

V.V. Kovalyshyn, Candidate of Science (Engineering), O.V. Hrushovinchuk, V.I. Lushch, Candidate of Science (Engineering), (Lviv State University of Life Safety)

DEPENDENCE OF AIR-MECHANICAL FOAM MULTIPLICITY FROM THE FOAM CELL SIZE

The article deals with the principle of a foam bubble formation on the foam generator grid. The experimental dependence of the foam multiplicity from the size of the grid cell foam generator. The conditions of the foam solution film "breakdown" out of the grid cells are shown. The minimum and maximum speed at which the foam does not appear are established. The methodology of the foam multiplicity definition is proposed.

Key words: mesh, foam generator, foam multiplicity

УДК 667.637.4: 666.3.135

В.В. Артеменко (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД ТА АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНІВ

Проведено аналіз досліджень та публікацій вогнестійких захисних покриттів з наперед прогнозованими властивостями. Розроблені вихідні склади для захисних покриттів із умов одержання при високих температурах максимального вмісту температуростійких силікатів алюмінію і цирконію. Введення до складу покриття 1-3 мас. % TiO_2 сприяє синтезу вищенаведених фаз та знижує температуру їх утворення на 50-60 град.

Ключові слова: вогнестійкість, температура, вогнезахисні покриття, фазоутворення, аналіз, композиція, захисний шар

Вступ. Аналіз останніх досліджень та публікацій свідчить, що розширення температурного інтервалу експлуатації металевих та бетонних конструкцій зумовлює необхідність розробки нових видів вогнестійких захисних покриттів з наперед заданими властивостями у широкому діапазоні температур [1]. Композиційні захисні покриття на основі поліорганосилоксанів, оксидних та силікатних наповнювачів мають низьку захисну функцію, внаслідок недостатньої адгезійної міцності у температурному інтервалі термоокисної деструкції зв'язки внаслідок високої пористості [2].

Постановка проблеми. Для підвищення захисного ефекту до складу покриттів необхідно вводити добавки, які інтенсифікують процеси взаємодії між компонентами покриття з утворенням у процесі нагрівання нових температуростійких силікатних фаз, підвищують міцність силіційкисневого каркасу шляхом введення волокнистих силікатів (волокон) які формують перехідну зону на межі контакту «покриття-підкладка» [3-5].

Утворення первинної композиційної структури полягає в ініційованому механохімічному прищеплюванні поліалюмосилоксанів до мінерального наповнювача із підвищенням фізико-механічних параметрів та теплостійкості.

Вихідні склади для захисних покриттів вибирали із умов одержання при високих температурах максимального вмісту температуростійких силікатів алюмінію і цирконію. Склади вихідних композицій наведено у табл. 1.

Суміщення оксидних та силікатних наповнювачів із поліорганосилоксанами найбільш повно відбувається при механохімічному диспергуванні у кульових млинах і характеризується

ся процесами фізичної адсорбції, руйнування кристалічної ґратки оксидів і прищепленням полімеру до поверхні наповнювача.

Таблиця 1.

Склади вихідних композицій для захисних покриттів на основі наповненого поліалюмосилоксану (КО-978)

№ з/п	Вміст КО-978 мас. %	Вміст наповнювачів, мас. %				
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Каолін	Каолінове волокно	TiO ₂
1	35	30	31,5	-	3,5	-
2	30	35	16,5	15	3,5	-
3	25	30	29,5	10	3,5	2

Вплив терміну диспергування на фізико-хімічні процеси в композиціях поліалюмосилоксановий лак – наповнювач вивчали методом ІЧ-спектроскопії.

Після 50 - годинного помелу основна смуга зв'язку Si-O-Si в інтервалі 1040...1140 см⁻¹ зменшує своє поглинання і має більш дифузійний характер.

Подальше диспергування протягом 100 годин призводить до збільшення дифузності основної смуги, характерної для зв'язків Si-O-Si – в області спектра 1020...1160 см⁻¹, а смуги поглинання зв'язків Si-C₆H₅ і Si-CH₃ в області спектра 980...1200 см⁻¹ зменшуються.

Диспергування впродовж 150 годин призводить до зменшення інтенсивності спектра поглинання основних смуг в цілому. Основна смуга поглинання наповнювача зі збільшенням часу диспергування суттєво змінює свій характер та зміщується в сторону більших хвильових чисел.

Одержані результати дають всі підстави стверджувати, що процес диспергування наповнювача у розчині поліалюмосилоксану супроводжується не тільки руйнуванням його кристалічної ґратки, але й прищепленням полімеру. Вміст прищепленого до технічного глинозему поліалюмосилоксану після диспергування впродовж 150 годин підтверджує ІЧ-спектр композиції після попереднього відмивання у гарячому толуолі.

Диспергування композиції поліалюмосилокса-наповнювач супроводжується збільшенням вмісту частинок розміром до 10 мкм. Найбільш інтенсивно цей процес проходить при вмісті зв'язки 30 мас. % та часі диспергування 150 годин (табл. 2). При руйнуванні кристалічної ґратки наповнювача відбувається адсорбція поліалюмосилоксану на його поверхні, а вміст прищепленого поліалюмосилоксану перебуває в межах 5,2...6,8 мас. %.

Формування якісного захисного покриття для забезпечення надійного захисного ефекту залежить від фізико-хімічних процесів на межі «покриття-підкладка» та визначаються складом вихідних композицій і умовами затверднення.

Таблиця 2.

Зміна інтенсивності характерних максимумів на дифрактограмах залежно від співвідношення поліалюмосилоксану – наповнювач після 150 годин диспергування

d/n, нм	I _n /I ₀ при співвідношенні зв'язка: наповнювач, мас. %		
	20:80	30:70	40:60
0,348	0,95	0,98	0,99
0,255	0,91	0,92	0,94
0,237	0,90	0,90	0,92
0,208	0,87	0,89	0,91
0,174	0,87	0,88	0,91

Встановлено оптимальні показники текучості вихідних композицій та визначено максимальне значення мікротвердості ($257, 2 \cdot 10^6$ МПа), як критерію ступеня затверднення, яке відбувається при їх нагріванні до температури 473 К, або витримуванні при кімнатній температурі впродовж 24 годин. Як видно з результатів табл. 3, введення до складу композицій для покриттів каоліну зменшує показник їх мікротвердості на 10-12 % та збільшує значення покривної здатності на 10-14 %.

Таблиця 3.

Технологічні властивості композицій і захисних покриттів на їх основі

№ складу покриття	Текучість при 293 К, с	Сухий залишок, мас. %	Покривна здатність, г/м ²	Мікротвердість, МПа
1	22...26	80	220-240	250,3
2	22...26	79	230-250	223,7
3	24...27	80	240-260	231,7

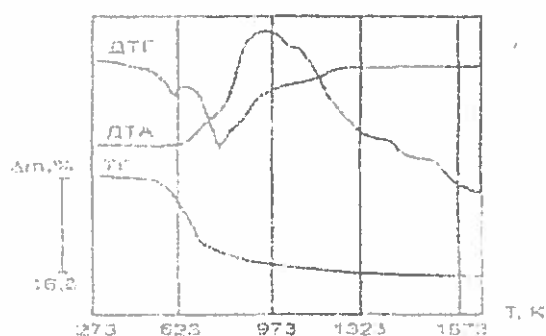


Рис. 1. Комплексний термічний аналіз наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану з додатком 5 мас. % каолінового волокна.

Процеси фазо- та структуроутворення захисного покриття при нагріванні вивчали за допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу.

За результатами комплексного термічного аналізу у композиції поліалюмосилоксан – Al_2O_3 – ZrO_2 – каолінове волокно зафіксовано екзоефекти з максимумами при 835, 908, 1042, 1375, 1508 К (рис.1).

Перший екзотермічний ефект та відповідну втрату маси відносять до деструкції поліалюмосилоксану до алюмооксиду при відносно низьких температурах. На цей процес накладаються екзоефекти деструкції фенільних радикалів з максимумами при 908 К, а деструкція зв'язки завершується при температурі нагрівання до 1092 К. Початок екзо-

ефекту при 1195 К відноситься до структурних перетворень в утвореному силіційкисневому каркасі і початку кристалізації силіманіто-мулітової фази, яка утворюється із продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану. Екзоефект з максимумом при 1375 К вказує на кристалізацію силіманіту та муліту із алюмінію оксиду та утвореного кремнезему, а при 1573 К – циркону.

Слід відзначити, що уведення до складу композиції каолінового волокна при нагріванні від 1223 К веде до інтенсивного утворення скловидної фази, про що свідчить стрімке падіння кривої ДТА.

Результати комплексного термічного аналізу підтверджуються рентгенофазовими дослідженнями.

Дослідженнями встановлено, що при нагріванні наповненого каоліновим волокном Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану в інтервалі температур 573...1083 К проходить деструкція зв'язки з утворенням високодисперсного аморфного кремнезему Al_2O_3 . Зниження температури завершення деструкції зв'язки на 190 град можна пояснити каталітичною дією наповнювача на поліалюмосилоксан. Нагрівання покриттів за температури понад 1195 К супроводжується кристалізацією силіманітомулітової фази. Подальше нагрівання покриттів понад 1523 К веде до утворення в його складі цирконової фази у вигляді пластинчастих кристалів.

Фазовий склад наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 - каоліновим волокном поліалюмосилоксану в процесі нагрівання вказує на процес проходження силіманітомулітоутворення із продуктів термоокисної деструкції зв'язки при нагріванні понад від 1195 К та продовжується далі вна-

слідок взаємодії алюмінію і цирконію (IV) оксиду із силіційкисневою матрицею. Фазовий склад покриття після нагрівання до температури 1773 К такий, мас. %: силіманітомуліт – 31, циркон – 27, Al_2O_3 – 19, ZrO_2 – 12, SiO_2 – 2, склофаза – 9. Збільшення вмісту склофази у покритті проходить внаслідок плавлення волокна.

Уведення до складу покриття каоліну глуховецького при нагріванні призводить до накладання термічних ефектів глинистої складової. Встановлено, що в інтервалі температур 823-1073 К проходить дегідратація каоліну, та послаблення зв'язку між іонами у його кристалічній ґратці. Нагрівання утвореного метакаоліну до температури 1253 К веде до утворення кристалічних фаз, термодинамічно більш стійких, а саме – муліту, що стабілізує кристалічну структуру покриття.

Встановлено, що введення каоліну до складу покриття у кількості 10-20 мас. % збільшує тільки вміст мулітосиліманітової та цирконованої фази на 6-14 мас. %.

Встановлено, що введення до складу покриття 1-3 мас. % TiO_2 на 20-25 % збільшує вміст силіманітомулітової та на 10-12 % цирконової фаз, та на 60 град знижує температуру синтезу мулітосиліманітової та на 50 град – цирконової фаз.

Рентгенофазовим аналізом підтвердження наявності у складі покриття силіманіту та муліту не можливе через близькість їх дифракційних максимумів. Тому для їх ідентифікації доцільно використовувати спектральний аналіз, оскільки для муліту характерним є поглинання в інтервалі частот $670-700 \text{ см}^{-1}$, а для силіманіту – 690 см^{-1} .

У складі розроблених нами покриттів силіманіт та муліт одержують із вихідних складових при нагріванні за такими реакціями:



Особливо цей процес інтенсивно проходить у сумішах каоліну Al_2O_3 при нагріванні у присутності мінералізатора, що є характерним для розроблених композицій. Дія мінералізатора полягає у підготовці в рідкій фазі острівних груп: $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$ і $[\text{AlO}_6]$ у співвідношенні, яке наближається до їх вмісту у ґратці муліту (3 : 5 : 4).

Мулiт, отриманий із каоліну (1) називають первинним, а за реакцією (2) – вторинним. Незалежно від виду вихідних матеріалів вторинний муліт утворюється за умови тонкого подібнення компонентів та виду мінералізатора.

Проведеними нами спектроскопічними дослідженнями покриття на основі системи «поліалюмосилоксан – Al_2O_3 – ZrO_2 – каолін – каолінове волокно – TiO_2 » при його нагріванні відповідно до температури 1310, 1373 та 1673 К встановлено, що на початковій стадії взаємодії у складі покриття утворюється в основному силіманіт, який при подальшому нагріванні переходить у муліт, про що свідчать характерні смуги поглинання в області хвильових чисел 420, 690, 810, 880-960, 1160-1210 см^{-1} (для силіманіту) та розмиті смуги поглинання в області 430-620, 840-950, 1120-1210 см^{-1} (для муліту).

Висновок: Таким чином, методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що при нагріванні вихідних композицій на основі наповненого Al_2O_3 , ZrO_2 , каоліном, каоліновим волокном поліалюмосилоксану у складі покриття утворюються температуро- і вогнестійкі силіманітомулітова та цирконова фази. Введення до складу покриття 1-3 мас. % TiO_2 сприяє синтезу цих фаз та знижує температуру їх утворення на 50-60 град. Тому, розроблені склади композицій можна використовувати як вогнезахисні покриття для металевих конструкцій.

Список літератури:

1. Гивлюд М.М. Високотемпературні захисні покриття поверхонь металів на основі наповнених поліалюмосилоксанів / М.М. Гивлюд, В.В. Артеменко // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2009. – №15. – С. 46-50.
2. Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Федунь А.Б. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів // Матеріали III міжнародної конференції. – Львів, 1996. – С. 182-184.
3. ДСТУ Б.В.1.1.-4-98. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги.
4. Пат. 41193 Україна. МПК (2009) C09D 5/08 C09D 5/18. Композиція для високотемпературного захисного покриття / Гивлюд М.М., Ємченко І.В., Гуцуляк Ю.В., Башинський О.І., Артеменко В.В., Передрій О.І.; заявник Львівський державний університет безпеки життєдіяльності. - № u 2008 14143; зав. 08.12.08; опубл. 12.05.09. Бюл. № 9.
5. Гивлюд М.М. Вогне- та температуростійкі покриття на основі наповнених полісилоксанів / М.М. Гивлюд, В.В. Лоїк // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2009. – №15. – С. 31-37.

В.В. Артеменко (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И АНАЛИЗ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИАЛЮМОСИЛОКСАНОВ

Проведен анализ исследований и публикаций огнестойких защитных покрытий с предварительно спрогнозированными свойствами. Разработаны исходные составы для защитных покрытий при условии получения при высоких температурах максимального содержания температуростойких силикатов алюминия и циркония. Введение в состав покрытия 1-3 масс. % TiO_2 способствует синтезу вышеупомянутых фаз и понижает температуру их образования на 50-60 градусов.

Ключевые слова: огнестойкость, температура, огнезащитные покрытия, фазообразование, анализ, композиция, защитный шар.

V.V. Artemenko (Lviv State University of Life Safety)

COMPONENT STRUCTURE AND ANALYSIS OF PROTECTIVE COVERINGS' CHARACTERISTICS ON THE BASIS OF FILLED POLIALYUMOSILOKSANS

The article deals with the analysis of investigation and publishing of fire-resistant protective coverings with foreseen peculiarities. The original compositions for protective coverings received in high temperatures of maximum contents of temperaturestable aluminium and zirconium silicates are developed. An insertion of 1-3 % TiO_2 will assist a synthesis of cited above phases and reduce the temperature of their formation on 50-60 degrees.

Key words: fire-resistance, temperature, fire-protective coverings, phase creation, analysis, composition, protective layer.