

Исследование изменений свойств огнезащитных покрытий интумесцентного типа методом термомеханического анализа

Татьяна Юрьевна Еремина¹, Сергей Вячеславович Уткин²✉

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия

² Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу», г. Санкт-Петербург, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Огнезащита металлических конструкций является одной из актуальных проблем повышения огнестойкости сооружений, для чего в настоящее время применяются материалы интумесцентного типа, которые имеют ограниченный срок службы. При этом техническая документация на средства огнезащиты не имеет данных о сохранении свойств созданной огнезащитной системы в зависимости от сроков и условий эксплуатации. Целью исследования является апробирование метода термомеханического анализа для оценки сохранности огнезащитных свойств огнезащитной системы в ходе ее эксплуатации.

Теоретические основы. В современных условиях экспериментальная оценка сохранения свойств средств огнезащиты, как правило, не проводится, производитель ограничивается проведением испытаний по определению значений огнезащитной эффективности средства огнезащиты, что противоречит требованиям национальных стандартов. В настоящий момент стандартизированные методы испытаний по сохранению огнезащитных свойств средств огнезащиты в зависимости от сроков и условий эксплуатации в нашей стране отсутствуют.

Методы. В ходе проведения экспериментов были определены оптимальные параметры проведения испытаний средств огнезащиты методом термомеханического анализа (ТМА) и исследованы изменения термомеханических характеристик средств огнезащиты, подверженных климатическому старению.

Результаты и их обсуждение. Анализируя полученные результаты, можно отметить, что в процессе старения образцов в покрытии происходят существенные изменения, влияющие на формирование теплозащитного пенококсового слоя, что ведет к невозможности созданной огнезащитной системы выполнить свои функции по обеспечению требуемого предела огнестойкости в условиях эксплуатации. Коэффициент объемного расширения средств огнезащиты, подверженных климатическому старению, снижается более чем на 40 % при эксплуатации 6 и более лет.

Выводы. Проведенное исследование показало, что функции по формированию теплоизолирующего слоя огнезащитного покрытия при эксплуатации более 3 лет существенно снижаются. Применение метода термомеханического анализа может служить дополнительной идентификационной характеристикой средства огнезащиты для оценки сохранения ее свойств при эксплуатации.

Ключевые слова: огнезащитные вспучивающиеся краски; огнезащитная эффективность; огнезащитные свойства; методы термического анализа; срок эксплуатации

Для цитирования: Еремина Т.Ю., Уткин С.В. Исследование изменений свойств огнезащитных покрытий интумесцентного типа методом термомеханического анализа // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2024. Т. 33. № 2. С. 32–41. DOI: 10.22227/0869-7493.2024.33.02.32-41

✉ Уткин Сергей Вячеславович, e-mail: utkin.s.v@78.mchs.gov.ru

Study of changes in the properties of fire-retardant coatings of intumescent type by thermomechanical analysis method

Tatyana Yu. Eremina¹, Sergey V. Utkin²✉

¹ Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

² Federal Fire Service "Fire Test Laboratory" for the city of Saint Petersburg", Saint Petersburg, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Fire protection of metal structures is one of the urgent problems of increasing fire resistance of structures, for which purpose intumescent type materials are currently used, which have a limited service life. At the same time, technical documentation on fire protection means has no data on the preservation of prop-

erties of the created fire protection system depending on the terms and conditions of operation. The aim of the study is to approve the method of thermomechanical analysis to assess the preservation of fire protection properties of the fire protection system during its operation.

Theoretical foundations. In modern conditions, experimental assessment of the preservation of properties of fire protection means, as a rule, is not carried out, the manufacturer is limited to conducting tests to determine the values of fire protection effectiveness of fire protection means, which contradicts the requirements of national standards. At the moment, there are no standardized test methods for the preservation of fire protection properties of fire protection means depending on the terms and conditions of operation in our country.

Methods. Optimal parameters for testing fire protection products using the thermomechanical analysis (TMA) method were determined, and changes in fire protection products subjected to climatic aging were investigated. The authors suggest using of universal parameter with accurate physical explanation — the coefficient of volumetric expansion, instead of rather subjective and inaccurate parameter — the swelling coefficient.

Results and discussions. Specimen aging process demonstrates significant changes in the coating, for example heat-protective foam layer formation, which leads to the situation when fire protection system is not effective in ensuring required fire resistance limit under operating conditions. The coefficient of volumetric expansion for the specimen with climatic aging is reduced by more than 40 % when used for six or more years.

Conclusions. The study demonstrates that heat-insulated layer of a fire-retardant coating during operation for more than three years is significantly reduced. The use of thermomechanical analysis method can serve as an additional proof for the effectiveness of fire protection product, both within the framework of construction control and real operating conditions.

Keywords: fire retardant intumescent paints; fire protection efficiency; fire retardant properties; thermal analysis methods; service life

For citation: Eremina T.Yu., Utkin S.V. Study of changes in the properties of fire-retardant coatings of intumescent type by thermomechanical analysis method. *Pozharovzryvbezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2024; 33(2): 32-41. DOI: 10.22227/0869-7493.2024.33.02.32-41 (rus).

✉ Sergey Vyacheslavovich Utkin, e-mail: utkin.s.v@78.mchs.gov.ru

Введение

В современных условиях для возведения зданий и сооружений все чаще применяются стальные конструкции; при всех своих достоинствах они имеют существенный недостаток — низкий предел огнестойкости, который компенсируется применением средств огнезащиты.

В соответствии с требованиями Технического регламента о требованиях пожарной безопасности¹ идентификация здания, сооружения, производственного объекта проводится путем установления их соответствия следующим существенным признакам. В том числе степени огнестойкости, которая в свою очередь определяется на основании пределов огнестойкости конструктивных элементов объекта, отвечающих за конструктивную целостность и устойчивость здания при пожаре.

В настоящий момент сложилась устойчивая тенденция, что средства огнезащиты для стальных конструкций, обращающиеся на рынке, имеют подтверждение соответствия в соответствии с требованиями ТР ЕАЭС 043/2017², а именно показатели огнезащитной эффективности. При этом необходимо отметить, что понятие огнезащитная эффективность ни коим образом не коррелируется с показателями предела огнестойкости конструкции с нанесенным на нее средством огнезащиты.

Данное положение закреплено в ГОСТ Р 53295–2009³, содержащем методы определения огнезащитной эффективности. Таким образом, показатель огнезащитной эффективности, без подтверждения пределов огнестойкости конструкции с нанесенным средством огнезащиты в соответствии с требованиями ГОСТ 30247⁴, лишь способствует введению в заблуждение конечного потребителя средства огнезащиты. Анализ технической документации на различные средства огнезащиты показывает, что производители огнезащитных материалов игнорируют требования ГОСТ Р 53295–2009³ в части недопустимости экстраполяции при построении обобщенной зависимости толщины огнезащитного покрытия от приведенной толщины металла для различных значений времени достижения предельного состояния конструкции с конкретным средством огнезащиты.

Огнезащита металлических конструкций является одной из актуальных проблем повышения огнестойкости сооружений, для чего в настоящее время применяются огнезащитные вспучивающиеся материалы, которые имеют ограниченный срок службы.

Изучение изменения свойств средств огнезащиты для повышения пределов огнестойкости стальных конструкций является одним из перспективных направлений. Целью исследования является апробирование метода термомеханического анализа для оценки

¹ Федеральный закон от 22 июля 2008 года № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

² Технический регламент Евразийского экономического союза «О требованиях к средствам обеспечения пожарной безопасности и пожаротушения» (ТР ЕАЭС 043/2017).

³ ГОСТ Р 53295–2009. Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности.

⁴ ГОСТ 30247.0–94. Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость.

сохранности огнезащитных свойств огнезащитной системы в ходе ее эксплуатации.

Для оценки огнестойкости стальных конструкций с огнезащитными вспучивающимися красками необходимо учитывать специфику их использования на различных стадиях жизненного цикла создания и эксплуатации огнезащитной системы.

Авторами предлагается введение нового понятия огнезащитной системы.

Система в общепринятом понятии — это совокупность элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, которая образует определенную целостность, единство. Средство огнезащиты в свою очередь также представляет из себя систему, состоящую из грунта и последовательно нанесенных слоев средства огнезащиты, а в ряде случаев также финишного покрытия, которое выполняет как декоративные, так и защитные функции.

Строительную конструкцию, на которую предполагается нанесение средства огнезащиты, также необходимо рассматривать как элемент создаваемой огнезащитной системы, так как она обладает рядом свойств, которые необходимо учитывать при выборе средства огнезащиты, способа и условий нанесения. Нередко конструкции в ходе нормальной эксплуатации подвержены вибрационным нагрузкам, что приводит к растрескиванию огнезащитного покрытия, а в ряде случаев к его обрушению, при этом представленные на рынке средства огнезащиты не имеют подтвержденных данных о возможности эксплуатации в данных условиях, как в принципе и данных о возможности эксплуатации в различных климатических условиях с сохранением огнезащитной эффективности. Таким образом, конструкции, средства огнезащиты, способ нанесения и условия эксплуатации созданного покрытия являются взаимосвязанными элементами одной системы, имеющей цель обеспечения предела огнестойкости конструкции при определенных условиях эксплуатации на определенный период эксплуатации, что отвечает общепринятому понятию — система.

Любая система существует на протяжении ряда жизненных циклов: от создания до вывода из эксплуатации. В настоящий момент нормативные документы предъявляют достаточно абстрактные требования к разработке проектов огнезащиты, не учитывающие принципы системы. С точки зрения общей теории систем, проект является одной из стадий жизненного цикла создания системы. Именно на этой стадии происходит формирование целей системы, определяются задачи для достижения цели, осуществляется планирование, разработка и контроль выполнения задач, направленных на достижение определенных целей и получение результата. По своей сути проект представляет собой набор инструкций для каждого последующего жизненного цикла функционирования системы: выбор мате-

риала, способ нанесения, способы и методы контроля при производстве работ и при вводе системы в эксплуатацию, порядок эксплуатации и контроль параметров функционирования, условия и порядок ремонта, условия и порядок вывода из эксплуатации. Введение понятия огнезащитная система позволит сформулировать требования к ее созданию и эксплуатации на основе общепринятых требований, предъявляемых к функциональным системам, связанным с безопасностью зданий и сооружений, позволит идентифицировать нарушения функций системы в зависимости от жизненного цикла. Что в свою очередь должно способствовать повышению ответственности производителей средств огнезащиты, производителей огнезащитных работ и проектантов перед конечным потребителем.

Термин «огнезащитная система» применяется в ряде зарубежных стандартов и руководствах по качеству.

Теоретические основы

Актуальным вопросом является изучение свойств вспучивающихся огнезащитных красок для повышения огнестойкости стальных конструкций, основанное на методах термического анализа.

В последнее время многие исследователи отмечают, что на строительном рынке Российской Федерации неуклонно растет количество тонкослойных огнезащитных материалов вспучивающегося типа для обеспечения предела огнестойкости стальных конструкций, но при этом значительная часть данных материалов не может обеспечить достижения целей, для которых они созданы, а именно: обеспечить требуемый предел огнестойкости.

Известно, что оценка огнестойкости стальных конструкций производится на основании имеющихся экспериментальных данных по аналогичным конструкциям или на основании экспериментальных данных характеристики огнезащитных вспучивающихся красок.

Результаты сертификационных и дополнительных испытаний оформляются в виде таблиц или номограмм, в которых указывается минимальная толщина огнезащитного покрытия, необходимая для обеспечения заданного предела огнестойкости стальных конструкций в зависимости от приведенной толщины металла и критической температуры, полученной по результатам статического расчета.

Такой подход в проектировании огнезащиты, когда толщина огнезащитного вспучивающегося покрытия определяется только по рассчитанной критической температуре и приведенной толщине металла, имеет существенный недостаток, а именно, расчетные толщины вспучивающихся покрытий определяются на основании стандартных условий сертификационных испытаний, в частности на основе результатов, достигнутых в условиях воздействия стандартного температурного режима в рамках предписываемого

подхода к проектированию. Затем результаты, полученные в стандартных условиях, распространяются на все температурные режимы пожаров без детального изучения их влияния на поведение вспучивающихся огнезащитных покрытий. Такое допущение в проектировании огнезащиты стальных конструкций создает представление о неизменяемости теплотехнических свойств вспучивающихся покрытий в различных условиях температурного режима пожара. Однако вспучивающиеся покрытия являются химически активными материалами, и их теплотехнические свойства зависят не только от температуры, но также от условий нагрева, типа воздействия огня, механической нагрузки и условий эксплуатации [1, 2].

Одним из самых эффективных способов для защиты стальных конструкций при пожаре являются тонкослойные вспучивающиеся покрытия, способные увеличиваться многократно при нагревании. Вспучивающиеся покрытия представляют собой композиционные материалы, включающие полимерное связующее и наполнители (интумесцентную систему, инертные наполнители и стабилизаторы вспененного угольного слоя). В России большое внимание уделяется исследованию влияния физико-химических процессов огнезащитных составов на огнезащитные свойства [3–6].

При вспучивании и одновременном обугливание происходят различные физико-химические процессы с образованием мелкоячеистого по структуре слоя, обладающего низкой теплопроводностью, в результате чего резко замедляется прогрев металлических конструкций. Каждый компонент рецептуры вспучивающегося покрытия должен быть тщательно подобран, после чего проводится оценка его влияния на огнезащитные свойства. На основании теоретических и экспериментальных исследований огнезащитных вспучивающихся покрытий можно выделить основные типы обязательных ингредиентов такого рода составов. Ингредиенты составов классифицируются в соответствии с функциональным вкладом каждого из них в процесс термолитического синтеза вспучивающихся огнезащитных покрытий. Среди ингредиентов выделяют: доноры кислоты (фосфаты аммония), коксообразователи (пентаэритрит, целлюлоза, крахмал, декстрин), порофоры (меламин, мочевины, гуанидин, хлорпарафины) и полимерное связующее [7–9].

Известно, что важную часть рецептуры огнезащитного вспучивающегося покрытия составляет связующее (смола или пленкообразователь). Основная задача связующего — обеспечить качественную адгезию с подложкой, эластичность, твердость, срок и условия эксплуатации. Перечисленные физико-химические показатели в комплексе позволяют получить качественное, бездефектное, долговечное огнезащитное покрытие и оказывают прямое влия-

ние на огнезащитные свойства⁵ [10]. Поэтому одним из актуальных вопросов является исследование свойств связующего. В качестве связующего применяют либо синтетические, либо модифицированные разными способами природные вещества — в зависимости от области применения или от желаемого типа краски. Связующие представляют собой твердые или жидкие полимеры, которые растворяются или диспергируются в растворителе или воде. По мере высыхания связующего образуется лакокрасочная пленка. Процесс высыхания может происходить физическим или химическим способом. Как правило, высыхание и полимеризация связующего ведутся смешанным процессом. Под физическим процессом подразумевается высыхание связующего без химической реакции, например, в результате испарения растворителей. В случае химического высыхания затвердевание происходит за счет химической реакции. Покрытие может формироваться, например, под воздействием кислорода воздуха или в результате реакции с отвердителем. Основные типы связующих, применяемые в рецептурах огнезащитных вспучивающихся покрытий, — это ПВАД (поливинилацетатная дисперсия), жидкое стекло, акриловая дисперсия, акриловая смола, сополимеры акриловых смол, каучуковые, эпоксидные, перхлорвиниловые, силиконовые смолы. В литературных источниках приведено множество стандартных исследований, но очень мало по термодинамике, где рассматривается влияние природы связующего и его работы при определенном соотношении антипиренов на конечные свойства покрытия [11–13].

Практика показывает, что не уделяется внимание рецептурным составам и исследованию влияния термодинамики и термомеханики на огнезащитные свойства. Авторы предлагают включать в проекты по огнезащите не только технические решения, но и особенности огнезащитных вспучивающихся покрытий с учетом исследования их термомеханики. На практике исследования пожаров, происшедших на территории Санкт-Петербурга, известны случаи, когда деформация и обрушение несущих конструкций здания произошло через 18 мин после начала пожара. Здание, в котором произошел пожар, II степени огнестойкости, было возведено по каркасной схеме с применением стальных конструкций, подвергнутых огнезащитной обработке с применением тонкослойных средств огнезащиты. С учетом принятых проектных решений и требований нормативных документов по пожарной безопасности предел огнестойкости несущих конструкций здания, влияющих на его конструктивную целостность и неизменяемость, дол-

⁵ Eremina T., Korolchenko D., Kuznetsova I. Features of Properties of the Fireproof Paint during the Operation. World Multidisciplinary Civil Engineering Architecture Urban Planning Symposium, 2019. URL: <https://www.wmcaus.org/archive.html>

жен быть не менее 90 мин. В ходе проведения пожарно-технического исследования было установлено, что огнезащитные работы по повышению предела огнестойкости строительных конструкций на объекте пожара были выполнены около 6 лет назад до момента пожара. При этом собственник объекта регулярно осуществлял проверку состояния огнезащитной обработки визуальным осмотром для контроля целостности покрытия и измерениями толщины сухого слоя огнезащитного покрытия, что подтверждали соответствующие акты. На основании изложенного примера можно сделать вывод, что примененная огнезащитная система не выполнила свою функцию. Но при этом невозможно сделать объективных и достоверных выводов о соответствии примененной огнезащитной системы функциональным характеристикам, предъявляемым нормами технического регулирования, а также конкретизировать, на какой стадии жизненного цикла созданная огнезащитная система утратила свои функциональные характеристики, подтвержденные соответствующим сертификатом.

Отсутствие нормативных требований к контролю функциональных характеристик систем противопожарной защиты, в том числе и огнезащитных систем на различных стадиях жизненного цикла, включая производство, транспортировку, проектирование, применение и эксплуатацию, создает условия, способствующие избежать ответственности в случае наступления трагических последствий, связанных с пожаром, в ходе развития которого созданная система противопожарной защиты не выполнила свои функции. Производитель материала может всегда сослаться, что были нарушены условия транспортировки, хранения или нанесения произведенных им компонентов системы. А производитель работ будет ссылаться на некачественно поставленный материал, нарушения условий транспортировки или ненадлежащие условия эксплуатации созданной им системы. Создается замкнутый круг, где все негативные последствия техногенной катастрофы ложатся на плечи добросовестного приобретателя услуг, который в полной мере полагался на добросовестность производителя материала, так как материал имеет все атрибуты, подтверждающие возможность его применения, а также добросовестность производителя работ, чья компетентность подтверждена соответствующей лицензией на производство данного вида работ.

Необходимо отметить, что большинство производителей средств огнезащиты в технической документации указывают необоснованные сроки эксплуатации огнезащитных систем при достаточно экстремальных климатических факторах. При этом указанные сроки эксплуатации средства огнезащиты по сохранению огнезащитных свойств не подтверждены экспериментальными данными, также срок службы средства огнезащиты в определенных условиях эксплуатации является важным эко-

номическим аспектом применения средства огнезащиты для реализации объектов капитального строительства.

В лучшем случае производитель указывает срок службы огнезащитного покрытия на основании результатов испытаний, проведенных по ГОСТ 9.401⁶, определяющему методы проведения ускоренных климатических испытаний для лакокрасочных покрытий, при этом данный стандарт не распространяется для проведения испытаний лакокрасочных покрытий специального назначения, к которым относятся средства огнезащиты. Тем самым вводя в заблуждения конечного потребителя, так как методы, предусматриваемые данным стандартом, рассматривают лишь сохранение декоративных свойств покрытия в зависимости от условий эксплуатации и не рассматривают сохранения огнезащитных свойств.

При этом проблематика контроля качества огнезащитных работ и оценки функциональных характеристик систем обеспечения пожарной безопасности характерна преимущественно для Российской Федерации и государств постсоветского пространства. В частности, она неоднократно излагалась в исследованиях и научных публикациях специалистов Украины и Беларуси. При проведении ряда исследований отмечается существенное изменение огнезащитных свойств тонкослойных вспучивающих покрытий в зависимости от сроков и условий эксплуатации и рассматриваются различные подходы к методам контроля сохранения огнезащитных свойств применяемых материалов в зависимости от сроков эксплуатации⁷ [14–16].

Введение в нормативные документы по пожарной безопасности требования о проведении идентификации средств огнезащиты как при проведении испытаний по огнезащитной эффективности, так и производстве огнезащитных работ методами синхронного термического анализа в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53293⁸, должно было улучшить ситуацию с контролем качества огнезащитных работ, но до настоящего момента не создана база образцов идентификаторов, производители в большинстве случаев отказывают в предоставлении сведений об идентификации средства огнезащиты или предоставляют протоколы проведения идентификации, выполненные в другой интервал времени по сравнению с испытаниями по огнезащитной эффективности, что в свою очередь ставит под сомнение достоверность данных образцов идентификатора. Ряд исследователей предлагают методы совершенство-

⁶ ГОСТ 9.401–91. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.

⁷ Колтачилов В.Л., Сыслова М.Г., Якунович А.Г. Изучение процессов старения вспучивающихся огнезащитных покрытий. URL: http://www.itmo.by/pdf/mif_2008_ru/Section202/2-17.pdf

⁸ ГОСТ Р 53293–2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.

вания методики проведения испытаний при идентификации средств огнезащиты методами термического анализа [17].

В ряде исследований предлагается определение характеристик терморасширения материалов интумесцентного типа применять наряду со стандартными методами термического анализа, методами по определению коэффициентов линейного и объемного терморасширения и предельного давления вспучивания при выбранных режимах нагрева [18].

Методы и организация исследования

Исследуемые образцы средств огнезащиты были предварительно подвержены воздействию климатических факторов (искусственное старение — 3, 6 и 9 лет в климатических камерах по ГОСТ 9.401–91⁵, метод 15). Также проведено исследование исходных образцов, не подверженных климатическим факторам (далее — несостаренный образец). В ходе ранее проведенных исследований методами оптической и сканирующей электронной микроскопии изучены внешний вид, морфология включений и микроструктура поверхности образцов покрытия. Проведены исследования фазового и структурного состояния методами рентгенодифракционного анализа и ИК-спектроскопии, а также измерение коэффициента вспучивания огнезащитного покрытия, в ходе которого были получены результаты: в результате старения образцов происходит постепенное изменение их фазового состава, вызванное уменьшением содержания меламина на 40 %, полифосфата аммония на 15 %, а также перераспределение других компонентов в системе, в результате чего меняется микроструктура покрытия и его защитные свойства [19, 20].

Для проведения исследования с каждой из подготовленных пластин были отобраны образцы сухого слоя огнезащитного материала, максимально одинаковых геометрических параметров, с разной навеской 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 г соответственно, в общей сложности для исследования было подготовлено 108 образцов трех исследуемых образцов средств огнезащиты.

На начальном этапе был выполнен ряд опытов с различной массой образцов и варьированием нагрузки от 1 до 4Н. Выбор параметров навески образцов и варьирование нагрузки проводились до момента достижения корреляции результатов термоаналитических кривых термомеханического анализа (ТМА) и термоаналитических кривых термогравиметрии (ТГ) съемки в одинаковых диапазонах температур исследуемых образцов средств огнезащиты.

Термоаналитическая кривая ТМА — кривая, образца навеской 5 мг с механической нагрузкой 3Н, представленная на рис. 1, имеет три ярко выраженных перегиба, а соответствующая производная — три ярко выраженных экстремума. Аналогичная закономерность наблюдается и на ТГ-кривой исследуемых материалов.

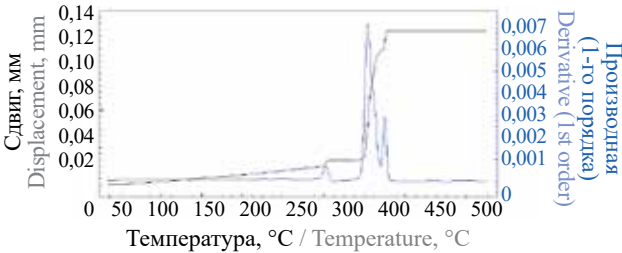


Рис. 1. ТМА-кривые несостаренного образца огнезащитного материала

Fig. 1. TMA curves of an unaged specimen of fire-retardant material

Наблюдается корреляция в одинаковых диапазонах температур изменения массы образца и изменения его объема.

Таким же образом можно обосновать и выбранную скорость нагрева. Суммарные параметры эксперимента представлены в таблице.

Удельное расширение для исследуемых образцов рассчитывалось следующим образом.

Поскольку dilatометр представляет собой цилиндрический сосуд с поршнем, вычисление удельного объемного расширения сводится к измерению объема цилиндра. Объем цилиндра может быть вычислен по уравнению:

V = \frac{\pi d^2 h}{4}, \tag{1}

где d — диаметр поршня;
h — высота.

Так как в нашем эксперименте будет фиксироваться только линейное смещение зонда анализатора, а нам требуется вычислить изменение объема, поэтому в (1) требуется подставить эти параметры:

\Delta l = \frac{\Delta V}{1/4 \pi d^2}, \tag{2}

где \Delta l — линейное смещение зонда;
\Delta V — изменение объема цилиндра (объемное смещение).

Параметры ТМА измерения
TMA measurement parameters

Скорость сканирования Scan speed	20 °C/мин 20 °C/min
Диапазон сканирования Scan range	30–500 °C
Тип нагрузки Load type	Механический Mechanical
Значение нагрузки Load value	3Н
Инертный материал Inert material	Al ₂ O ₃
Атмосфера Atmosphere	Воздух Air

Поскольку изменение объема материала происходит при нагреве от температуры T_1 до T_2 , то объемное смещение можно вычислить по уравнению:

$$\Delta V_{T_1 \rightarrow T_2} = \frac{\pi d^2}{4} (\Delta l_1 - \Delta l_2), \quad (3)$$

где Δl_1 — линейное смещение зонда при температуре T_1 ;

Δl_2 — линейное смещение зонда при температуре T_2 .

В свою очередь удельное расширение при изменении температуры от T_1 до T_2 можно вычислить по уравнению:

$$\Delta \tilde{V} = \frac{\Delta V_{T_1 \rightarrow T_2}}{m} = \frac{\pi d^2 (\Delta l_1 - \Delta l_2)}{4m}, \quad (4)$$

где m — масса образца.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведения исследования образцов средств огнезащиты методом ТМА были получены данные по выбору оптимальных условий проведения эксперимента.

Проведенное исследование методом термомеханического анализа на термомеханическом анализаторе марки «ТМА 4000» фирмы «Perkin Elmer» позволяет выполнять съемку в различной атмосфере: как в инертной (N_2 , Ar, He), так и в окислительной (O_2 или воздух). Поскольку основной задачей, решаемой в рамках данной работы, является изучение объемного расширения огнезащитных материалов, было принято решение выполнять эксперимент в условиях, близких к реальным, т.е. использовать в качестве атмосферы воздух.

Для того чтобы подобрать оптимальную механическую нагрузку, был выполнен ряд опытов с применением различной нагрузки, в ходе исследования установлено, что проведение эксперимента с приложением нагрузки 4Н приводит к снижению чувствительности эксперимента: снижается значение линейного расширения поршня дилатометра, кривая имеет более пологий наклон. Следовательно, значение механической нагрузки, равное 4Н, слишком велико для проводимых экспериментов.

Термоаналитическая кривая, полученная при эксперименте при нагрузке в 1Н, имеет достаточно низкое разрешение, регистрируемые эффекты не картируются с эффектами, регистрируемыми на кривой ТГ аналогичного образца средства огнезащиты, при этом кривая имеет высоту, совпадающую с высотой кривой при нагрузке в 3Н.

Соответственно, наиболее оптимальной будет нагрузка в 3Н, при которой регистрируются все значимые эффекты, картирующиеся с эффектами термоаналитической кривой ТГ, отражающей все особенности исследуемых процессов.

В ходе экспериментов с различной массой образца было установлено, что при массе образца менее 3 г термоаналитическая кривая имеет достаточно низкое разрешение и не отражает значимые эффекты, отражающие особенности происходящих процессов. При массе образца более 5 г исследуемый материал и Al_2O_3 высыпаются из дилатометра. В случае слишком большой навески такой эксперимент не может дать объективную информацию из-за неверной передачи размера.

Учитывая, что различные средства огнезащиты в зависимости от рецептуры и особенностей технологии производства изначально имеют различные параметры удельного теплового расширения (рис. 2), по мнению исследователей, оптимально масса образца для проведения термомеханического исследования должна составлять от 3 до 5 г в зависимости от особенностей исследуемого средства огнезащиты.

При исследовании трех средств огнезащиты методом термомеханического анализа, проведенном на термомеханическом анализаторе марки «ТМА 4000» фирмы «Perkin Elmer», подвергнутых искусственному старению, было рассчитано удельное тепловое расширение в соответствии с предложенным методом. Результаты расчета отображены на рис. 2.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что в процессе старения образцов в покрытии происходят существенные изменения, влияющие на формирование теплозащитного пенококсового слоя, что ведет к невозможности созданной огнезащитной системы выполнить свои функции по обеспечению требуемого предела огнестойкости в условиях эксплуатации в течение 6 и более лет.

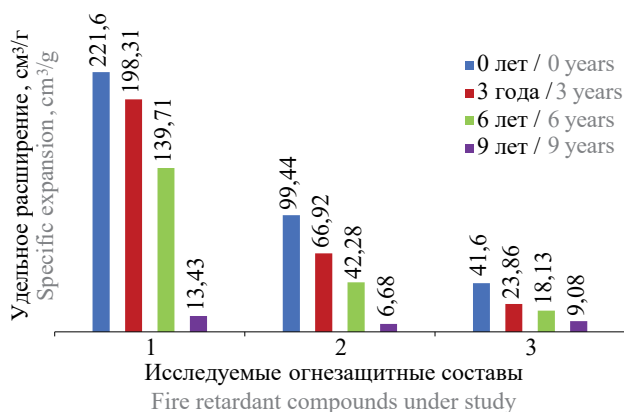


Рис. 2. Результаты определения удельного расширения исследуемых средств огнезащиты в зависимости от сроков эксплуатации

Fig. 2. Results of determining the specific expansion of the studied fire retardants depending on the service life

Выводы

Как показали данные комплексного исследования, в результате климатического воздействия происходят существенные изменения компонентного и структурного состава огнезащитного покрытия. Старение покрытий даже на 3 года приводит к снижению основной функции по формированию теплоизолирующего слоя. В настоящий момент документы по стандартизации в области оценки огнезащитных свойств средств огнезащиты не отвечают основным принципам технического регулирования. Отсутствие стандартизированных методов по подтверждению эксплуатационных свойств средств огнезащиты приводит к введению в заблуждение конечного потребителя, а отсутствие стандартизированных подходов к оценке качества выполняемых (выполненных) работ с применением современных аналитических методов исследования не позволяет своевременно выявить критические несоответствия, влияющие на функциональные характеристики создаваемой огнезащитной системы. В настоящий момент существует необходимость создания нормативного документа, определяющего методы и параметры контроля как процесса производства

средств огнезащиты, так и их применения на примере Европейского документа по оценке⁹.

Также необходимо отметить, что ГОСТ Р 53295–2009³ в существующей редакции утратил свою актуальность и проведение испытаний на крупноформатных образцах для определения огнезащитной эффективности экономически нецелесообразно, использование крупноформатных образцов делает практически невозможным проведение испытаний с учетом климатических условий эксплуатации. Зарубежные и отечественные исследователи, в том числе документ по оценке⁷, указывают, что использование образцов стальных пластин толщиной 5 мм и размером не менее 200 × 300 мм является достаточным условием для определения огнезащитной эффективности средств огнезащиты. При положительном результате испытаний по определению огнезащитной эффективности должны быть проведены испытания по определению пределов огнестойкости конструкций с нанесенным средством огнезащиты. И все результаты испытаний, включая идентификационные характеристики состава с учетом ускоренных климатических испытаний, должны быть доступны конечному потребителю.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Зыбина О.А., Варламов А.В., Чернова Н.С., Мнацаканов С.С. О роли и превращениях компонентов огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композиций в процессе термолиза // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 9. С. 1542–1546. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44519592>
2. Халтуринский Н.А., Крупкин В.Г. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2011. Т. 28. № 10. С. 33–41. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16972927>
3. Зыбина О.А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов : дис. ... д-ра техн. наук. 2015. 260 с.
4. Еремина Т.Ю. Моделирование и оценка огнезащитной эффективности вспучивающихся огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2003. Т. 12. № 5. С. 22. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-i-otsenka-ognezashitnoy-effektivnosti-vspuchivayuschih-sostavov>
5. 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. Issue 3. Pp. 100–125. DOI: 10.1016/J.MSER.2008.09.002
6. Horrocks A.R., Price D. Fire retardant materials. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2001. 442 p. DOI: 10.1201/9781439823835
7. Зыбина О.А., Бабкин О.Э. О составлении рецептур эффективных огнезащитных лакокрасочных материалов для строительных конструкций // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 3. С. 44–47.
8. Troitzsch J. International plastics flammability handbook: principles, regulations, testing and approval. 2nd ed. München : Hanser, 1990. 531 p.
9. Wail Edward D. Fire-protective and flame-retardant coating // Journal of fire sciences. 2011. Vol. 29. Pp. 259–296. DOI: 10.1177/0734904110395469
10. Еремина Т.Ю., Гравит М.В., Дмитриева Ю.Н. Особенности и принципы построения рецептур огнезащитных вспучивающихся композиций на основе эпоксидных смол // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2012. № 7. С. 52–56. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17853456>
11. Беззапонная О.В., Головина Е.В., Мансуров Т.Х., Акулов А.Ю. Применение метода термического анализа для комплексного исследования и совершенствования вспучивающихся огнезащитных составов // Техносферная безопасность. 2017. № 2 (15). С. 3–7. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29424922>

⁹ EAD 350402-00-1106. Fire protective products. Reactive coatings for fire protection of steel elements.

12. Kalafat K., Taran N., Plavan V., Bessarabov V., Zagoriy G., Vakhitova L. Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings for steel structures // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 4. No. 10. Pp. 45–54. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.209841
13. Korolchenko D., Eremina T., Minailov D. New method for quality control of fire protective coating // 3RD World multidisciplinary civil Engineering, Architecture, Urban planning Symposium, wmcaus 2018, session 10 prague, 18–22 июня 2018 г. DOI: 10.1088/1757-899x/471/11/112016
14. Шмакова О.А. Способы исследования эффективности огнезащитных покрытий металлоконструкций в условиях эксплуатации с течением времени // Гражданская оборона на страже мира и безопасности : мат. V Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. Всемирному дню гражданской обороны : в 4 ч. Ч. III. Проблемы. М., 2021. С. 72–79.
15. Кузнецова Т.А. Определение срока службы огнезащитных покрытий // *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2007. № 2. С. 125–128.
16. Мартынов А.В., Греков В.В., Попова О.В. Некоторые причины нарушения качества интумесцентных покрытий // *Безопасность труда в промышленности*. 2020. Т. 11. С. 69–75. DOI: 10.24000/0409-2961-2020-11-69-75
17. Беззапонная О.В., Штеба Т.В. Совершенствование методики проведения испытаний при идентификации огнезащитных составов методами термического анализа // *Современные проблемы обеспечения безопасности : сб. мат. XXV Междунар. науч.-практ. конф.* Екатеринбург, 2023. С. 179–183.
18. Нагановский Ю.К. Определение характеристик терморасширения материалов интумесцентного типа // *Актуальные вопросы пожарной безопасности*. 2019. № 2. С. 12–18.
19. Умрихина М.Ю., Шорохова Т.О., Пьянкова Л.А., Кудрявцев А.А., Уткин С.В. Исследование старения огнезащитных вспучивающихся покрытий методами СЭМ, XRD и ИК-спектроскопии // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. 2020. Т. 29. № 5. С. 60–70. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.60-70
20. Умрихина М.Ю., Шорохова Т.О., Уткин С.В., Пьянкова Л.А., Краснова Л.Ю. Исследование огнезащитных вспучивающихся покрытий при их эксплуатации методами рентгенофазового, термического анализов и ИК спектроскопии // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 3. С. 25–31. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31

REFERENCES

1. Zybina O.A., Varlamov A.V., Chernova N.S., Mnatsakanov S.S. On the role and transformations of components of intumescent fire-retardant paint-and-varnish formulations in the course of thermolysis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009; 82(9):1542-1546. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44519592> (rus).
2. Khalturinskii N.A., Krupkin V.G. On the mechanism of action of flame retardant bulging coatings. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2011; 10:33-41. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16972927> (rus).
3. Zybina O.A. *Theoretical principles and technology of fire-retardant intumescent materials : dissertation of the Doctor of Technical Sciences*. 2015; 260. (rus).
4. Eremina T.Yu. Modeling and evaluation of the flame retardant effectiveness of bulging flame retardants. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2003; 12(5):22. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-i-otsenka-ognezaschitnoy-effektivnosti-vspuchivayuschih-sya-ognezaschitnyh-sostavov> (rus).
5. 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; 63(3):100-125. DOI: 10.1016/J.MSER.2008.09.002
6. Horrocks A.R., Price D. *Fire retardant materials*. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2001; 442. DOI: 10.1201/9781439823835
7. Zybina O.A., Babkin O.E. On the formulation of effective flame retardant paint and varnish materials for building structures. *Paints and varnishes and their application*. 2018; 3:44-47. (rus).
8. Troitzsch Jü. *International plastics flammability handbook: principles, regulations, testing and approval*. 2nd ed. München, Hanser, 1990; 531.
9. Wail Edward D. Fire-protective and flame-retardant coating. *Journal of fire sciences*. 2011; 29:259-296. DOI: 10.1177/0734904110395469
10. Eremina T.Yu., Gravit M.V., Dmitrieva Yu.N. Features and principles of constructing formulations of fire-retardant intumescent compositions based on epoxy resins. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2012; (7):52-56. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17853456> (rus).
11. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V., Mansurov T.Kh., Akulov A.Yu. Application of the thermal analysis method for a comprehensive study and improvement of intumescent fire retardant compositions. *Technosphere Safety*. 2017; 2(15):3-7. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29424922> (rus).

12. Kalafat K., Taran N., Plavan V. et al. Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings for steel structures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020; 4(10):45-54. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.209841
13. Korolchenko D., Eremina T., Minailov D. New Method for Quality Control of Fire Protective Coatings. *3RD World multidisciplinary civil Engineering, Architecture, Urban planning Symposium, wmcaus 2018, session 10 prague*. 2018.
14. Shmakova O.A. Methods for studying the effectiveness of fire-retardant coatings on metal structures under operating conditions over time. *Civil Defense for the Guard of Peace and Security : Materials of the International Scientific and Practical Conference dedicated to World Civil Defense Day: v 4 ch. Ch. III. Problemy*. Moscow, 2021; 72-79. (rus).
15. Kuznetsova T.A. Determining the service life of fire retardant coatings. *Scientific Bulletin UkrNDIPB*. 2007; 2:125-128. (ukr).
16. Martynov A.V., Grekov V.V., Popova O.V. Some reasons for poor quality of intumescent coatings. *Occupational safety in industry*. 2020; 11:69-75. DOI: 10.24000/0409-2961-2020-11-69-75 (rus).
17. Bezzaponnaya O.V., Shteba T.V. Improving test methods for identifying fire retardant compositions using thermal analysis methods. *Modern problems of security : collection of materials of the XXV International Scientific and Practical Conference*. Ekaterinburg, 2023; 179-183.
18. Naganovskii Yu.K. Determination of thermal expansion characteristics of intumescent materials. *Current issues of fire safety*. 2019; 2:12-18. (rus).
19. Umrikhina M.Yu., Shorokhova T.O., P'yankova L.A., Kudryavtsev A.A., Utkin S.V. Study of the aging of fire-retardant intumescent coatings using SEM, XRD and IR spectroscopy. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2020; 29(5):60-70. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.60-70
20. Umrikhina M.Yu., Shorokhova T.O., Utkin S.V., Pyankova L.A., Krasnova L.Yu. Study of fire-retardant intumescent coatings during their operation using X-ray diffraction, thermal analysis and IR spectroscopy methods. *Factory Laboratory. Diagnostics of materials*. 2020; 86(3):25-31. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31

Поступила 19.12.2023, после доработки 12.02.2024;

принята к публикации 11.03.2024

Received December 19, 2023; Received in revised form February 12, 2024;

Accepted March 11, 2024

Информация об авторах

ЕРЕМИНА Татьяна Юрьевна, д-р техн. наук, профессор кафедры комплексной безопасности в строительстве, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; РИНЦ ID: 274777; Scopus AuthorID: 56893573700; ORCID: 0000-0003-1427-606X; e-mail: main@stopfire.ru

УТКИН Сергей Вячеславович, начальник лаборатории, Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу», Россия, 197046, г. Санкт-Петербург, ул. Пеньковская, 6; РИНЦ ID: 1085392; ORCID: 0000-0003-4086-7154; e-mail: utkin.s.v@78.mchs.gov.ru

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors

Tatyana Yu. EREMINA, Dr. Sci. (Eng.), Professor of Integrated Safety in Civil Engineering, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Yaroslavskoe shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; ID RISC: 274777; Scopus AuthorID: 56893573700; ORCID: 0000-0003-1427-606X; e-mail: main@stopfire.ru

Sergey V. UTKIN, Head of Laboratory, Forensic Expert Institution of the Federal Fire Service "Fire Test Laboratory" for the city of Saint Petersburg", Penkovaya St., 6, Saint Petersburg, 197046, Russian Federation; ID RISC: 1085392; ORCID: 0000-0003-4086-7154; e-mail: utkin.s.v@78.mchs.gov.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.