВХ фосфорсодержащим олигоэфирметакрилатом // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. № 7 (164). С. 12-16.

11. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Самозатухающие термоэластопласты // Пластические массы. 2013. № 2. С. 5-7.
 12. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. -M., Dubois Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009. Vol. 63(3). pp. 100-125.
 13. Liang S., Matthias Neisius N., Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings // Progress in Organic Coatings. 2013. Vol. 76(11). pp. 1642-1665.
 14. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №12. С. 52-55.
 15. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г. Свойства шламов гальванических производств // Экология и промышленность России. 2005. № 3. С. 38-39.
 16. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 44-47.
 17. Воробьева А.А., Шахова В.Н., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П., Чухланов В.Ю. Получение облицовочной керамики с эффектом остекловывания на основе малопластичной глины и техногенного отхода Владимирской области // Стекло и керамика. 2018. № 2. С.13-17.
-

18. Генцер И.В. Влияние гальванических осадков на свойства бетонных смесей и бетонов // Изв. вузов. Строительство и архитектура. 1996. №7. С. 67-70.
19. Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Селиванова Н.В., Михайлов В.А., Савельев О.В. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т.15. № 3(6). С.1956-1960.
20. Способ получения огнестойкого покрытия // Патент России №2039070. 1995. Бюл. № 4. / Елифановский И.С., Дмитриенко Ю.И., Полежаев Ю.В., Медведев Ю.В., Михатулий Д.С.

References

1. Kolosova A.S., Sokol'skaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2018. № 5-1. pp. 245-256.
 2. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Petrova G.N., Mekalina I.V. Aviacionnye materialy i tekhnologii. 2017. № S. pp. 405-419.
 3. Mishnyov M.V., Astashkin V.M., Malikov D.A., Korolev A.S., Zyryanov F.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1837.
 4. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. №7. pp. 36-41.
 5. Lazorenko G.I., Kasprzhickij A.S., Ol'hovatov D.V., Kuharskij A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5345.
 6. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.
-

7. Berlin A.A., Vol'fson S.A., Oshmyan V.G., Enikolopov N.S. Principy sozdaniya kompozicionnyh polimernyh materialov [Principles of creating composite polymer materials]. M.: Himiya, 1990. 240 p.
 8. Lomakin S.M., Zaikov G.E., Mikitaev A.K., Kochnev A.M., Stoyanov O.V., Shkodich V.F., Naumov S.V. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. T. 15. № 7. P. 71-86.
 9. Stroganov I.V., Hajrullin R.Z., Tuchkova O.A., Hajrullina L.I. Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. 2019. № 7. P. 87-89.
 10. Bulgakov B.I., Popova M.N., Ushkov V.A., Solov'eva E.V. Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2015. № 7 (164). P. 12-16.
 11. Petrova G.N., Perfilova D.N., Rumyanceva T.V., Bejder E.Ya. Plasticheskie massy. 2013. № 2. P. 5-7.
 12. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. -M., Dubois Ph. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009. Vol. 63(3). pp. 100-125.
 13. Liang S., Matthias Neisius N., Gaan S. Progress in Organic Coatings. 2013. Vol. 76(11). pp. 1642-1665.
 14. Chuhlanov V.Yu., Usacheva Yu.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A. Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2012. №12. pp. 52-55.
 15. Plakunova E.V., Tatarinceva E.A., Panova L.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2005. № 3. P. 38-39.
 16. Suharnikova M.A., Pikalov E.S. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2015. № 10. pp. 44-47.
 17. Vorob'eva A.A., Shahova V.N., Pikalov E.S., Selivanov O.G., Sysoev E.P., Chuhlanov V.Yu. Steklo i keramika. 2018. № 2. pp.13-17.
 18. Gencer I.V. Izv. vuzov. Stroitel'stvo i arhitektura. 1996. №7. pp. 67-70.
-



19. Selivanov O.G., Chuhlanov V.Yu., Selivanova N.V., Mihajlov V.A., Savel'ev O.V. Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2013. Vol.15. № 3(6). pp.1956-1960.

20. Sposob polucheniya ognestojkogo pokrytiya [Method for obtaining a fire-resistant coating] // Patent Rossii [Russian patent] №2039070. 1995. Byul. № 4. / Epifanovskij I.S., Dimitrienko Yu.I., Polezhaev Yu.V., Medvedev Yu.V., Mihatulij D.S.