

mgr inż. Mateusz Włodarczyk¹⁾
dr inż. Mariusz Siciński¹⁾

ORCID: 0000-0001-8083-1848

dr hab. inż. Przemysław Rybiński²⁾

ORCID: 0000-0001-5131-0699

prof. dr hab. inż. Dariusz Bieliński^{1)*}

ORCID: 0000-0003-0675-4594

Właściwości termiczne, palność i trwałość farb ogniochronnych

Thermal properties, flammability and durability of fire-retardant paints

DOI: 10.15199/33.2022.10.20

Streszczenie. W artykule [1] przedstawiono przesłanki stosowania farb pęczniących do ochrony elementów konstrukcji stalowych. Ten artykuł jest poświęcony omówieniu wyników badań właściwości użytkowych powłok i trwałości systemu ochrony przeciwpożarowej na podstawie badań termicznych i palności.

Słowa kluczowe: powłoki pęczniące; zabezpieczenie przeciwpożarowe; skład farb pęczniących.

Abstract. The article [1] presents the rationale for using intumescent paints to protect steel structure elements. This article is devoted to the discussion of the results of the tests of the operational properties of coatings and durability of the fire protection system on the basis of thermal and flammability tests.

Keywords: intumescent coatings; fire protection; composition of intumescent paints.

W artykule [1] przedstawiono przesłanki stosowania farb pęczniących do ochrony stalowych elementów konstrukcji bazujących na klasycznym układzie APP-PER (*polifosforan amonu – pentaerytryt*) [2]. Przedstawiono wyniki badań właściwości użytkowych powłok i trwałości systemu ogniochronnego na bazie najlepszej z nich, wybranej na podstawie przeprowadzonych badań termicznych i palności. Skład badanych farb ogniochronnych znajduje się w [1].

Metody badań

Wpływ działania ognia na morfologię powłok pęczniących badano za pomocą mikroskopu optycznego model VHX-7000. Zmiany morfologii przekroju poprzecznego i stopnia spęcznienia tych powłok oraz wielkości porów obserwowano przy powiększeniu 500–1500x. **Grubość powłok przed i po działaniu ognia** oznaczano za pomocą grubościomierza PosiTester 6000.

Izolacyjność cieplną powłok pęczniących oznaczano za pomocą przyrządu HFM 446 Lambda Medium, zgodnie z ISO 8301. Do układu złożonego z powłoki pęczniącej o grubości 1 mm, nałożonej na płytę szklaną o wymiarach 300 x 300 x 5 mm, przykrytej

drugą płytą szklaną, przykładano gradient temperatury. Za pomocą dwóch czujników przepływu ciepła w płytach mierzono przepływ ciepła odpowiednio do i z badanej powłoki.

Stabilność termiczną powłok pęczniących badano metodą termogravimetryczną (TGA). Analizy prowadzono za pomocą aparatu TGA/DSC1. Próbkę o masie 7–9 mg umieszczano w otwartym tygielku ceramicznym o pojemności 150 µl i ogrzewano do temperatury 25–65°C z szybkością 10 deg/min, w atmosferze argonu (przepływ 40 ml/min). Następnie gaz zmieniono na powietrze (przepływ 40 ml/min) i kontynuowano ogrzewanie z tą samą szybkością aż do osiągnięcia temperatury 900°C.

Palność powłok pęczniących oznaczono za pomocą kalorymetru stożkowego. Powłoki o grubości 2 mm, naniesione na płytki ceramiczne o wymiarach 100 x 100 mm, badano w pozycji poziomej przy gęstości strumienia promieniowania cieplnego 35 kW/m².

Dymotwórczość powłok pęczniących oznaczono w komorze do pomiaru gęstości dymu, zgodnie z normą ISO 5659. Powłoki o grubości 2 mm, naniesione na płytki ceramiczne o wymiarach 75 x 75 mm, badano w pozycji poziomej przy gęstości strumienia promieniowania cieplnego 25 kW/m². Badania przeprowadzono bez palnika pilotowego. Próbkę kondycjonowano przed testem przez 2 h w temperaturze 230°C.

Właściwości ogniochronne powłok pęczniących badano na próbkach o gru-

bości 1000 µm, wymalowanych jednostronnie na blachach o wymiarach 100 x 150 mm i grubości 3 mm, z uprzednio nałożonym na powierzchnię podkładem epoksydowym. Tak przygotowane próbki powłok ogrzewano z odległości 150 mm płomieniem gazowym z palnika butli turytycznej (propan-butan).

Regulując przepływ gazu, starano się utrzymać tę samą długość płomienia. Za pomocą kamery termowizyjnej rejestrowano przyrost temperatury po przeciwnej (niewymalowanej) stronie blachy. Pomiarów dokonywano przez 10 min, co 20 s od momentu zapalenia palnika.

Na podstawie wyników kompleksowych badań wytypowano najlepszą recepturę warstwy pęczniącej. Wykorzystano ją do przygotowania trójwarstwowej powłoki ogniochronnej, którą poddano ocenie odporności na starzenie, porównując uzyskane wyniki z farbami komercyjnymi dostępnymi na rynku. Metoda ta pozwala na porównanie wyników poszczególnych produktów, ale nie zaleca się jej stosowania do oceny produktów. W tym przypadku należy skorzystać z badań znormalizowanych wg EAD 350140-00-1106 i EAD 350402-00-1106.

Odporność na starzenie próbek o wymiarach 150 x 100 x 3 mm, wymalowanych w układzie trójwarstwowym: podkład epoksydowy (100 µm); farba ogniochronna (1000 µm); poliuretanowa farba nawierzchniowa (80 µm) oznaczono w komorze solnej SKB 1000 A-TR, w uchwytach zalecanych przez producenta. Użyty w badaniach roztwór

¹⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Materiałów Polimerowych i Barwników

²⁾ Uniwersytet im. Jana Kochanowskiego w Kielcach; Instytut Chemii

* Adres do korespondencji: dariusz.bielinski@p.lodz.pl

chlorku sodu w wodzie destylowanej miał stężenie 50 g/l i pH 6,9. Badanie trwało nieprzerwanie przez 720 h w temperaturze 35°C. Po tym czasie próbki wyjęto z komory i pozostawiono do wyschnięcia na 60 min. Następnie zmyto z ich powierzchni pozostałości po roztworze w delikatnym strumieniu bieżącej wody i poddano ocenie wizualnej w poszukiwaniu śladów korozji na powierzchni. Ponadto oznaczono przyczepność wytypowanego trójwarstwowego układu ogniochronnego do podłoża stalowego. Opis metody „pull-off” test (PN-EN ISO 4624), znajduje się w [1].

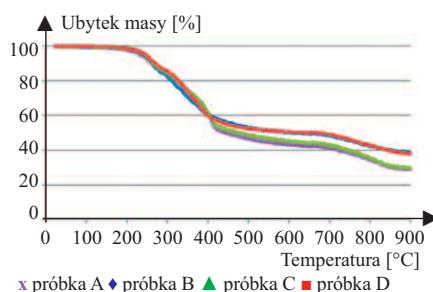
Wyniki badań

Właściwości ogniochronne powłok pęczniejących. Pod wpływem działania ognia grubość powłoki uległa zwiększeniu ok. 4, a nawet 6 razy w zależności od żywicy użytej w recepturze.

Największe zmiany grubości zanotowano w przypadku powłoki B (z ok. 1 do 6 mm). Powłoki po działaniu ognia różniły się wielkością porów w zależności od rodzaju zastosowanej żywicy. Powłoki A i C charakteryzowały się większymi porami niż powłoki B i D. Na zmianę morfologii i zachowanie się powłok pod wpływem ognia mogła mieć wpływ ich izolacyjność. Próby przeprowadzono w temperaturze 10 i 20°C. Parametrem termicznym, który różnicuje badane powłoki, jest ich **przewodnictwo cieplne**, natomiast izolacyjność cieplna powłok, bez względu na to, czy zostały one poddane dodatkowo starzeniu czy nie, przyjmuje stałą wartość ok. 0,020 m²·K/W.

Na podstawie uzyskanych wyników nie da się jednoznacznie określić, która z matryc żywicznych ani który z użytych katalizatorów spalania ma największy wpływ na przewodność cieplną powłok. Największą przewodnością cieplną odznacza się układ B, natomiast najmniejszą układ D. Różnica pomiędzy nimi sięga 17%. W przypadku układów na bazie żywicy akrylowej, dodatek katalizatora 1 jest korzystniejszy z punktu widzenia obniżenia przewodności cieplnej, a w przypadku układów na bazie żywicy winylo-akrylowej (A i C) rodzaj użytego katalizatora nie ma znaczenia z punktu widzenia przewodności ciepl-

nej kompozytów. Przewodność cieplna powłok ulega zmianom w następstwie starzenia: zwiększa się w przypadku powłok na bazie żywicy akrylowej (B i D), a zmniejsza kompozytów na bazie żywicy winylo-akrylowej (A i C). Zmiany są niewielkie i nie przekraczają 5%. Jedynie w przypadku powłoki C zanotowano zmniejszenie przewodności cieplnej, sięgające 10%. Powłoka ta odznacza się najlepszym przewodnictwem cieplnym. Natomiast najgorszy pod tym względem jest kompozyt B. Stabilność termiczną powłok ogniochronnych porównano na rysunku 1. Stabilność termiczna badanych powłok (temperatura, przy której następuje określony ubytek masy) jest duża – ubytek masy 5% przy temperatu-



Rys. 1. Stabilność termiczna powłok ogniochronnych (TGA)

Fig. 1. Thermal stability of fire-retardant coatings (TGA)

Tabela 1. Porównanie parametrów dymotwórczości badanych powłok

Table 1. Comparison of the smoke production parameters of the tested coatings

Próbka	$D_{S_{max}}/czas$ [min:s]	$D_{S_{1,5}}/D_{S_4}/D_{S_{10}}$	T [%]	MOD/MOD _{10 min} [m ² /kg]	Y	VOF4	t_{85} [min:s]
A	124,9/16:37	0,12/7,71/66,6	93,4	566,5/697,9	14,8	7,33	13:45
B	48,16/8:19	0,36/6,01/-	98,7	336,7/-	13,0	7,26	7:78
C	91,93/9:59	0,35/9,18/-	97,2	501,3/bez zmian	19,3	10,10	9:08
D	78,98/8:20	0,29/7,95	98,2	371,6/-	18,2	8,76	7:55

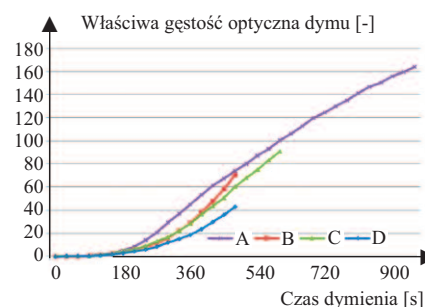
D_S – właściwa gęstość optyczna dymu; $D_{S_{1,5}}/D_{S_4}/D_{S_{10}}$ – mierzona po czasie odpowiednio 1,5/4/10 min; T – transmisja światła przez dym; MOD – masowa gęstość optyczna dymu; Y – wskaźnik dymu; VOF4 – pole powierzchni pod krzywą właściwej gęstości optycznej po 4 min. Badania; t_{85} – czas do osiągnięcia 85% $D_{S_{max}}$.

rze ok. 240°C w przypadku wszystkich próbek. Natomiast ubytek masy 50% następuje w temperaturze ok. 470°C w przypadku powłok A i C, a w przypadku powłok B i D dopiero w ok. 615°C. Materiały różnią się także masą pozostałości po spalaniu, która w przypadku powłok B i D wynosi 38%, a A i C tylko 29%. Wykonane badania potwierdzają większą stabilność termiczną żywicy akrylowej w porównaniu z żywicą winylo-akrylową, nawet jeśli ta pierwsza została wprowadzona do kompozytu w for-

mie roztworu w niskowrzącym rozpuszczalniku.

Próbki badanych powłok nie ulegają zapaleniu, dlatego nie mogły zostać scharakteryzowane metodą mikrokalorymetrii stożkowej. Podczas ogrzewania w strumieniu cieplnym wydziela się niewielka ilość dymów ($D_{S_{max}} < 200$ i VOF4 $\ll 300$), których gęstość optyczna i przezierność (transmisja światła) niewiele się od siebie różnią (tabela 1). Można jednak dostrzec pewne różnice w kinetyce generowania dymów przez próbki, która zależy od rodzaju matrycy żywicznej i zastosowanego katalizatora spalania (rysunek 2).

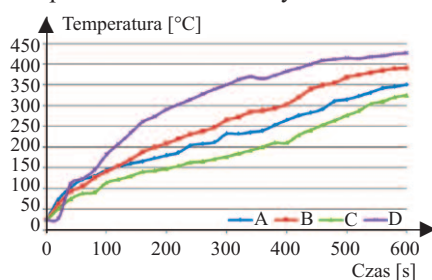
Najbardziej „dymotwórcze” okazały się próbki C, które wydzielały dymy o największej gęstości optycznej, natomiast najmniej próbki B, co oznacza, że żywica akrylowa, zastosowana jako matryca kompozytów generuje mniej dymów niż żywica winylo-akrylowa, co może mieć związek z jej większą stabilnością termiczną [3]. Obie próbki zawierały katalizator 2 – o większej zawartości fosforu. Może to świadczyć o znikomej roli, jaką odgrywa, jeśli chodzi o wpływ na dymotwórczość badanych kompozytów. Próbka D – na bazie żywicy akrylowej, ale zawierająca katalizator 1 (o mniejszej zawartości fosforu),



Rys. 2. Kinetyka zadymienia dla badanych próbek

Fig. 2. The smoke kinetics for the tested samples

wydziałała dymy o większej gęstości optycznej niż próbka B, co jest raczej zaskakujące, zważywszy na doniesienia literaturowe na temat dymotwórczego działania antypirenów na bazie fosforu i jego związków [4]. **Dymotwórczość** wszystkich badanych powłok nie stwarza żadnego zagrożenia dla potencjalnych użytkowników [5]. Najistotniejszym parametrem użytkowym z punktu widzenia ich aplikacji jest **zdolność do ochrony stalowego podłoża przed rozgrzewaniem się w trakcie pożaru**. Rysunek 3 przedstawia kinetykę przyrostu temperatury stalowego podłoża w czasie działania płomienia na badane wymalowania.



Rys. 3. Wpływ czasu działania ognia na przyrost temperatury po przeciwnej stronie płytki stalowej z naniesionym wymalowaniem o grubości 1 mm

Fig. 3. Influence of the fire exposure time on the temperature rise on the opposite side of the steel plate with a 1 mm thick painting applied

Najlepsze właściwości izolacyjne wykazuje powłoka C, a zdecydowanie najgorsze powłoka D. Oznaczała się ona najszybszym przyrostem temperatury w początkowym etapie spalania. Podczas pierwszych 200 s od momentu kontaktu z płomieniem, temperatura zmierzona po drugiej stronie wymalowanej płytki stalowej jest blisko dwukrotnie wyższa niż w przypadku wymalowania farbą C. Porównując krzywe wymalowań farbami A i C do krzywych w przypadku próbek B i D, można zauważyć, że te pierwsze (na bazie żywicy winylo-akrylowej) charakteryzują się większą izolacyjnością. Nie da się natomiast jednoznacznie określić wpływu użytego katalizatora spalania na izolacyjność cieplną badanych kompozytów. W powłokach na bazie żywicy winylo-akrylowej lepiej sprawdza się pod tym względem katalizator 2, który zawiera mniej fosforu, a więcej azotu, natomiast w przypadku układów na bazie żywicy akrylowej zdecydowanie lepszy okazał się katalizator 1. Uzyskane wyniki po-

krywają się z otrzymanymi w badaniach przewodnictwa cieplnego powłok. Powłoka z kompozytu C charakteryzowała się najmniejszym przyrostem temperatury w czasie, a próbka B była drugą, najgorszą próbką pod względem izolacyjności cieplnej.

Właściwości aplikacyjne i użytkowe trójwarstwowych układów ogniochronnych, w których skład wchodzi podkład epoksydowy, badane farby pęczniące, oraz poliuretanowa farba nawierzchniowa po starzeniu chemicznym (komora solna), potwierdzają zachowanie barierowości układów, która praktycznie nie ulega zmianie w porównaniu z farbą ogniochronną. W wyniku ekspozycji na ogień układ trójwarstwowy również zwiększył swoją grubość. Potwierdza to prawidłowe zachowanie się badanych farb ogniochronnych w układzie ogniochronnym. Sprawdzone również, jak proces starzenia w komorze solnej wpływa na przyczepność badanych ogniochronów do podłoża stalowego, na którym zostały wymalowane (tabela 2).

Tabela 2. Przyczepność ogniochronów do podłoża stalowego

Table 2. Adhesion of fire-retardant paint to steel substrate

Próbka	Przyczepność [MPa]	
	przed starzeniem	po starzeniu
A	2,85	2,95
B	2,67	2,78
C	3,61	3,53
D	2,71	2,79

Nie zaobserwowano znacznych zmian przyczepności trójwarstwowych układów ogniochronnych przed i po starzeniu. W przypadku próbek A, B i D stwierdzono nieznaczny wzrost przyczepności po starzeniu w komorze solnej, a nieznaczny spadek jedynie w przypadku próbki C. Porównując przyczepność farby pęczniącej [1] z wartościami uzyskanymi w przypadku układu trójwarstwowego zanotowano wzrost, który wynika ze zdecydowanie większej przyczepności podkładu epoksydowego niż farby pęczniącej do podłoża stalowego. Dzięki zastosowaniu warstwy epoksydowej cały układ charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami antykorozyjnymi. Nie zaobserwowano żadnych śladów korozji poza miejscami, w których wykonano nacięcia.

Podsumowanie i wnioski

1. Powłoki z farb pęczniących po działaniu ognia różniły się wielkością porów w zależności od rodzaju zastosowanej żywicy. Zamiana katalizatora spalania nie powodowała żadnych dodatkowych różnic. Powłoki na bazie żywicy winylo-akrylowej charakteryzowały się większymi porami niż powłoki na bazie żywicy winylolejowej.

2. Żywica winylo-akrylowa zachowuje się lepiej niż żywica akrylowa jako matryca farb pęczniących ze względu na mniejsze przewodnictwo cieplne i większą ogniochronność wymalowań. Najlepszymi właściwościami ognioochronnymi spośród badanych układów charakteryzuje się kompozyt na bazie żywicy winylo-akrylowej zawierający katalizator 2, podczas gdy najgorszymi – kompozyt na bazie żywicy akrylowej z katalizatorem 1.

3. Powłoki z farb pęczniących nie paliły się, ale pod wpływem ognia generują dymy. Najmniejszą dymotwórczością charakteryzuje się kompozyt na bazie żywicy akrylowej z katalizatorem 2. Rodzaj katalizatora ma jednak mniejszy wpływ na ten parametr niż rodzaj matrycy żywicznej. Kompozyt na bazie żywicy winylo-akrylowej, nawet z katalizatorem 2, odznacza się najmniejszą dymotwórczością.

4. Ogniochronne układy trójwarstwowe na bazie badanych farb pęczniących wykazują odporność korozyjną, zachowując parametry barierowości termicznej i przyczepność wymalowania do stalowego podłoża.

Literatura

- [1] Włodarczyk M, Siciński M, Bieliński DM. Morfologia i właściwości aplikacyjne powłok z pęczniących farb ogniochronnych. *Materiały Budowlane*. 2022. DOI: 10.15199/33.2022.08.
- [2] Camino G, Delobel R. w: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Grand A. F., Wilkie Ch. A. (Eds). Marcel Dekker Inc., New York 2000, s. 218.
- [3] Rybiński P. Stabilność termiczna i palność elastomerów oraz materiałów elastomerowych. *Zeszyty Naukowe PŁ nr 1182, Łódź 2014*.
- [4] Janowska G, Przygocki W, Włochowicz A. *Palność polimerów i materiałów polimerowych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. 2007, Warszawa, rozdz. 4.
- [5] Dobrzyńska R. Dobór materiałów wyposażenia wnętrz a bezpieczeństwo pożarowe obiektów. *Zeszyty Naukowe SGSP*. 2017; nr 61 (t. 1): 91.

Przyjęto do druku: 18.07.2022 r.