

Исследование эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол, модифицированных астраленами

© А. В. Иванов^{1✉}, С. О. Столяров¹, Ф. А. Дементьев¹, А. П. Ферулов²

¹ Санкт-Петербургский университет государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149)

² ООО "Научно-производственная компания "ОгнеХимЗащита" (Россия, 195279, г. Санкт-Петербург, ш. Революции, 69 А)

РЕЗЮМЕ

Введение. Целью исследования было изучение влияния углеродных наноструктур (УНС) – астраленов на эксплуатационные характеристики огнезащитных вспучивающихся композиций (ОВК), а также установление зависимости огнезащитной эффективности модифицированных вспучивающихся покрытий от их термической стабильности, адгезионной прочности и электрофизических свойств.

Материалы и методы исследований. В качестве объекта исследования использовался огнезащитный вспучивающийся состав "Термобарьер" 2 на основе эпоксидных смол с астраленами в условиях электрофизической модификации. Экспериментальная часть включала исследование методом синхронного термического анализа, измерение диэлектрической проницаемости, определение адгезии методом отрыва, установление взаимосвязи свойств ОВК с условиями модификации методом нейросетевого моделирования, определение огнезащитной эффективности покрытий в условиях факельного горения углеводородов.

Результаты исследования. ОВК, модифицированные астраленами в концентрации 0,1 % об. и подвергшиеся воздействию переменного поля низкой частоты, обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками: время наступления предельной температуры защищаемой поверхности выросло с 65 до 96 мин, адгезионная прочность – на 38 %, кислородный индекс – на 11 % в сравнении с базовым составом. При этом экзотермические пики на температурном участке 550–700 °C смещаются на 85 °C в область больших значений относительно базового состава. При электрофизическому воздействии происходит упорядочивание астраленов в материале, о чем свидетельствует снижение диэлектрической проницаемости покрытия на 45 % в сравнении с немодифицированным составом.

Выводы. Модификация огнезащитного состава астраленами ведет к повышению огнезащитной эффективности, адгезионной прочности, термической стабильности, снижению горючести и диэлектрической проницаемости ОВК при условии равномерного распределения астраленов в покрытии в концентрации 0,1 % об. Результаты нейросетевого моделирования позволили сделать выводы, что физико-химический механизм повышения эксплуатационных характеристик ОВК при введении в состав астраленов и электрофизическому воздействию связан с упорядочиванием УНС в матрице полимера, со снижением горючести при увеличении адгезионной прочности покрытия. Данные результатов исследований отражают возможность применения астраленов в качестве компонента рецептур для улучшения эксплуатационных характеристик ОВК на основе эпоксидных смол в условиях факельного горения углеводородов.

Ключевые слова: модификация; огнезащитная эффективность; углеродные наноструктуры; адгезия; термическая стабильность; горючесть; электрофизическое воздействие; нейросетевое моделирование.

Для цитирования: Иванов А. В., Столяров С. О., Дементьев Ф. А., Ферулов А. П. Исследование эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол, модифицированных астраленами // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. – 2020. – Т. 29, № 1. – С. 55–68. DOI: 10.18322/PVB.2020.29.01.55-68.

 Иванов Алексей Владимирович, e-mail: spark002@mail.ru

Study of the operational characteristics of fireproof coatings based on epoxy resins modified with astralenes

© Alexei V. Ivanov^{1✉}, Svyatoslav O. Stolyarov¹, Fedor A. Dementyev¹, Andrey P. Ferulev²

¹ Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia (Moskovskiy Avenue, 149, Saint Petersburg, 196105, Russian Federation)

² Research and Production Company "OgneHimZashchita" LLC (Revolutsii Highway, 69 A, Saint Petersburg, 195279, Russian Federation)

ABSTRACT

Introduction. The aim of the research was to study the effect of carbon nanostructures – astralenes on the operational characteristics of flame retardant intumescent compositions (FRIC), as well as to establish the relationship between the flame retardant efficacy of modified intumescent coatings on their thermal stability, adhesive strength and electrophysical properties.

Materials and research methods. The flame retardant intumescent composition “Thermobarrier” 2 based on epoxy resins with astralenes under conditions of electrophysical modification was used as an object of study. The experimental part includes the study by the method of synchronous thermal analysis, the measurement of dielectric permittivity, the determination of adhesion by the separation method, the interconnection of the properties of FRIC from the modification conditions by the method of neural network modeling, the determination of the fire retardant efficiency of coatings in the conditions of hydrocarbon flaring.

Research results. FRIC with astralenes at a concentration of 0.1 % by vol. modified under the influence of an alternating low-frequency field has improved operational characteristics: the time when the limit temperature of the surface to be protected increased from 65 to 96 minutes, the adhesive strength increased by 38 %, the oxygen index increased by 11 % compared to the base composition. At the same time, exothermic peaks in the temperature range of 550–700 °C shifted to the domain of larger values by 85 °C, in comparison to the basic composition. Under electrophysical exposure, a regular arrangement of astralenes in the material occurs, as evidenced by a decrease in the dielectric constant of the coating by 45 %, in comparison to an unmodified composition.

Conclusions. Modification of the flame retardant with astralenes leads to an increase in fire retardant efficiency, adhesive strength, thermal stability, a decrease in the flammability and permittivity of the FRIC, provided that the astralenes are uniformly distributed in the coating at a concentration of 0.1 % by vol. The results of neural network modeling permit to make a conclusion that the physicochemical mechanism of increasing the operational characteristics of FRIC with astralenes introduction and electrophysical effects is associated with the uniform distribution of carbon nanostructures in the polymer matrix, a decrease in combustibility with an increase in the adhesive strength of the coating. The data of the research results reflect the possibility of using astralenes as a component of the formulations to increase the operational characteristics of FRIC based on epoxy resins under the conditions of flaring hydrocarbons combustion.

Keywords: modification; fire retardant efficiency; carbon nanostructures; adhesion; thermal stability; combustibility; electrophysical effects; neural network modeling.

For citation: A. V. Ivanov, S. O. Stolyarov, F. A. Dementyev, A. P. Ferulev. Study of the operational characteristics of fireproof coatings based on epoxy resins modified with astralenes. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*, 2020, vol. 29, no. 1, pp. 55–68 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2020.29.01.55-68.

✉ Alexei Vladimirovich Ivanov, e-mail: spark002@mail.ru

Введение

Одним из способов повышения огнестойкости металлических конструкций является применение специальных огнезащитных вспучивающихся композиций (ОВК). Проблема применения ОВК во многом связана с их недостаточной адгезионной прочностью и термической стабильностью в условиях факельного горения углеводородов [1].

На рынке огнезащиты большее распространение получили вспучивающиеся покрытия на основе эпоксидных смол. В сравнении с другими пленкообразователями они обладают низкой вязкостью, способностью к отверждению при комнатной температуре, минимальной усадкой в процессе отверждения, что обеспечивает низкий уровень внутренних напряжений, высокой адгезией к металлу, а также хорошиими антакоррозионными свойствами [1]. В то же время эпоксидные покрытия имеют ряд существенных недостатков, такие как горючесть, хрупкость, низкие прочностные характеристики.

Решение проблемы повышения эксплуатационных характеристик ОВК представляется возможным за счет депонирования в них компонентов, имеющих в своем составе углеродныеnanoструктуры (УНС), которые при относительно малой концентрации способны обеспечить термическую стабиль-

ность теплоизолирующего защитного слоя и адгезионную прочность в условиях быстрого нарастания температуры и удара струи пламени [2].

Анализ способов модификации ОВК в целях повышения их эксплуатационных характеристик позволил выделить наиболее эффективные модифицирующие добавки с УНС, такие как двухстенные (DWCNT), многостенные (MWCNT) углеродные нанотрубки и астралены (Astr) (табл. 1).

Применение УНС с разными номенклатурными показателями и физико-механическими характеристиками в качестве функционального компонента рецептур ОВК приводит к существенному повышению огнезащитной эффективности, увеличению коксового остатка и адгезионной прочности. Однако применение в качестве модifikатора такого вида УНС, как углеродные нанотрубки, для указанных выше веществ в настоящее время ограничено в связи со сложностью синтеза nanoструктур с четко заданными номенклатурными характеристиками [10]. Астралены в отличие от УНТ обладают значительно меньшим разбросом качественных характеристик (табл. 2), что делает их перспективными для использования в качестве наномодификаторов для огнезащитных составов.

Таблица 1. Сведения о способах модификации огнезащитных покрытий углеродными нанокомпонентами
Table 1. Information on how to modify fireproof coatings by nanocomponents

Компонент ОВК, функциональное назначение Fireproof coating component, functional application	Вид нанокомпонента, его концентрация, % масс. Type of nanocomponent, its concentration, % mass	Эффект от модификации Modification effect	Источник Source
Эпоксидная смола SC-15, отвердитель Epoxy resin SC-15, hardener	DWCNT, 0,05–1,0	Уменьшение коэффициента теплового расширения на 40...70 %; повышение температуры стеклования с 85 до 105 °C Reduction of thermal expansion coefficient by 40...70 %; glass transition temperature increase from 85 to 105 °C	[3]
Эпоксидная композиция, отвердитель Epoxy composition, hardener	MWCNT, 1,0	Снижение температуры стеклования со 170 до 159 °C Glass transition temperature decrease from 170 to 159 °C	[4]
Грунт ГФ-021, растворитель огнезащитного покрытия на основе алкидного связующего “Термобарьер” Priming GF-021, solvent fireproof coating based on alkyd binder “Thermobarrier”	MWCNT, 0,10–1,25 1,0	Увеличение адгезии до 40 %; уменьшение коэффициента вспучивания с 27 до 17 %; повышение огнезащитной эффективности в 3 раза; увеличение коксового остатка на 15,7 %; уменьшение кислородного индекса (КИ) на 11,9 % Adhesion increase up to 40 %; a decrease in the coefficient of expansion from 27 to 17 %, an increase in fire retardant efficiency by 3 times; an increase in coke residue by 15.7 %, a decrease in the oxygen index by 11.9 %	[5]
Меламиноалкидные смолы, растворитель, поверхностно-активные вещества Melaminoalkide resins solvent, surfactants	Углеродные нанотрубки (УНТ), 0,05 Carbon Nanotubes (CNT), 0,05	Уменьшение яркости лакокрасочного покрытия и увеличение его адгезии к защищаемому субстрату Reducing the brightness of the paint coating and increasing the adhesion of the coating to the protected substrate	[6]
Фенилон С2, ферромагнитные частицы Phenylone C2, ferromagnetic particles	MWCNT, 0,03; 0,05; 0,1	Увеличение коэффициента теплового расширения на $0,25 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ Thermal expansion coefficient increase by $0.25 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	[7]
ОВК на основе алкидных смол, растворитель Fireproof coating based on alkyd resins, solvent	MWCNT, 0,7–0,9	Увеличение огнезащитной эффективности в 2 раза при содержании MWCNT 0,9 %, адгезии покрытия — с 1,5 до 3 МПа, коксового остатка — с 45 до 93 % A 2-fold increase in fire retardant efficiency with a content of 0.9 %, in coating adhesion from 1.5 to 3 MPa, in coke residue from 45 to 93 %	[8]
Эпоксидный клей, ацетон, спирт Epoxy adhesive, acetone, alcohol	Астралены, 0,25–1,0 Astralene, 0,25–1,0	Увеличение температуры начала термической деструкции на 32 °C, температуры воспламенения вещества на 67 °C, повышение температуры окончания экзотермических процессов An increase in the temperature of the onset of thermal destruction by 32 °C, in the ignition temperature of the substance by 67 °C, in the temperature of the end of exothermic processes	[9]

Таблица 2. Номенклатурные характеристики углеродныхnanoструктур
Table 2. The list of samples involved in the study

Характеристика УНС Characteristics of carbon nanostructures	MWCNT	Astr
Размер, нм / The size, nm	200–3000	80–150
Удельная площадь поверхности, м ² /г / Specific surface area, m ² /g	180–1000	2500
Диаметр, нм / Diameter, nm	2–50	10–30

До настоящего времени отсутствуют сведения об эксплуатационных характеристиках ОВК, модифицированных астраленами, в условиях факельного горения углеводородов. Это определило цель настоящего исследования — изучение влияния астраленов на эксплуатационные характеристики ОВК, а также установление зависимости огнезащитной эффективности модифицированных вспучивающихся покрытий от их термической стабильности, адгезионной прочности и электрофизических свойств.

Материалы и методы исследований

В качестве объекта исследования выбран огнезащитный состав “Термобарьер” 2 (ООО НПК “Огне-ХимЗашита”) на основе диановых эпоксидных смол и отвердителя холодного отверждения. В качестве модификатора использовались углеродные наноструктуры — астралены [11].

Исследуемые составы были получены путем смешивания наномодифицированного отвердителя (компонент В) и полимерного связующего на основе эпоксидных смол (компонент А). Перед смешиванием компонентов в отвердитель вводились астралены в концентрации 0,025–0,1 % об. УНС диспергировались при воздействии источника ультразвука с частотой 100 кГц в течение 15 мин при температуре 40 °C. В ходе экспериментов отдельные образцы подвергались электрофизическому воздействию [12] в момент диспергирования и полимеризации на подложке с параметрами переменного электрического поля $U_{\max} = 56$ В, $f = 50$ Гц. При диспергировании наноматериалов электрическое поле воздействовало непосредственно на модифицирующий отвердитель, а при полимеризации подавалось на металлическую подложку в момент нанесения покрытия и последующего отверждения модифицируемого состава в течение 240 мин. Исследуемые образцы, концентрации астраленов и сведения о наличии или отсутствии электрофизическоговоздействия представлены в табл. 3.

Нанесение огнезащитного покрытия осуществлялось в соответствии с технологическим регламентом № 007 ТУ 20.30.22-007-30642285-2017. В качестве подложки использовались пластины из стали марки Ст3 размером 100×50×6 мм.

Таблица 3. Образцы ОВК на основе состава “Термобарьер” 2 (ТВ 2), используемые в исследовании

Table 3. The list of FPIC samples based on Thermal barrier 2 (TB 2) used in the study

Испытуемый образец Test sample	Концентрация Astr в отвердителе, % об. The concentration of Astr in hardener, % by vol.	Электро- физическое воздействие Electrophysical effect
TB 2	0	—
TB 2 П*	0	+
TB 2 Astr 0,1 %	0,1	—
TB 2 Astr 0,05 %	0,05	—
TB 2 Astr 0,025 %	0,025	—
TB 2 Astr 0,1 % П	0,1	+
TB 2 Astr 0,05 % П	0,05	+
TB 2 Astr 0,025 % П	0,025	+

* П — электрофизическое воздействие / electrophysical effect.

Термическая стабильность ОВК исследовалась методом синхронного термического анализа (СТА) по ГОСТ Р 53293–2009 на установке STA 449 F 3 Jupiter (компании “Netzsch”, Германия). Исследование термической стабильности осуществлялось в платиновых тиглях (Pt/Rh), в среде воздуха, при скорости подачи газа 75 мл/мин и скорости нагрева 10 °C /мин. Проводилось не менее пяти параллельных испытаний. ДСК-держатель оснащался сенсором типа S. Для обработки результатов СТА использовалось программное обеспечение NETSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследование адгезионной прочности проводилось методом отрыва по ГОСТ 32299–2013 и ISO 4624.2002. Измерения выполнялись для трех образцов каждой концентрации, после чего вычислялось среднее значение.

Толщина огнезащитного слоя измерялась магнитным толщиномером МТ-201-00 по ГОСТ Р 51694 и ИСО 2808.

По результатам исследования коксового остатка (КО) в инертной среде был рассчитан кислородный индекс (КИ) ОВК по формуле Ван-Кревелена:

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4\text{КО}, \quad (1)$$

где КО — коксовый остаток, определенный при температуре 875 °C.

Исследование огнезащитной эффективности образцов проводили на лабораторной установке, моделирующей условия факельного углеводородного горения [1]. Образцы помещали в испытательную камеру с пропан-бутановой горелкой с массовым расходом горючего газа 50...60 г/ч и давлением 0,1 МПа. Температуру газового потока и металлической пластины с тыльной стороны контролировали двумя термопарами. За предельное состояние принимали достижение металлической пластины температуры 500 °C по ГОСТ Р 53295–2009. Для каждого образца проводили не менее трех испытаний.

Диэлектрическая проницаемость ϵ модифицированных огнезащитных покрытий определялась резонансным методом с помощью многофункционального измерителя марки XJW01 [13] и вычислялась по формуле

$$\epsilon = \frac{C_x d}{A \epsilon_0}, \quad (2)$$

где C_x — измеренная электрическая емкость, Ф; d — расстояние между обкладками конденсатора, м; A — площадь обкладок, м²; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, Ф/м; $\epsilon_0 = 8,8518 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Для оценки вклада УНС в изменение показателей огнезащитной эффективности исследуемых по-

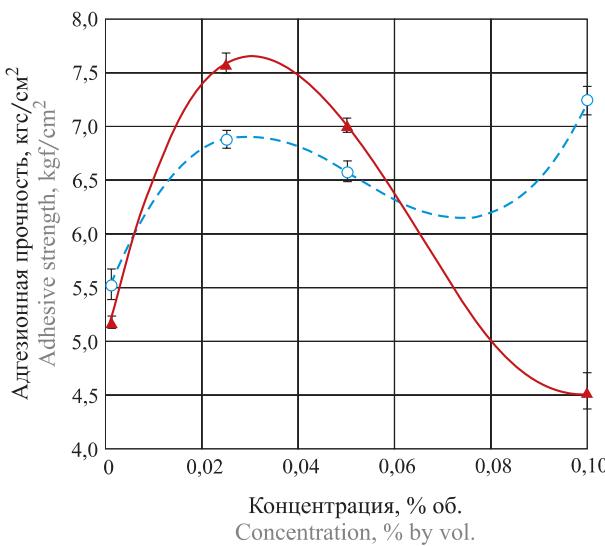


Рис. 1. Адгезионная прочность огнезащитных покрытий, модифицированных астраленами, при электрофизическом воздействии (▲) и без него (○)

Fig. 1. The adhesive strength of fireproof coatings modified with astralenes with electrophysical exposure (▲) and without it (○)

крытий применялся метод нейросетевого моделирования (НС) в программе “Statistica Automated Neural Network” [14].

Результаты исследования

Исследование адгезионной прочности

Исследования показали, что наибольшими значениями адгезионной прочности обладают огнезащитные покрытия с добавлением астраленов 0,025 % об. и при электрофизическому воздействии. При дальнейшем увеличении их концентрации при электрофизическому воздействии адгезионная прочность уменьшается. В случае отсутствия электрофизическоговоздействия с увеличением концентрации астраленов адгезионная прочность покрытия повышается, но в меньшей степени в сравнении с образцами, подвергшимися электрофизическому воздействию (см. табл. 3, рис. 1).

Результаты синхронного термического анализа

Термограммы ТГ- и ДТГ-анализа исследуемых ОВК представлены на рис. 2.

Анализ ТГ-кривых исследуемых образцов указывает на пять основных этапов потери массы Δm (% масс.) огнезащитной композицией в интервалах температур 210–920 °C. Последний этап достигает своего максимума при температуре 881,9 °C. Добавление астраленов в ОВК способствует поступательному увеличению зольного остатка (ЗО).

Сводные результаты ТГ-анализа исследуемых образцов приведены в табл. 4.

Термограммы ДСК исследуемых образцов представлены на рис. 3.

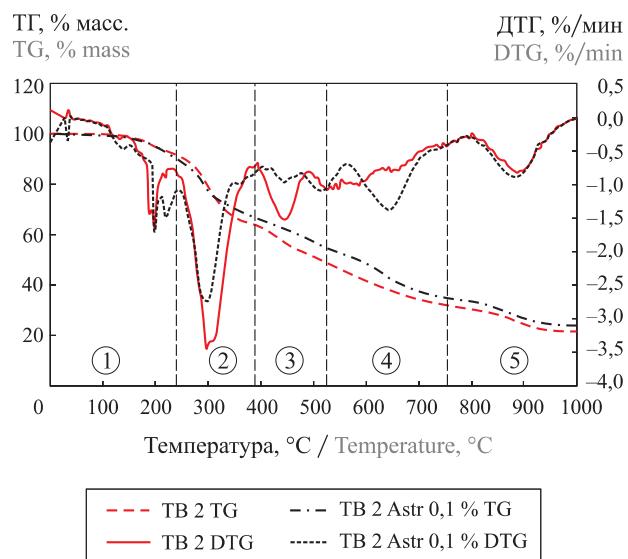


Рис. 2. Термограммы ТГ- и ДТГ-анализа огнезащитного покрытия TB 2 и TB 2 Astr 0,1 % об.: 1–5 — этапы

Fig. 2. Thermograms of TG and DTG analysis of fireproof coating TB 2 and TB 2 Astr 0.1 % by vol.: 1–5 — stages

ДСК, мВт/мг / DSC, mW/mg

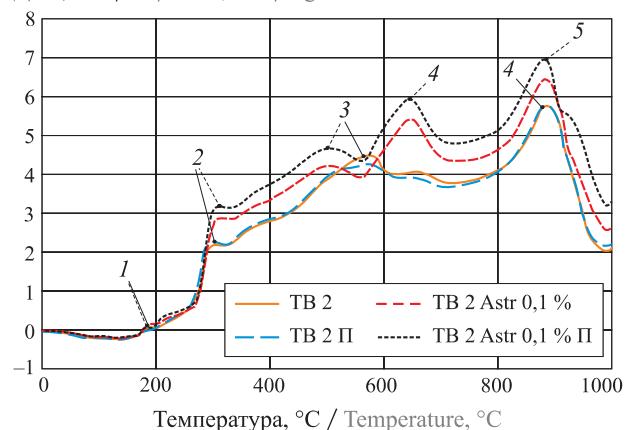


Рис. 3. Термограммы ДСК исследуемых образцов (среда испытания — воздух, скорость нагрева 10 °C/мин): 1–5 — пики

Анализ кривых ДСК свидетельствует о наличии четырех экзотермических пиков у немодифицированных образцов “Термобарьер” 2, а у образцов “Термобарьер” 2, модифицированных астраленами 0,1 % об., при электрофизическому воздействии поля и без него наблюдается пять экзотермических пиков (есть пик в интервале температур от 560 до 700 °C).

Сводные результаты ДСК-анализа исследуемых образцов представлены в табл. 5.

По результатам исследования горючести исследуемых образцов (табл. 6) было выявлено, что добавление астраленов способствует увеличению КИ на 1–1,25 %.

Таблица 4. Результаты исследований термической стойкости наномодифицированных огнезащитных покрытий методом ТГА
Table 4. The results of studies of thermal stability of nano-modified fireproof coatings by the TGA method

Состав Composition	Δm , % масс., при температуре t , °C / Δm , % mass, at temperature t , °C					ЗО при 1000 °C, % Ash residue at 1000 °C, %
	22–200	200–400	400–600	600–800	800–1000	
TB2	5,02	32,12	21,27	10,95	8,68	21,96
TB2 П	5,36	31,22	22,35	11,11	8,49	21,47
TB2 Astr 0,1 %	4,99	28,87	17,79	14,89	9,30	24,16
TB2 Astr 0,1 % П	5,82	27,58	18,05	14,97	9,37	24,21
TB 2 Astr 0,025 %	5,74	27,14	18,05	15,29	9,42	24,36
TB 2 Astr 0,025 % П	6,74	26,03	18,58	15,35	9,47	24,41

Таблица 5. Результаты исследований термической стабильности наномодифицированных огнезащитных покрытий методом ДСК
Table 5. The results of studies of thermal stability of nano-modified fireproof coatings by the DSC method

Состав Composition	$T_{ДСК1}$, °C T_{DSC1} , °C	$q_{дек1}$, мВт/(мг·мин) q_{DSC1} , мW/(mg·min)	$T_{ДСК2}$, °C T_{DSC2} , °C	$q_{дек2}$, мВт/(мг·мин) q_{DSC2} , мW/(mg·min)	$T_{ДСК3}$, °C T_{DSC} , °C	$q_{дек3}$, мВт/(мг·мин) q_{DSC1} , мW/(mg·min)
TB 2	174,8	-0,283	430,0	0,077	778,0	0,039
	191,1	0,100	465,7	-0,162	863,9	0,282
	278,6	-0,728	597,6	0,175	916,9	623,0
	308,9	0,045	636,9	0,059	927,0	0,591
	400,0	0,043	673,0	0,076	991,6	0,207
TB 2 П	172,0	-0,238	465,5	0,165	700,0	0,021
	177,6	0,180	599,9	0,148	858,0	0,314
	275,0	0,816	637,8	0,023	916,5	0,649
	305,1	0,076	676,0	0,061	925,0	0,547
	397,0	0,050	698,0	0,021	995,1	0,133
TB 2 Astr 0,1 % об.	174,4	0,240	469,0	0,093	785,0	-0,062
	193,7	0,166	544,0	0,097	920,0	1,110
	285,0	-1,050	584,0	0,236	927,8	0,245
	322,0	0,027	674,3	0,251	920,1	1,110
	393,0	0,049	697,0	0,131	928,0	0,359
TB 2 Astr 0,1 % об. П	174,0	-0,296	478,0	0,082	776,0	-0,059
	185,4	0,375	544,5	0,121	902,6	1,050
	283,9	1,160	583,2	-0,287	911,1	0,059
	316,0	0,032	667,7	0,301	959,8	0,541
	367,0	0,104	698,0	0,081	988,0	0,288
TB 2 Astr 0,25 % об.	173,7	-0,275	420,0	-3,958	717,0	-4,754
	185,4	0,322	506,5	-4,705	778,0	-4,948
	194,8	-0,242	558,9	-4,266	880,7	-6,817
	228,1	0,009	644,4	-6,070	937,0	-5,086
	282,6	-1,140	644,4	-6,070	986,0	-3,583
TB 2 Astr 0,25 % об. П	173,0	0,240	420,0	0,093	717,0	-0,059
	181,1	0,166	506,5	0,0974	778,0	1,050
	193,8	-1,050	558,9	0,236	880,7	0,059
	222,3	0,027	644,4	0,251	937,0	0,541
	254,8	0,049	644,4	0,131	986,0	0,288

П р и м е ч а н и е . $T_{ДСК1}$, $T_{ДСК2}$, $T_{ДСК3}$ — температуры протекания термохимической реакции для интервалов ДСК-анализа соответственно 25–400, 400–700 и 700–1000 °C; $q_{дек1}$, $q_{дек2}$, $q_{дек3}$ — скорости термохимической реакции соответственно при 25–400, 400–700 и 700–1000 °C.

Н о т е . T_{DSK1} , T_{DSK2} , T_{DSK3} are the thermochemical reaction temperature DSK test intervals 25–400, 400–700 and 700–1000 °C, respectively; q_{DSK1} , q_{DSK2} , q_{DSK3} are the values of the thermochemical reaction rate for temperatures of 25–400, 400–700 and 700–1000 °C, respectively.

Таблица 6. Результаты исследований горючести исследуемых образцов

Table 6. The results of studies of thermal resistance of the test samples

Исследуемый образец Test sample	KO, % Coke residue, %	КИ, % Oxygen index, %
TB 2	26,71	28,18
TB 2 П	25,91	27,86
TB 2 Astr 0,1 % об.	28,08	28,73
TB 2 Astr 0,1 % об. П	28,72	29,00
TB 2 Astr 0,025 % об.	29,07	29,13
TB 2 Astr 0,025 % об. П	29,52	29,31

Исследование огнезащитной эффективности

По результатам исследования огнезащитной эффективности исследуемых образцов ОВК было выявлено, что добавление астраленов в систему ОВК способствует улучшению данной характеристики (рис. 4). При воздействии факельного горения углеводородов контрольный образец достигает предельной температуры 500 °C на 65-й минуте, в то время как образцы, модифицированные астраленами, способны выдерживать данный режим испытаний в течение более длительного времени и эффективнее в среднем на 45 % при концентрации астраленов в отвердителе 0,1 % об. и воздействии переменного электрического поля.

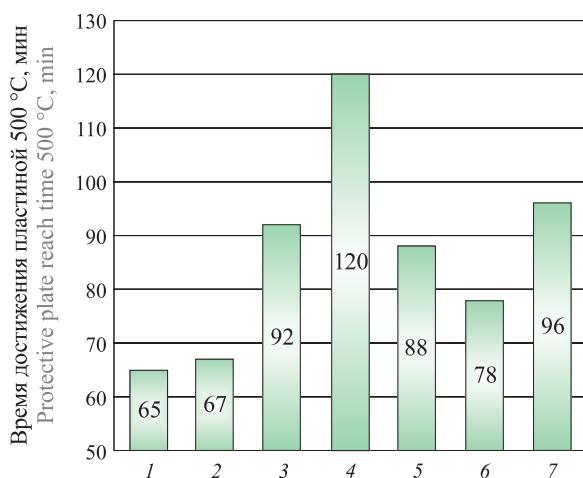


Рис. 4. Гистограмма огнезащитной эффективности исследуемых образцов в условиях факельного горения углеводородов: 1 — TB 2; 2 — TB 2 Astr 0,025%; 3 — TB 2 Astr 0,05%; 4 — TB 2 Astr 0,10%; 5 — TB 2 Astr 0,025% П; 6 — TB 2 Astr 0,05% П; 7 — TB 2 Astr 0,10% П

Fig. 4. A histogram of the indicators of fire retardant efficiency of the test samples in the conditions of flaring of hydrocarbons: 1 — TB 2; 2 — TB 2 Astr 0,025%; 3 — TB 2 Astr 0,05%; 4 — TB 2 Astr 0,10%; 5 — TB 2 Astr 0,025% П; 6 — TB 2 Astr 0,05% П; 7 — TB 2 Astr 0,10% П

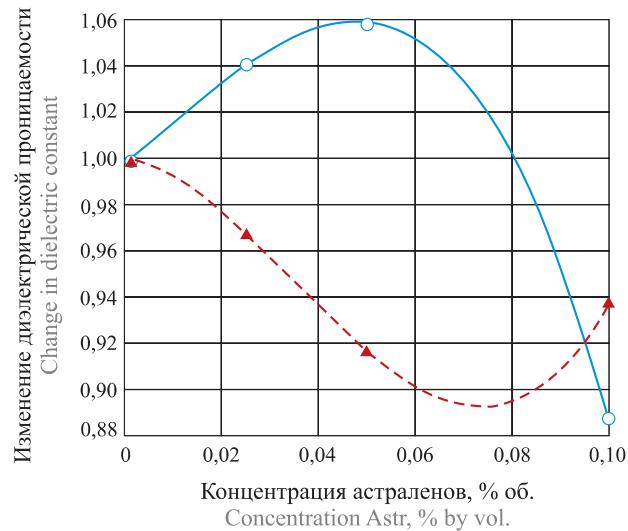


Рис. 5. Динамика изменения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов в зависимости от концентрации астраленов при электрофизическом воздействии (▲) и без него (○)

Fig. 5. The dynamics of changes in the dielectric constant of the studied samples on the concentration of Astralenes with electro-physical exposure (▲) and without it (○)

Исследование диэлектрической проницаемости

По результатам исследования диэлектрической проницаемости (ДП) было выявлено, что добавление астраленов в систему ОВК способствует увеличению ДП при концентрациях 0,025–0,05 % об. (рис. 5). Однако увеличение концентрации до 0,1 % об. приводит к значительному снижению показателей исследуемых свойств на 16 %. Показатели ДП образцов, которые были подвергнуты электрофизическому воздействию, при концентрациях астраленов 0,025–0,5 % об. снижаются, а с увеличением концентрации до 0,1 % об. — повышаются.

Прогнозирование эксплуатационных свойств огнезащитных покрытий, модифицированных астраленами, с помощью нейронных сетей

Для оценки вклада факторов, влияющих на параметры огнезащитной эффективности на основе исследуемых образцов, применялся метод нейросетевого моделирования (НС). Характеристики входных параметров представлены в табл. 7.

Регрессионная модель составлена из восьми переменных: семи независимых предикторов ($X_2 \dots X_7$) и одной целевой зависимой переменной (Y). Для создания модели применялась стратегия автоматизированной нейронной сети с размером обучающей, тестовой и контрольной подвыборок соответственно 70, 20 и 10. Тип сети — многослойный персептрон; минимальное и максимальное количество скрытых нейронов — 4 и 20; количество обучающихся сетей — 200 тыс.; количество сохраненных сетей — 50.

Таблица 7. Характеристика входных (воздействующих) параметров и выходного параметра

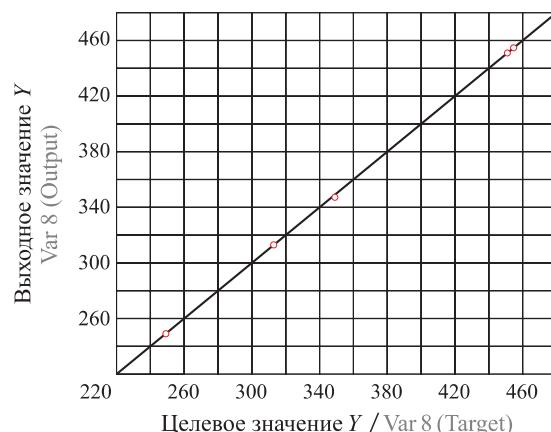
Table 7. Characterization of input (acting) parameters and output parameter

Входные и выходной параметры Input and output parameters	Характеристика Characteristic	Ед. изм. Units of measurement
X_1	Концентрация Astr в отвердителе φ Astr concentration in hardener φ	% об. % by vol.
X_2	Адгезионная прочность Adhesive strength	кгс/см ² kgf/cm ²
X_3	Коэффициент вспучивания* $K_{\text{всп}}$ Expansion coefficient* K_{exp}	—
X_4	Начало экзотермического пика 1 T_1 The beginning of the exothermic peak 1 T_1	°C
X_5	Начало экзотермического пика 2 T_2 The beginning of the exothermic peak 2 T_2	°C
X_6	Начало экзотермического пика 3 T_3 The beginning of the exothermic peak 3 T_3	°C
X_7	Изменение диэлектрической проницаемости Change in dielectric permeability	—
Y	Время достижения предельного состояния металла The time to reach the limit state of metal	мин min

* $K_{\text{всп}} = h_{\text{всп}}/h_0$, где $h_{\text{всп}}$ — высота вспучивающегося слоя, мм; h_0 — исходная толщина покрытия, мм.

$K_{\text{int}} = h_{\text{int}}/h_0$, when h_{int} — the height of the intumescent layer, mm; h_0 — initial coating thickness, mm.

Из 50 сохраненных сетей выбрана одна с минимальной ошибкой контрольной выборки (табл. 8). Данная модель является наиболее “адекватной”, что

**Рис. 6.** Диаграмма рассеяния целевых значений сетей
Fig. 6. Target Scatter Chart

обусловлено высокой обучающей производительностью и минимальной контрольной ошибкой. Это подтверждается диаграммой рассеяния целевых значений выбранных сетей (15.MLP 6-12-1) и выходного значения Y (рис. 6). Из рисунка видно, что диаграмма рассеяния целевых значений отражает совпадение входных данных и целевой переменной.

Анализ чувствительности переменных показывает важность таких входных параметров, как изменение диэлектрической проницаемости (X_7), начало экзотермического пика 1 (X_4), начало экзотермического пика 2 (X_5), а также адгезионная прочность (X_2) (табл. 9).

Нейронная сеть 15.MLP 7-12-1 отражает данные с наименьшей ошибкой и позволяет спрогнозировать время достижения предельного состояния металла, защищаемого ОВК, а также отображает зависимость огнезащитной эффективности огнезащитных покрытий, модифицированных астраленами, от адгезионной прочности и коэффициента вспучивания (рис. 7). С увеличением коэффициента вспучивания

Таблица 8. Параметры сетей с минимальной ошибкой контрольной выборки

Table 8. Network parameters with the minimum control sample error

Индекс Index	Имя сети Network Name	Производительность обучения Training performance	Проверка теста Test performance	Проверка работоспособности Validation performance	Ошибка обучения Training error
15	MLP 6-12-1	0,999996	0,00001	0,00001	0,023
Тестовая ошибка Test error	Проверочная ошибка Validation error	Алгоритм обучения Training algorithm	Функция ошибки Error function	Скрытая активация Hidden activation	Активация выхода Output activation
0,0000	303795	BFGS 21	SOS	Exponential	Identity

Таблица 9. Анализ чувствительности переменных / Table 9. Analysis of the sensitivity of variables

Индекс Index	Характеристика сети Network characteristic	Вклад переменных / Variable contribution						
		Var 7 (X_7)	Var 4 (X_4)	Var 5 (X_5)	Var 6 (X_6)	Var 3 (X_3)	Var 2 (X_2)	
15	MLP 6-12-1	508270,4	235155,9	215627,5	131323,9	9325,992	553,2081	

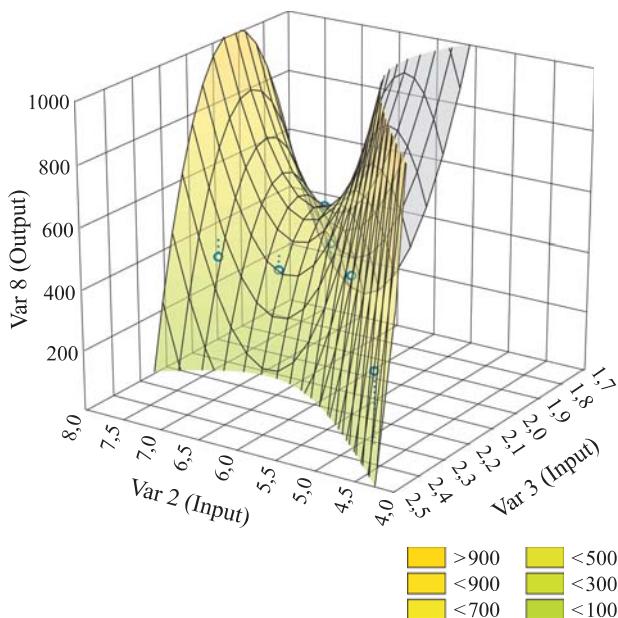


Рис. 7. Зависимость огнезащитной эффективности (Var 8) исследуемых образцов от коэффициента вспучивания (Var 3) и адгезионной прочности (Var 2)

Fig. 7. Dependence of fire retardant efficiency (Var 8) of the test samples on the coefficient of expansion (Var 3) and adhesive strength (Var 2)

чивания адгезионная прочность повышается, а затем уменьшается. При электрофизическом воздействии переменного поля огнезащитная эффективность и время достижения металлом предельного состояния изменяются в большем диапазоне и достигают максимума при значениях адгезионной прочности 7,6 кгс/см² и коэффициента вспучивания 2,1. В этих условиях при увеличении коэффициента вспучивания адгезионная прочность снижается.

Обсуждение результатов исследования

Термограммы исследуемых образцов ОВК характеризуются комплексом последовательных эндогенных и экзогенных и постепенной потерей массы в широком интервале температур. Термограммы ОВК, модифицированных астраленами, отличаются от термограмм базового огнезащитного покрытия наличием экзотермических пиков в диапазоне температур 560–700 °C, что позволяет сделать вывод о наличии экзотермической реакции на данном участке. Это может быть связано с удалением алифатических фрагментов из структуры полимера, насыщением теплоизолирующего слоя NH-группами вторичных аминов с последующей карбонизацией [15].

Температуры максимумов на кривых ДСК-пиков в ОВК, модифицированных астраленами, смешены в область меньших значений, т. е. процесс образования теплоизолирующего слоя начинается раньше. Изменение массы на участке температур 200–400 °C для модифицированных образцов различается на

3,8–5,6 %, а скорость потери массы — на 1,5 %/мин, что свидетельствует о протекании процесса термодеструкции самой композиции и термоокислительной деструкции компонентов механизма интумесценции. Максимальная скорость потери массы соответствует интервалу температур 222–381 °C. Расхождение термограмм ДСК исследуемых образцов прослеживается на температурном участке при температуре 301 °C. Образец “Термобарьер” 2 характеризуется меньшим (на 10,5 %) значением коксового остатка, что свидетельствует о его более низкой термостойкости в сравнении с модифицированными образцами. Для уменьшения скорости потери массы ОВК оптимальным представляется применение углеродных наноструктур в концентрациях 0,025–0,5 % об.

Анализ результатов термического анализа свидетельствует о сравнительно высоких значениях коксового остатка для модифицируемых покрытий (21,47–27,2 %), что позволяет сделать вывод о повышении термической стабильности в сравнении с немодифицированными образцами, при этом увеличиваются значения кислородного индекса от 0,55 до 1,13 % при содержании астраленов в отвердителе 0,025–0,1 % об.

Исследование огнезащитной эффективности исследуемых образцов показало наибольшее увеличение огнезащитной эффективности ОВК при концентрации астраленов в отвердителе 0,025 и 0,1 % об.

По результатам синхронного термического анализа (СТА) было выявлено, что лучшими показателями термической стойкости обладают ОВК, модифицированные астраленами в концентрации 0,025 и 0,1 % об. По результатам исследования адгезионной прочности лучшими показателями обладают также ОВК, модифицированные астраленами в концентрации 0,025 % об. и подвергнутые электрофизическому воздействию.

Высокая теплопроводность астраленов [16] способствует локальной передаче тепловой энергии, которая инициирует процесс дегидратации полимера и увеличение скорости вспучивания (о чем свидетельствуют пики на термограмме ДСК в диапазоне температур 260–330 °C).

При введении астраленов в эпоксидный полимер на границе полимер – металл силы ван-дер-ваальсового взаимодействия усиливаются, что приводит к изменению трехмерной структуры композита (рис. 8) [17].

За счет механического проникновения адгезива в поры и микротрешины защищаемой поверхности астралены, соизмеримые с размерами пор металла, образуют каркасную структуру, что увеличивает адгезионную прочность исследуемых образцов. Аналогичное явление прослеживается и у других видов

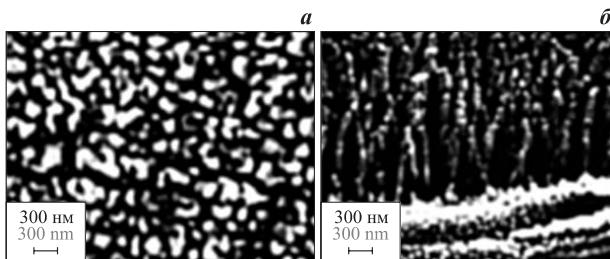


Рис. 8. Структура отверженной эпоксидной матрицы BC-2526, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (SEM): *а* — до введения астраленов; *б* — после введения 3,6 % астраленов [17]

Fig. 8. The structure of the cured epoxy matrix BC-2526, obtained by scanning electron microscopy (SEM): *a* — before introduction of astralenes; *b* — after administration of 3.6 % introduction [17]

УНС [18–20]. Таким образом, данное явление можно охарактеризовать как эффект “наноармирования” полимера ОВК.

Эффект наноармирования [21] способствует увеличению механической прочности пенококса, что позволяет повысить когезионную прочность защитного слоя и сохранить теплоизоляционные свойства в условиях эрозийного воздействия пламени факельного горения углеводородов [22].

В ходе нейросетевого моделирования выявлено, что факторами огнезащитной эффективности ОВК при депонировании астраленов в отвердитель являются: уменьшение диэлектрической проницаемости, вызванное структуризацией УНС при формировании ОВК, начало экзотермического пика 1, начало экзотермического пика 2, адгезионная прочность.

Наиболее оптимальным условием для достижения оптимальных параметров огнезащитной эффективности огнезащитного покрытия, модифицированного астраленами, является адгезионная прочность 7–8 кгс/см² и коэффициент вспучивания порядка 2,35, что соответствует концентрации астраленов 0,025 % об. с электрофизическим воздействием и 0,1 % об. без электрофизического воздействия. С уменьшением адгезионной прочности скорость роста температуры образца при воздействии факельного горения углеводородов увеличивается.

Увеличение концентрации астраленов в системе ОВК при одновременном снижении диэлектрической проницаемости приводит к повышению огнезащитной эффективности состава (рис. 9). Достижение максимальных значений огнезащитной эффективности представляется возможным при характеристиках в области концентраций астраленов 0,05–0,12 % об.

Исследование зависимости огнезащитной эффективности вспучивающихся покрытий от адгезионной прочности показало, что электрофизическое воздействие способствует увеличению огнезащитной эффективности и адгезионной прочности в от-

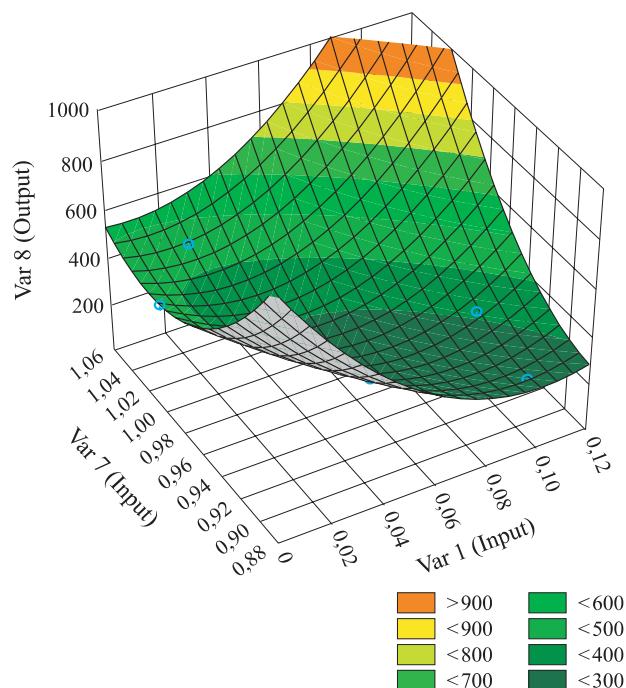


Рис. 9. Зависимость огнезащитной эффективности (Var 8) от концентрации астраленов в отвердителе (Var 1) и диэлектрической проницаемости ОВК (Var 7)

Fig. 9. The dependence of fire retardant efficiency on the concentration of astralenes in the hardener and the dielectric constant of FRIC

личие от образцов без электрофизического воздействия, что вызвано структуризацией УНС в ОВК. Показатели адгезионной прочности влияют на огнезащитную эффективность исследуемых образцов (рис. 10). Адгезионная прочность образцов, подвергшихся электрофизическому воздействию, изменяется в пределах 4,5–7,6 кгс/см². При этом максимальных значений огнезащитной эффективности исследуемые образцы достигают при адгезионной прочности от 4,5 до 7 кгс/см². Данные значения соответствуют концентрациям астраленов в отвердителе 0,05 и 0,1 % об. Промежуточное значение 5,5 кгс/см² соответствует наименьшему значению огнезащитной эффективности, характерной для немодифицированных образцов. Максимальным значениям адгезионной прочности и огнезащитной эффективности соответствует образец, модифицированный астраленами в концентрации 0,1 % об. без электрофизическому воздействия. Модификация огнезащитных составов исследуемыми УНС способствует повышению огнезащитной эффективности и адгезионной прочности за исключением образца, модифицированного астраленами в концентрации 0,025 % об. без электрофизическому воздействия.

Исследование зависимости огнезащитной эффективности ОВК от диэлектрической проницаемости (рис. 11) показало, что с ее уменьшением огнезащитная эффективность возрастает на 29 %. Очевид-

Выходы

По результатам исследования было выявлено, что добавление астраленов в концентрациях 0,025–0,1 % об. в систему отвердителя ОВК на основе эпоксидных смол с последующим электрофизическими воздействием способствует улучшению эксплуатационных характеристик: увеличению адгезионной прочности на 38,2 %, уменьшению горючести материала на 10,5 %, увеличению зольного остатка на 11 %, а также изменению электрофизических свойств вещества. Это приводит к повышению огнезащитной эффективности на 44,7 %.

Анализ расчетных значений горючести исследуемых образцов выявил, что астралены несущественно влияют на снижение горючести материала, увеличивая термическую стабильность на 1,00–1,25 %.

Снижение диэлектрической проницаемости ОВК при концентрациях астраленов 0,025–0,1 % об. и электрофизическому воздействию свидетельствует об увеличении электропроводности исследуемых образцов и более равномерном распределении наноструктур в системе ОВК за счет электрофизического воздействия на исследуемые образцы.

Наноармирование образцов ОВК астраленами позволяет ограничить распространение пламени на поверхности полимера и увеличить время его полного выгорания, что придает защитному теплоизолирующему слою “кокса” большую термическую стабильность в сравнении с базовым составом и обеспечивает более высокие показатели адгезионной прочности полимера по отношению к металлу.

Нейросетевое моделирование процесса влияния астраленов на огнезащитную эффективность ОВК показывает, что существует зависимость огнезащитной эффективности от концентрации астраленов в отвердителе и диэлектрической проницаемости, начиная температуры экзотермических реакций и адгезионной прочности. Установление этой зависимости позволит обеспечить создание условий для повышения огнезащитной эффективности ОВК при тепловом и эрозийном воздействии факельного горения углеводородов.

Установление взаимосвязи между огнезащитной эффективностью ОВК и их термической стабильностью, адгезионной прочностью и электрофизическими свойствами показало, что модификация огнезащитных составов астраленами способствует повышению огнезащитной эффективности и адгезионной прочности, за исключением образца, модифицированного астраленами в концентрации 0,025 % об. без электрофизического воздействия. Можно сделать вывод, что с увеличением электропроводности модифицированных ОВК повышаются их огнезащитные характеристики.

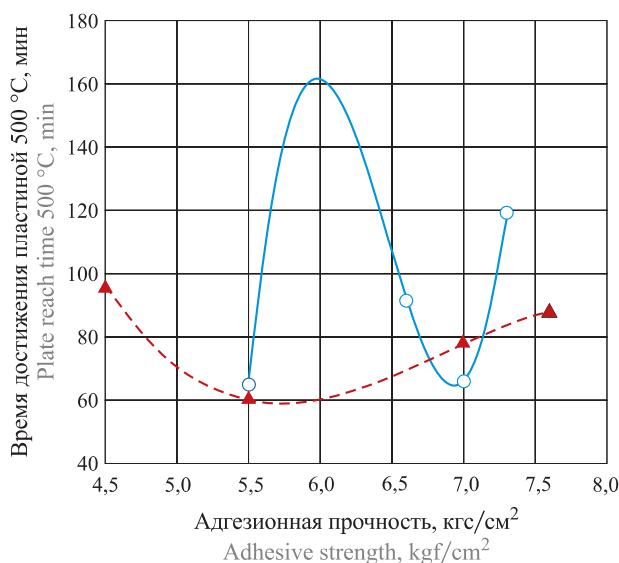


Рис. 10. Зависимость огнезащитной эффективности от адгезионной прочности исследуемых образцов при электрофизическому воздействии (▲) и без него (○)

Fig. 10. The dependence of fire retardant efficiency on the concentration of astralenes on the adhesive strength indicators of studied samples with electrophysical impact (▲) and without it (○)

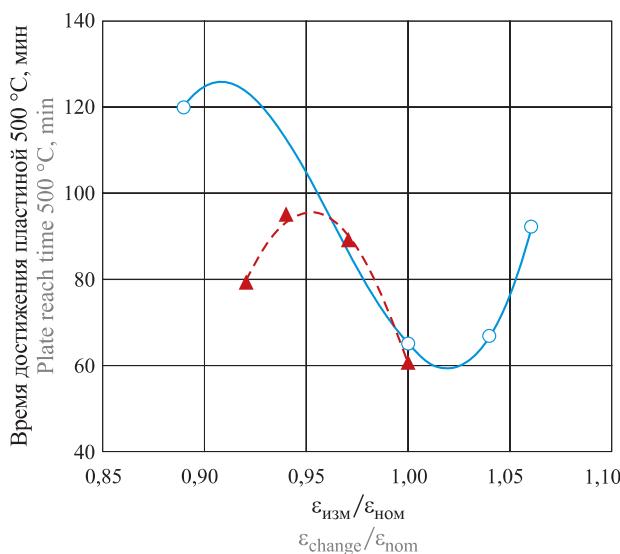


Рис. 11. Зависимость огнезащитной эффективности от диэлектрической проницаемости при электрофизическому воздействии (▲) и без него (○)

Fig. 11. Dependence of fire retardant efficiency on dielectric permeability with electrophysical impact (▲) and without it (○)

но, что равномерность распределения наноструктур в полимере напрямую влияет на огнезащитную эффективность ОВК. Чем больше электропроводность ОВК, модифицированных астраленами, тем выше их огнезащитные характеристики. Равномерное распределение наноструктур достигается путем электрофизического воздействия переменного электрофизического поля [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цой А. А. Методика определения эффективности огнезащитных покрытий для стальных конструкций в условиях факельного углеводородного горения : дис. ... канд. техн. наук. — СПб., 2017. — 134 с.
2. Мостовой А. С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения : дис. ... канд. техн. наук. — Саратов, 2014. — 153 с.
3. Ganguli S., Aglan H., Dennig P., Irvin G. Effect of loading and surface modification of MWCNTs on the fracture behavior of epoxy nanocomposites // Journal of Reinforced Plastics and Composites. — 2006. — Vol. 25, No. 2. — P. 175–188. DOI: 10.1177/0731684405056425.
4. Кондрашов С. В., Дьячкова Т. П., Богатов В. А., Мансурова И. А., Мараховский П. С., Мокрецова И. А., Фокин А. С. Использование углеродных нанотрубок для увеличения теплостойкости эпоксидных связующих // Перспективные материалы. — 2013. — № 2. — С. 17–23.
5. Иванов А. В., Боева А. А., Ивахнюк Г. К., Терехин С. Н., Пророк В. Я. Исследование эксплуатационных характеристик наномодифицированных огнезащитных вспучивающихся композиций в условиях углеводородного пожара на объектах транспортировки нефтепродуктов // Пожаро-взрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. — 2017. — Т. 26, № 10. — С. 5–19. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.10.5-19.
6. Николайчик А. В., Прокопчук Н. Р. Выбор оптимального способа введения углеродных наноматериалов в органорастворимые лакокрасочные материалы // Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. — 2009. — Т. 1, № 4. — С. 68–71.
7. Яновский Ю. Г., Козлов Г. В., Буря А. И., Липатов Ю. С. Тепловое расширение полимерных композитов, наполненных углеродными нанотрубками // Физическая мезомеханика. — 2007. — Т. 10, № 6. — С. 63–67.
8. Зыбина О. А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов : дис. ... д-ра техн. наук. — СПб., 2015. — 260 с.
9. Иванов А. В., Скрипник И. Л., Дементьев Ф. А., Ловчиков В. А. Исследование модифицированных полимерных композиций для улучшения их свойств // Техносферная безопасность. — 2019. — № 1(22). — С. 89–96.
10. Shames A. I., Katz E. A., Panich A. M., Mogilyansky D., Mogilko E., Grinblat J., Belousov V. P., Belousova I. M., Ponomarev A. N. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // Diamond and Related Materials. — 2009. — Vol. 18, No. 2–3. — P. 505–510. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056.
11. Yu C., Yang J., Zhao C., Fan X., Wang G., Qiu J. Nanohybrids from NiCoAl-LDH coupled with carbon for pseudocapacitors: understanding the role of nano-structured carbon // Nanoscale. — 2014. — Vol. 6, No. 6. — P. 3097–3104. DOI: 10.1039/c3nr05477b.
12. Пат. 2479005 Российской Федерации. МПК G05B 24/02 (2006.01), H03B 28/00 (2006.01). Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз / Ивахнюк Г. К., Матюхин В. Н., Клачков В. А., Шевченко А. О., Князев А. С., Ивахнюк К. Г., Иванов А. В., Родионов В. А. — № 2011118347/08; заявл. 21.01.2010; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.
13. Baker N., Armstrong J. A. Von Hippel–Lindau disease // Neurocutaneous Disorders. — 2004. — P. 66–70. DOI: 10.1017/cbo9780511545054.009.
14. Королев Д. С., Каляч А. В., Каргашилов Д. В., Сорокина Ю. Н. Прогнозирование основных показателей пожаровзрывобезопасности органических соединений с помощью дескрипторов и искусственных нейронных сетей, используемых в расчете пожарного риска // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. — 2015. — Т. 24, № 9. — С. 32–38. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.32-38.
15. Павлович А. В., Дринберг А. С., Машляковский Л. Н. Огнезащитные вспучивающиеся лакокрасочные покрытия. — М. : ЛКМ-пресс, 2018. — 488 с.
16. Zhang Y., Xiao S., Wang Q., Liu S., Qiao Z., Chi Z., Xu J., Economy J. Thermally conductive, insulated polyimide nanocomposites by AlO(OH)-coated MWCNTs // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — Vol. 21, No. 38. — P. 14563–14568. DOI: 10.1039/C1JM12450A.
17. Гуняев Г. М., Комарова О. А., Ильченко С. И., Алексашин В. М., Пономарев А. Н., Деев И. С., Никитин В. А. Фуллероидные наноматериалы — активные структурные модификаторы полимеров и полимерных композитов // Пластические массы. — 2003. — № 10. — С. 18–21.
18. Frankland S. J. V., Caglar A., Brenner D. W., Griebel M. Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube — polymer interfaces // The Journal of Physical Chemistry B. — 2002. — Vol. 106, No. 12. — P. 3046–3048. DOI: 10.1021/jp015591+.

19. Ильченко С. И., Гуняев Г. М., Алексашин В. М., Пономарев А. Н., Комарова О. А., Деев И. С. Углеродные наночастицы, структурные модификаторы и упрочнители полимеров и полимерных композитов // Авиационные материалы и технологии. — 2004. — № 2. — С. 36–54.
20. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // Carbon. — 1993. — Vol. 31, No. 8. — P. 1219–1230. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90079-p.
21. Kazakov U. N., Petrosyan S. M., Datcenko A. A. Nanoreinforcing of slip rings for maintenance of an arch stabilisation and erosive firmness // 2010 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering. — IEEE, 2010. — P. 355–362. DOI: 10.1109/apede.2010.5624087.
22. Kugler S., Kowalczyk K., Spychar T. Hybrid carbon nanotubes/graphene_modified_acrylic_coats // Progress in Organic Coatings. — 2015. — Vol. 85. — P. 1–7. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.02.019.

REFERENCES

1. A. A. Tsos. *Method for determining the effectiveness of flame retardant coatings for steel structures under flare hydrocarbon combustion conditions*. Cand. Sci. (Eng.) Diss. Saint Petersburg, 2017. 134 p. (in Russian).
2. A. S. Mostovoy. *Development of compositions, technologies and determination of the properties of micro- and nanofilled epoxy composites for functional purposes*. Cand. Sci. (Eng.) Diss. Saratov, 2014. 153 p. (in Russian).
3. S. Ganguli, H. Aglan, P. Denning, G. Irvin. Effect of loading and surface modification of MWCNTs on the fracture behavior of epoxy nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006, vol. 25, no. 2, pp. 175–188. DOI: 10.1177/0731684405056425.
4. S. V. Kondrashev, T. P. Dyachkova, V. A. Bogatov, I. A. Mansurova, P. S. Marakhovskii, I. A. Mokretsova, A. S. Fokin. Use of carbon nanotubes for epoxy binders heat resistance increase. *Perspektivnye materialy / Perspective Materials*, 2013, no. 2, pp. 17–23 (in Russian).
5. A. V. Ivanov, A. A. Boeva, G. K. Ivakhnyuk, S. N. Terekhin, V. Ya. Prorok. Research of operational characteristics of nanomodified fire-resistant intumescent compositions in the conditions of hydrocarbon fire at oil transportation facilities. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 10, pp. 5–19 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.10.5-19.
6. A. V. Nikolaychik, N. R. Prokopchuk. Selection of the optimal method for introducing carbon nano-materials into organosoluble paints and varnishes. *Trudy BGTU. Seriya 4: Khimiya, tekhnologiya organiceskikh veshchestv i biotekhnologiya / Proceedings of BSTU. Series 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology*, 2009, vol. 1, no. 4, pp. 68–71 (in Russian).
7. Yu. G. Yanovsky, G. V. Kozlov, A. I. Burya, Yu. S. Lipatov. Thermal expansion of polymer composites filled with carbon nanotubes. *Fizicheskaya mezomechanika / Physical Mesomechanics*, 2007, vol. 10, no. 6, pp. 63–67 (in Russian).
8. O. A. Zybina. *Theoretical principles and technology of fire-retardant intumescent materials*. Dr. Sci. (Eng.) Diss. Saint Petersburg, 2015. 260 p. (in Russian).
9. A. V. Ivanov, I. L. Skrypnik, F. A. Dementiev, V. A. Lovchikov. Study of modified polymeric compositions to improve their properties. *Tekhnosfernaya bezopasnost / Technosphere Safety*, 2019, no. 1(22), pp. 89–96 (in Russian).
10. A. I. Shames, E. A. Katz, A. M. Panich, D. Mogilyansky, E. Mogilko, J. Grinblat, V. P. Belousov, I. M. Belousova, A. N. Ponomarev. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles. *Diamond and Related Materials*, 2009, vol. 18, no. 2-3, pp. 505–510. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056.
11. C. Yu, J. Yang, C. Zhao, X. Fan, G. Wang, J. Qiu. Nanohybrids from NiCoAl-LDH coupled with carbon for pseudocapacitors: understanding the role of nano-structured carbon. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, no. 6, pp. 3097–3104. DOI: 10.1039/c3nr05477b.
12. G. K. Ivakhnjuk, V. N. Matjukhin, V. A. Klachkov, A. O. Shevchenko, A. S. Knjazev, K. G. Ivakhnjuk, A. V. Ivanov, V. A. Rodionov. *Method and apparatus for controlling physical-chemical processes in substance and on a phase boundary*. Patent RU, no. 2479005, publ. date 10.04.2013, bull. no. 10 (in Russian).
13. N. Baker, J. A. Armstrong. Von Hippel–Lindau disease. *Neurocutaneous Disorders*, 2004, pp. 66–70. DOI: 10.1017/cbo9780511545054.009.
14. D. S. Korolev, A. V. Kalach, D. V. Kargashilov, Yu. N. Sorokina. Forecast of major indicators of fire and inflammation organic compounds using descriptors and artificial neural networks used in the evaluation of fire risk. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 9, pp. 32–38 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.32-38.

15. A. V. Pavlovich, A. S. Drinberg, L. N. Mashlyakovskiy. *Ognezashchitnyye vspuchivayushchiyesya lakokrasochnyye pokrytiya* [Fireproof intumescent coatings]. Moscow, LKM-press Publ., 2018. 488 p. (in Russian).
16. Y. Zhang, S. Xiao, Q. Wang, S. Liu, Z. Qiao, Z. Chi, J. Xu, J. Economy. Thermally conductive, insulated polyimide nanocomposites by AlO(OH)-coated MWCNTs. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no. 38, pp. 14563–14568. DOI: 10.1039/C1JM12450A.
17. G. M. Gunyaev, O. A. Komarova, S. I. Ilchenko, V. M. Aleksashin, A. N. Ponomarev, I. S. Deev, V. A. Nikitin. Fulleroid nanomaterials — active structural modifiers of polymers and polymer composites. *Plasticheskie massy / Plastics*, 2003, no. 10, pp. 18–21 (in Russian).
18. S. J. V. Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner, M. Griebel. Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube — polymer interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, no. 12, pp. 3046–3048. DOI: 10.1021/jp015591+.
19. S. I. Ilchenko, G. M. Gunyaev, V. M. Aleksashin, A. N. Ponomarev, O. A. Komarova, I. S. Deev. Carbon nanoparticles, structural modifiers and hardeners of polymers and polymer composites. *Aviacionnye materialy and tehnologii / Aviation Materials and Technologies*, 2004, no. 2, pp. 36–54 (in Russian).
20. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel. Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*, 1993, vol. 31, no. 8, pp. 1219–1230. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90079-p.
21. U. N. Kazakov, S. M. Petrosyan, A. A. Datcenko. Nanoreinforcing of slip rings for maintenance of an arch stabilisation and erosive firmness. In: *2010 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering*. IEEE, 2010, pp. 355–362. DOI: 10.1109/apede.2010.5624087.
22. S. Kugler, K. Kowalczyk, T. Spychaj. Hybrid carbon nanotubes/graphene_modified_acrylic_coats. *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 85, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.02.019.

Поступила 26.12.2019, после доработки 20.01.2020;
принята к публикации 02.02.2020

Received 26 December 2019; Received in revised form 20 January 2020;
Accepted 2 February 2020

Информация об авторах

ИВАНОВ Алексей Владимирович, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; Researcher ID: S-9000-2019; ORCID: 0000-0002-4854-9321; e-mail: spark002@mail.ru

СТОЛЯРОВ Святослав Олегович, адъюнкт кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет государственной противопожарной службы МЧС России, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; Researcher ID: AAH-8533-2019; ORCID: 0000-0002-6460-209X; e-mail: 79990252529@yandex.ru

ДЕМЕНТЬЕВ Федор Алексеевич, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры криминалистики и инженерно-технических экспертиз, Санкт-Петербургский университет государственной противопожарной службы МЧС России, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID: 0000-0003-1863-3001; e-mail: demafa@mail.ru

ФЕРУЛЕВ Андрей Петрович, директор по развитию ООО “Научно-производственная компания “ОгнеХимЗашита”, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID: 0000-0001-7774-6212; e-mail: mail@OgneHimZashita.ru

Information about the authors

Alexei V. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Docent, Associate Professor of Department of Fire Safety of Technological Processes and Production, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, Saint Petersburg, Russian Federation; Researcher ID: S-9000-2019; ORCID: 0000-0002-4854-9321; e-mail: spark002@mail.ru

Svyatoslav O. STOLYAROV, Adjunct, Department of Fire Safety of Technological Processes and Production, Saint Petersburg University of the State Fire Service of Emercom of Russia, Saint Petersburg, Russian Federation; Researcher ID: AAH-8533-2019; ORCID: 0000-0002-6460-209X; e-mail: 79990252529@yandex.ru

Fedor A. DEMENTYEV, Cand. Sci. (Eng.), Docent, Associate Professor of Criminalistics and Engineering Expertise Department, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, Saint Petersburg, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-1863-3001; e-mail: demafa@mail.ru

Andrey P. FERULEV, Development Director, Research and Production Company “OgneHimZashita” LLC, Saint Petersburg, Russian Federation; ORCID: 0000-0001-7774-6212; e-mail: mail@OgneHimZashita.ru