

О. В. БЕЗЗАПОННАЯ, канд. техн. наук, доцент, старший научный сотрудник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: bezzaponnay@mail.ru)

Е. В. ГОЛОВИНА, адъюнкт, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: ekaterinagolovina@yandex.ru)

А. Ю. АКУЛОВ, канд. техн. наук, доцент, начальник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: akulov-07@mail.ru)

А. В. КАЛАЧ, д-р хим. наук, профессор, заместитель начальника по научной работе, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: a_kalach@mail.ru)

С. В. ШАРАПОВ, д-р техн. наук, профессор, начальник Научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности (НИИПИИИТвОБЖ), Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России (Россия, 193079, г. Санкт-Петербург, Октябрьская наб., 35)

Е. В. КАЛАЧ, канд. техн. наук, доцент кафедры физики, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: EVKalach@gmail.com)

УДК 614.841.34

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОСТАВОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

Приведены результаты исследований вспучивающихся огнезащитных составов различной химической природы, полученных в инертной среде аргона и в окислительной среде воздуха методом синхронного термического анализа (Nietzsch STA 449 F5 Jupiter®). Установлено, что значения температур максимумов на кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ-пиков) в окислительной среде смещены в область меньших значений. Показано, что скорость потери массы в окислительной среде на 6–15 % выше, чем в инертной, что свидетельствует о протекании не только процесса термодеструкции, но и термоокислительной деструкции компонентов интумесцентных композиций. Выявлено, что наибольшая скорость потери массы для всех анализируемых огнезащитных составов и, соответственно, наибольшая интенсивность процесса интумесценции с выделением газов и образованием пенококса наблюдаются в интервале температур 300–410 °С. Установлено, что самой высокой скоростью потери массы отличается огнезащитный состав, представляющий собой водно-дисперсную винилацетатную краску, что свидетельствует о выделении большого количества газов в ходе термоокислительной деструкции. Этот же материал отличается самым низким значением коксового остатка, являющегося показателем термостойкости пенококса. Предложены пути совершенствования анализируемых огнезащитных материалов.

Ключевые слова: огнезащитные составы интумесцентного типа; металлические конструкции; синхронный термический анализ; горючесть; коксовый остаток; кислородный индекс; антипирены; стабилизация; армирование.

DOI: 10.18322/PVB.2017.26.12.14-24

Введение

При строительстве объектов нефтегазового комплекса широко используются металлические конструкции (емкости для хранения нефтепродуктов, технологические трубопроводы, конструкции насосных и компрессорных цехов и др.), характеризующиеся высокой прочностью, долговечностью и от-

носительной легкостью. Однако при воздействии высоких температур, развивающихся во время пожара, они деформируются, теряют устойчивость и несущую способность. При этом необходимо отметить, что объекты нефтегазового комплекса являются источником повышенной взрывопожароопасности, связанной с добычей, обработкой и транс-

портировкой легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, а также взрывоопасных газов. Кроме того, к разрабатываемым огнезащитным материалам, применяемым в нефтегазовом комплексе, предъявляются более строгие требования: обеспечение огнезащиты как в условиях стандартного пожара, так и в условиях углеводородного пожара; обладание повышенной стойкостью к агрессивным средам (коррозионной устойчивостью) и воздействию атмосферных условий. В связи с этим огнезащита металлических конструкций является одной из актуальных проблем увеличения огнестойкости металлоконструкций и повышения пожарной безопасности защищаемых объектов в целом.

В последние годы в качестве огнезащитных средств для металлических конструкций в различных отраслях промышленности наиболее широко применяются вспучивающиеся (интумесцентные) материалы благодаря высоким огнезащитным свойствам, долговечности, относительной “экологичности” (отсутствию выделения токсичных веществ при горении), легкости и скорости монтажа.

Явление вспучивания в процессе воздействия высоких температур происходит под действием одновременно вспенивания и карбонизации горящей полимерной системы. Образующийся пенококс имеет объем, в 20–40 раз превышающий первоначальный объем покрытия, и выполняет сразу несколько функций: выступает в качестве физического барьера, снижающего тепло- и массоперенос от газовой фазы к поверхности металла; затрудняет поступление горючих газов, выделяющихся в ходе термодеструкции огнезащитного материала в пламенную зону; препятствует диффузии кислорода воздуха во внутренние слои пенококса для протекания нежелательных процессов окисления компонентов огнезащитной композиции. Химические процессы, протекающие в ходе термоокислительной и термодеструкции огнезащитного материала, приводят к выделению инертных по отношению к горению газов (диоксида углерода, паров воды, азота), что способствует флегматизации горения и охлаждению нагретых слоев материала. Кроме того, происходит ингибирование активных радикалов, образующихся при термолизе состава за счет взаимодействия с радикалами ингибиторов, присутствующими в составе. И самым эффективным фактором, приводящим к снижению температуры как огнезащитного состава, так и защищаемой металлической конструкции, является эндотермический эффект последовательно и параллельно протекающих химических процессов и фазовых превращений, претерпеваемых огнезащитной композицией в ходе термодеструкции состава и образования пенококса. Чем больше суммарный эндотермический эффект протекающих процессов, тем

эффективнее работает огнезащитный состав. Для образующегося пенококса важно, чтобы его теплопроводность была как можно ниже, а удельная теплоемкость — выше. При образовании пенистого огнезащитного слоя теплопередача в сторону подложки уменьшается до 100 раз [1].

Для конструкций из стали без огнезащиты предел огнестойкости, как правило, не превышает 15 мин. С помощью современных огнезащитных тонкослойных покрытий можно повысить предел огнестойкости конструкции до 90 мин и более при толщине покрытия 4–5 мм [2]. Однако в соответствии с нормативными требованиями и практикой пожаротушения предел огнестойкости должен быть еще выше (120 мин и более). В связи с этим перед исследователями стоят сложные задачи как по совершенствованию существующих составов, так и по разработке новых, более эффективных огнезащитных композиций.

Испытания на огнезащитную эффективность различных по своей химической природе огнезащитных покрытий проводятся в соответствии с ГОСТ 53295–2009. Однако это требует наличия сложной установки, больших финансовых затрат и зачастую просто недоступно. Многие характеристики огнезащитных составов, влияющие на огнезащитную эффективность, в частности термостойкость, характеризующаяся потерей массы и величиной коксового или зольного остатка, а также горючесть (величина экзотермического эффекта термоокислительной деструкции) огнезащитных композиций, могут быть определены с помощью метода термического анализа. Основными способами повышения термостойкости, снижения горючести и, как следствие, повышения огнезащитной эффективности полимерных вспучивающихся составов являются: дополнительное введение в полимерную матрицу полимерной добавки, трансформирующейся при воздействии высоких температур в полимерные цепи полиариленов, после конденсации которых образуется кокс [3]; введение ингибиторов газофазных реакций горения [4]; применение антипиренов, эффективность которых значительно повышается в результате образования активных частиц в широком интервале температур, совпадающем с температурами разложения большого числа полимеров [3–5]; введение наполнителей (алюмосиликатов, графита), снижающих горючесть полимерной интумесцентной композиции [6, 7]; применение таких стабилизаторов, как силикаты [8, 9], органосилоксаны и полиорганосилоксаны, при термолизе которых образуется керамическое покрытие [3]; введение соединений, уменьшающих выход газообразных продуктов деструкции и направляющих процесс деструкции по пути образования кокса [10]; приме-

нение добавок, влияющих на теплоемкость и теплопроводность либо разлагающихся с поглощением тепла [3, 10]; дополнительное армирование (стекловолокном, базальтовым волокном, муллитокремнеземной ватой и др.) [11, 12]. Однако поиск наиболее эффективной рецептуры для каждой конкретной огнезащитной композиции является индивидуальной и достаточно сложной задачей. При совершенствовании огнезащитных материалов необходимо учитывать, что введение различных добавок, повышающих термостойкость, зачастую приводит к снижению коэффициента вспучивания интумесцентной композиции.

Целью настоящей работы является анализ огнезащитных составов интумесцентного типа различной химической природы и поиск возможных способов повышения их термостойкости, снижения горючести и, как следствие, повышения огнезащитной эффективности.

Материалы и методы исследований

Исследование образцов огнезащитных материалов проводили методом синхронного термического анализа (Nietzsch STA 449 F5 Jupiter®) в платиновых тиглях в интервале температур 25–900 °С, со скоростью нагрева 20 °С/мин. Форма образца — диск диаметром 5 мм, толщиной 0,2 мм и массой 5–6 мг.

В ходе комплексного термического анализа исследовались образцы огнезащитных материалов интумесцентного типа различной химической при-

роды разных производителей: огнезащитный состав А1 представлял собой органоразбавляемую акриловую композицию, В2 — водно-дисперсную винилацетатную краску, Э3 — органоразбавляемую эпоксидную композицию, Д4 — краску на основе органического растворителя.

Результаты исследований и их обсуждение

Термограммы анализируемых огнезащитных составов в инертной среде аргона и в атмосфере воздуха представлены на рис. 1–8. Результаты, полученные после обработки экспериментальных кривых с помощью программного обеспечения Proteus, представлены в табл. 1.

Термограммы огнезащитных составов интумесцентного типа характеризуются комплексом последовательных эндо- и экзопиков и постепенной потерей массы в широком интервале температур. Термограммы огнезащитных составов, полученные в атмосфере воздуха, отличаются от термограмм, полученных в аргоне, наличием ярко выраженных экзотермических пиков (особенно для образцов В2 и Э3), свидетельствующих о протекании процесса окисления (горения) образовавшихся пенококсов.

Температуры максимумов на кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ-пиков) в окислительной среде смещены в область меньших значений (за исключением образца Д4), т. е. в присутствии кислорода воздуха процесс интумесценции начинается раньше (при меньших температурах).

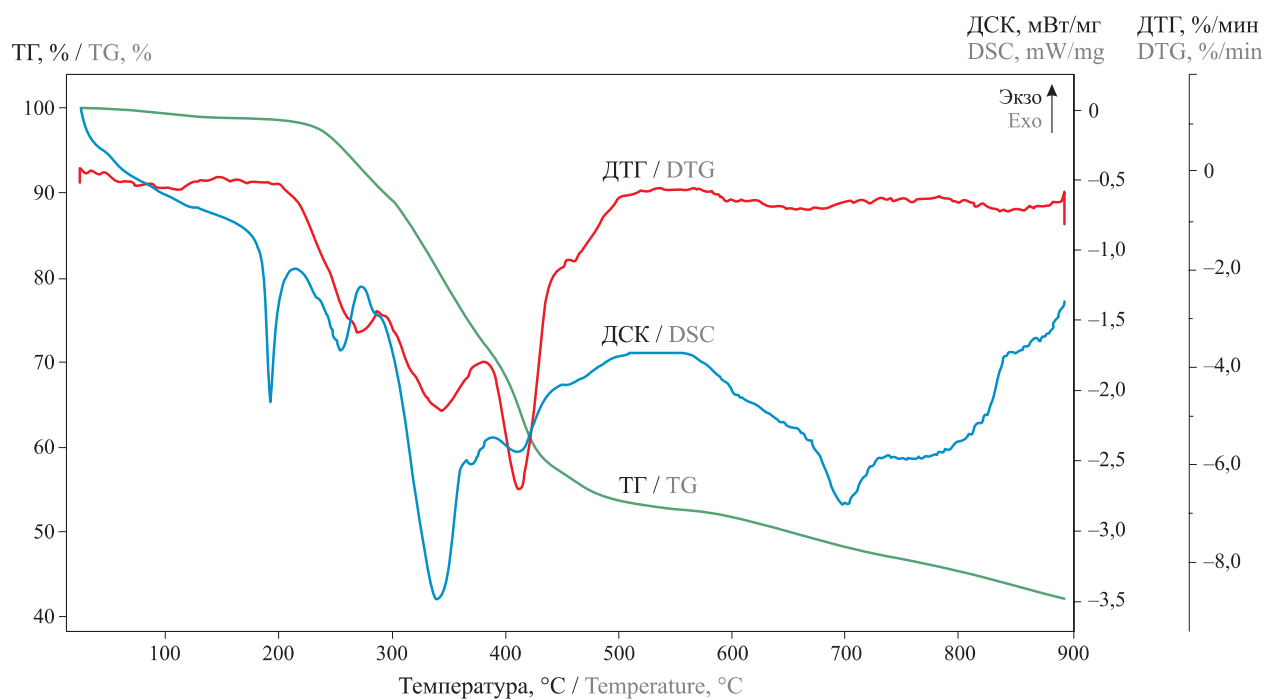


Рис. 1. Термограмма огнезащитного материала А1 в атмосфере аргона

Fig. 1. Thermogram of fire-retardant material A1 in an argon atmosphere

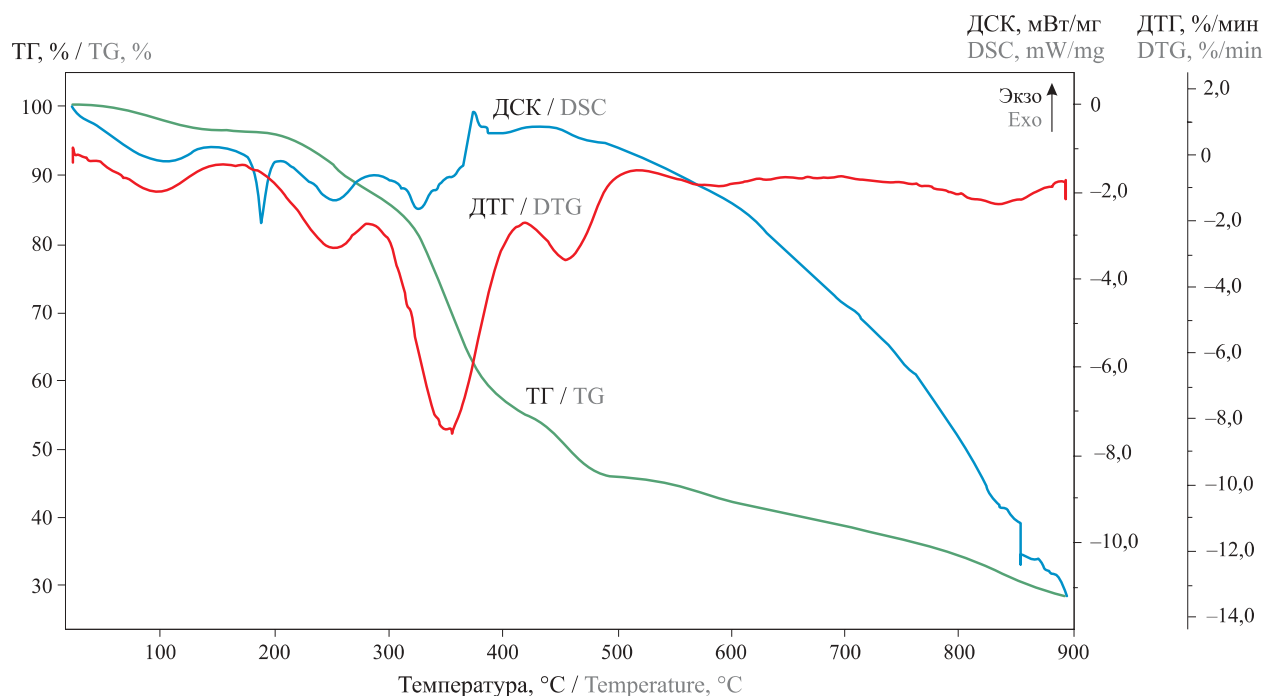


Рис. 2. Термограмма огнезащитного материала В2 в атмосфере аргона
Fig. 2. Thermogram of fire-retardant material V2 in an argon atmosphere

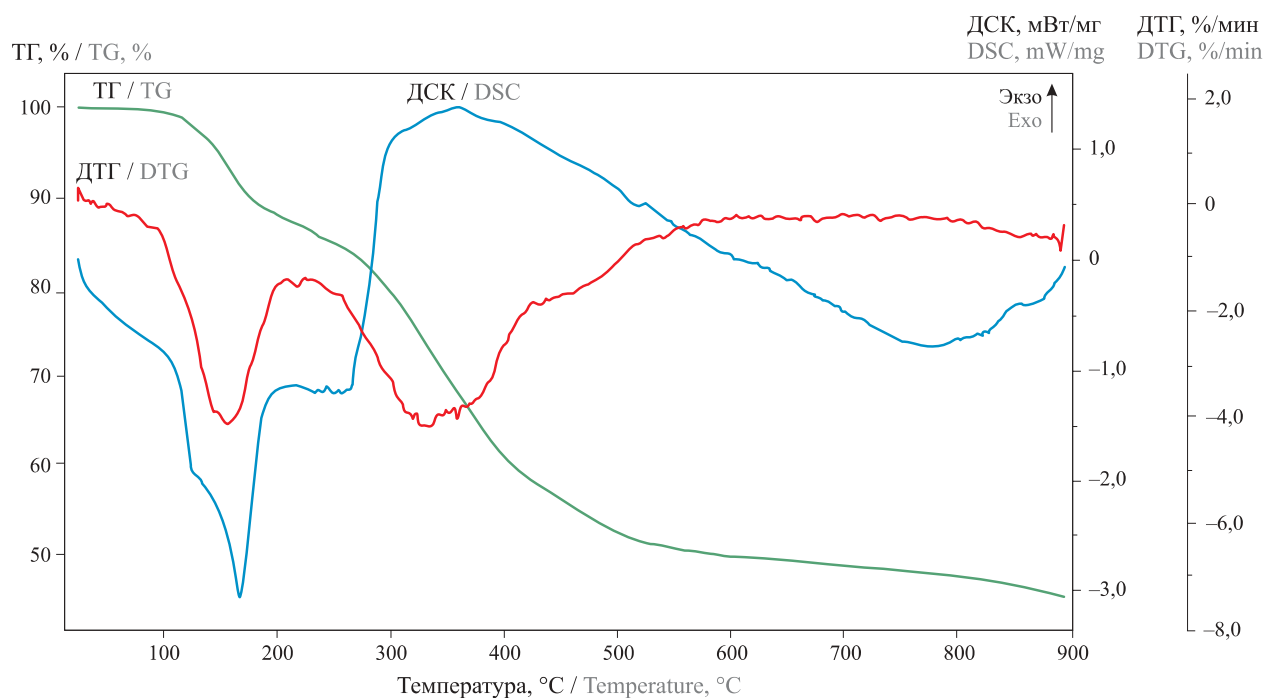


Рис. 3. Термограмма огнезащитного материала Э3 в атмосфере аргона
Fig. 3. Thermogram of the fire-retardant material E3 in an argon atmosphere

Скорость потери массы в окислительной среде на 6–15 % выше, чем в инертной, что свидетельствует о протекании не только процесса термодеструкции, но и термоокислительной деструкции компонентов интумесцентных композиций. Наибольшая скорость потери массы и, соответственно, максимальная интенсивность процесса интумесценции с выделени-

ем газов и образованием пенококса наблюдается в интервале температур 300–410 °С. Самой высокой скоростью потери массы отличается образец В2, что свидетельствует о выделении большого количества газов в ходе термоокислительной деструкции огнезащитной композиции. Этот же материал характеризуется самым низким коксовым остатком,

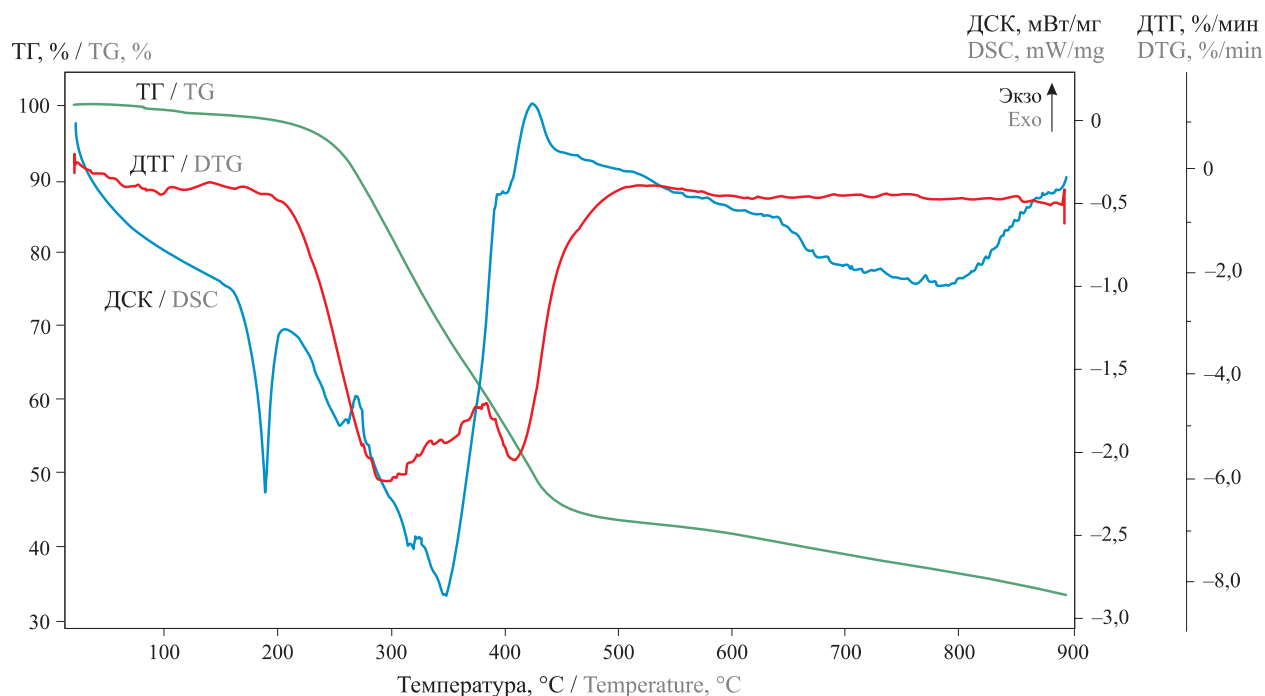


Рис. 4. Термограмма огнезащитного материала Д4 в атмосфере аргона
Fig. 4. Thermogram of fire-retardant material D4 in an argon atmosphere

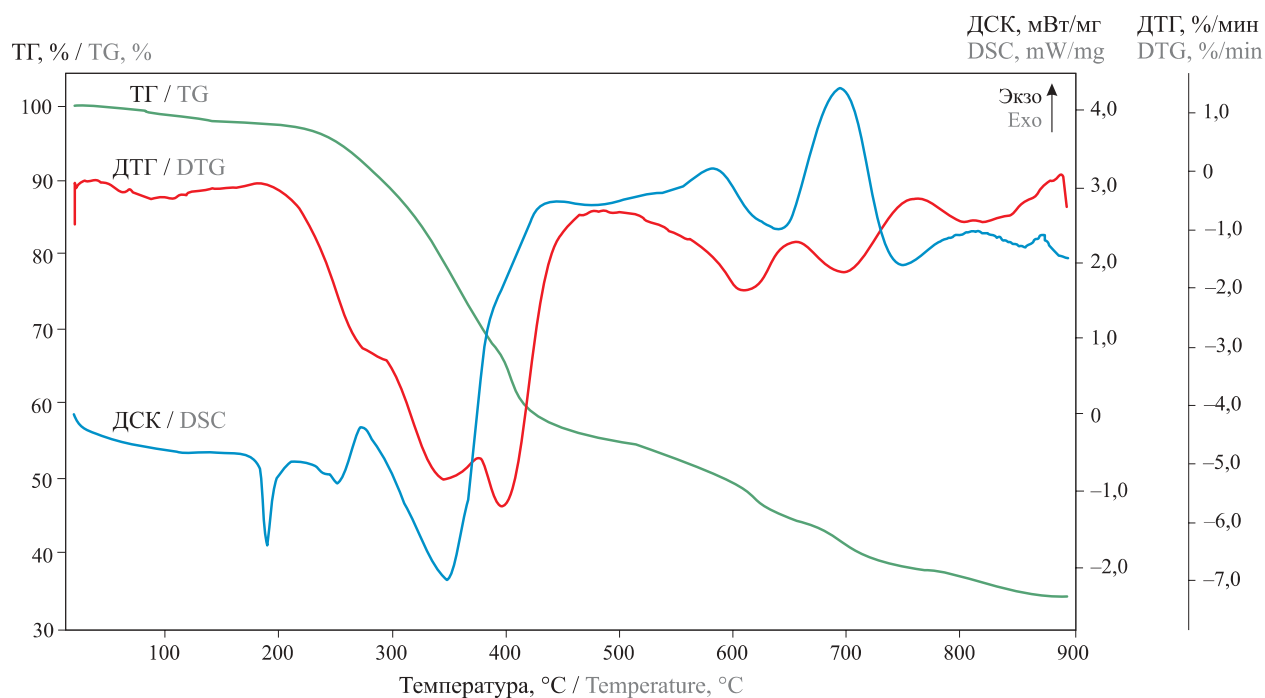


Рис. 5. Термограмма огнезащитного материала А1 в атмосфере воздуха
Fig. 5. Thermogram of fire-retardant material A1 in air atmosphere

что свидетельствует о его низкой термостойкости. Для уменьшения скорости потери массы и структурирования образующегося пенококса самым простым и дешевым способом его совершенствования может стать применение инертных наполнителей и армирование огнезащитной композиции, что, вероятно, приведет к некоторому снижению коэффици-

ента вспучивания. Разумный баланс может быть найден подбором оптимального содержания добавки.

Анализ ДТГ-кривых в окислительной среде позволил также определить температуры начала вспучивания исследуемых материалов: для образцов В2 и Д4 — 210 °С, для образцов А1 и Э3 — 220 °С. Для эффективной огнезащиты, особенно в условиях уг-

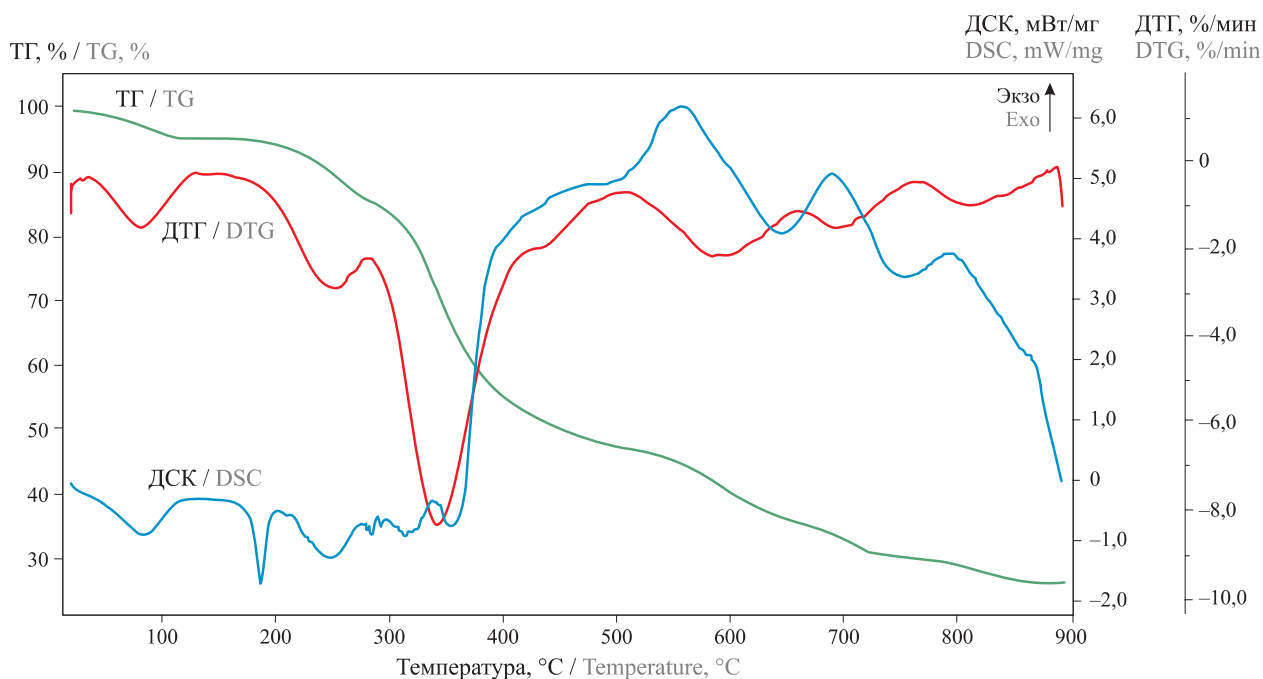


Рис. 6. Термограмма огнезащитного материала В2 в атмосфере воздуха

Fig. 6. Thermogram of fire-retardant material B2 in air atmosphere

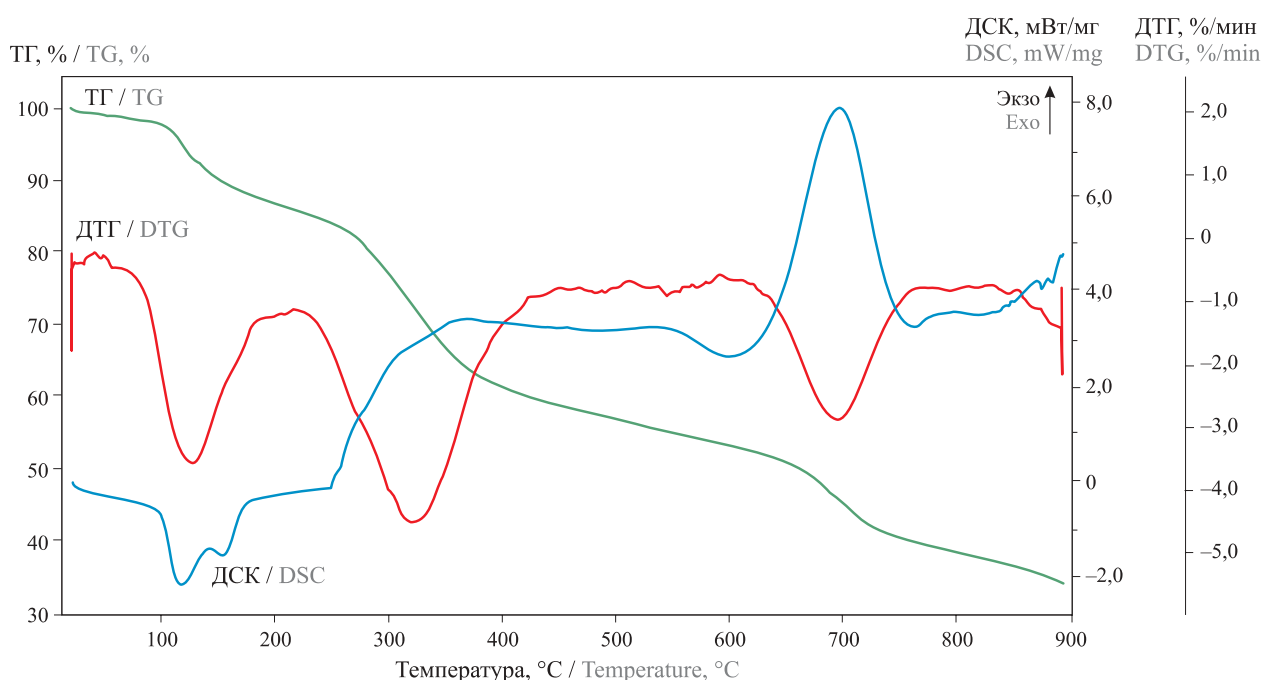


Рис. 7. Термограмма огнезащитного материала Э3 в атмосфере воздуха

Fig. 7. Thermogram of fire-retardant material Э3 in air atmosphere

леводородного пожара, целесообразно понижение температуры начала вспучивания, чтобы огнезащитный состав начинал “работать” раньше, не допуская быстрого нагрева защищаемых конструкций.

Анализ результатов термического анализа свидетельствует о достаточно высоких значениях коксового остатка (28–42 %), особенно для образца Э3. Зольный остаток для всех анализируемых материа-

лов, как и следовало ожидать, имеет несколько меньшие значения, что говорит в пользу протекания процесса окисления (горения) анализируемых огнезащитных композиций в окислительной среде. Наибольшая разница между КО и ЗО также характерна для образца Э3, представляющего собой органоразбавляемую эпоксидную композицию, что вполне закономерно, поскольку эпоксидные полимеры яв-

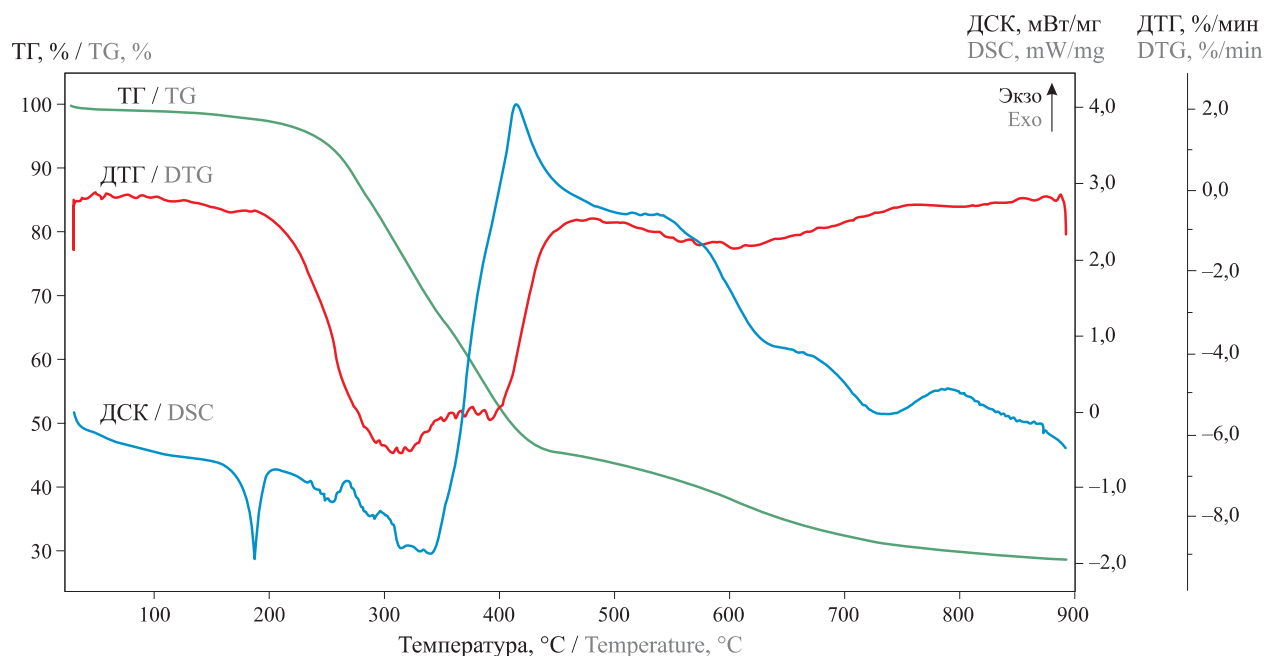


Рис. 8. Термограмма огнезащитного материала Д4 в атмосфере воздуха
 Fig. 8. Thermogram of fire-retardant material D4 in air atmosphere

ляются горючими материалами. Горючесть эпоксидных смол обусловлена тем, что продуктами термодеструкции являются летучие продукты, содержащие значительное количество горючих соединений (оксид углерода, ацетон, формальдегид, ацетальдегид) [10, 13, 14]. Таким образом, для повышения огнезащитной эффективности эпоксидной композиции, по мнению авторов статьи, целесообразно введение компонентов, снижающих горючесть этого материала, например минеральных наполнителей, добавок, повышающих теплоемкость и уменьшающих

теплопроводность материала, а также применение антипиренов. Наиболее эффективными для эпоксидных смол являются фосфорсодержащие антипирены, введение которых (5–6 % масс.) [12, 14–16] приводит к более интенсивному образованию карбонизованного слоя [17, 18]. В качестве таких антипиренов используются самые разнообразные соединения, начиная от красного фосфора и заканчивая фосфорсодержащими полиэфирами и полифосфаземи [10, 19]. Фосфонаты также выполняют функцию дымоподавителей для эпоксидных полимеров.

Таблица 1. Результаты анализа огнезащитных составов методом синхронного термического анализа
 Table 1. Results of the analysis of flame retardants by the method of synchronous thermal analysis

Код образца Sample Code	КО/ЗО, % CR/AR, %	$T_{DTG\ max}^{\circ C}$ $T_{DTG\ max}^{\circ C}$	$v_{DTG\ max}^{\%/мин}$ $v_{DTG\ max}^{\%/min}$	$\Sigma Q_{эндотермич.}$, Дж/г $\Sigma Q_{endo\ peaks}$, J/g	$\Sigma Q_{экзотермич.}$, Дж/г $\Sigma Q_{exo\ peaks}$, J/g
1	2	3	4	5	6
A1	42,14/34,3	410,8/398,3	4,89/5,75	-1065,5/-573,13	-/1039,8
B2	28,62/25,93	356,4/345,3	8,46/8,30	-264,6/-219,1	416,6/4896,0
Э3	45,40/33,74	332,6/323,8	4,18/4,51	-167,1/-195,9	2003,0/2661,9
Д4	33,25/28,71	299,4/313,4	6,10/6,47	-282,1/-253,1	884,8/2582,0

Примечания: 1. КО, ЗО — коксовый и зольный остатки при температуре 900 °C; $T_{DTG\ max}$ — температура наибольшего DTG-максимума; $v_{DTG\ max}$ — скорость потери массы наибольшего DTG-максимума; $\Sigma Q_{эндотермич.}$ — суммарный эндотермический эффект термо- и термоокислительной деструкции, а также фазовых переходов компонентов огнезащитного материала; $\Sigma Q_{экзотермич.}$ — суммарный экзотермический эффект термо- и термоокислительной деструкции компонентов огнезащитного материала.

2. Над чертой приводятся данные термического анализа в инертной среде аргона, под чертой — в среде воздуха.

Notes: 1. CR, AR — coke and ash residues at a temperature of 900 °C; $T_{DTG\ max}$ — temperature most DTG-maximum; $v_{DTG\ max}$ — speed weight loss most DTG maximum; $\Sigma Q_{endo\ peaks}$ — the total endothermic effect of thermal and thermo-oxidative degradation, and phase transitions of the components of the flame retardant material; $\Sigma Q_{exo\ peaks}$ — the total exothermic effect of the thermal and thermo-oxidative degradation of the components of the flame retardant material.

2. Above the line indicates data of thermal analysis in an inert atmosphere of argon, below the line — in air.

Таблица 2. Расчетные значения кислородного индекса (КИ) огнезащитных материалов

Table 2. Calculated values of the oxygen index (OI) of flame retardant materials

Код образца Sample Code	КО, % CR, %	КИ, % OI, %
A1	42,14	34,40
B2	28,62	28,95
Э3	45,40	35,66
Д4	33,25	30,80

В качестве вспучивающего агента для огнестойкой композиции на основе эпоксидной диановой смолы можно использовать бисульфат графита, который представляет собой электролитическое соединение внедрения графита [10].

Необходимо заметить, что эпоксидные огнезащитные композиции обладают рядом важных качеств, особенно ценных при огнезащите металлоконструкций на объектах нефтегазового комплекса: хорошие антикоррозионные характеристики, водостойкость, превосходная адгезия к металлам, высокая термостойкость, устойчивость к агрессивным средам и воздействию атмосферных условий [20].

По результатам определения коксового остатка в инертной среде при температуре 895 °С был рассчитан кислородный индекс (КИ) огнезащитных композиций по формуле Ван-Кревелена:

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4\text{КО},$$

где КО — коксовый остаток, определенный при температуре 895 °С.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Рассчитанные по формуле Ван-Кревелена значения кислородного индекса не являются строгими и единственными критериями горючести рассматриваемых огнезащитных материалов, а служат лишь в качестве сравнительной оценки их горючести. Чем выше КИ, тем выше температура воспламенения,

ниже горючесть и в некоторой степени выше термостойкость анализируемого материала. Наилучшие результаты по термостойкости показали образцы Э3 (эпоксидная композиция) и А1 (акриловая композиция).

Заключение

Таким образом, термический анализ огнезащитных вспучивающихся материалов различной химической природы показал, что наилучшие показатели по термостойкости имеют составы А1 и Э3, наихудшие — состав В2. Для повышения термостойкости материала В2 целесообразно дополнительное введение стабилизаторов (например, кремнийорганических соединений) и антипиренов, а также армирование состава с использованием стекловолокна, базальтового волокна, муллитокремнеземной ваты и других жаростойких волокнистых материалов. Для совершенствования эпоксидной композиции целесообразно введение компонентов, снижающих горючесть этого материала, например минеральных наполнителей (карбоната кальция, алюмосиликатов, волластонита, тригидрата алюминия), а также компонентов с высокой теплоемкостью или выделяющих при термодеструкции углекислый газ, имеющий высокую теплоемкость. Для всех проанализированных огнезащитных композиций можно рекомендовать введение дополнительных компонентов для снижения температуры начала вспучивания.

Универсальных антипиренов, стабилизаторов или армирующих компонентов и универсального содержания этих добавок не существует. Для каждого состава все индивидуально и требует проведения большого объема дополнительных исследований. Кроме того, при разработке огнезащитных составов для нефтегазового комплекса исследования должны проводиться в более широком интервале температур, соответствующем температурному режиму углеводородного пожара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зыбина О. А. Адгезия огнезащитных вспучивающихся полимерных материалов к поверхности металлических конструкций при повышенных температурах : дис. ... канд. техн. наук — СПб., 2004. — 162 с.
2. Сосков А. А., Пронин Д. Г. Огнезащита стальных конструкций // Промышленное и гражданское строительство. — 2015. — № 7. — С. 57–59.
3. Заиков Г. Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Общие соображения // Пластические массы. — 2010. — № 8. — С. 62–64.
4. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. — М. : Наука, 1981. — 280 с.
5. Михайлин Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. — СПб. : Научные основы и технологии, 2011. — 422 с.
6. Хашихожева Р. Р., Жанситов А. А., Хаширова С. Ю., Микитаев А. К. Разработка огнестойких композиционных материалов на основе полибутилентерефталата // Пластические массы. — 2015. — № 9-10. — С. 56–59.

7. *Bourbigot S., Gardelle B., Duquesne S.* Intumescent silicone-based coatings for the fire protection of carbon fiber reinforced composites // *Fire Safety Science*. — 2014. — Vol. 11. — P. 781–793. DOI: 10.3801/iafss.fss.11-781.
8. *Мостовой А. С.* Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения : дис. ... канд. техн. наук. — Саратов, 2014. — 149 с.
9. *Вахитова Л. Н., Калафат К. В., Лапушкин М. П., Феценко П. А.* Армирование вспученного слоя огнезащитных покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. — 2007. — № 7–8. — С. 81–86.
10. *Артеменко С. Е., Панова Л. Г., Бесшапошникова В. И., Скребнева Л. Д.* Влияние фосфорсодержащих антипиренов на процессы коксообразования при горении полимерных композиционных материалов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. — 1991. — Т. 33, № 6. — С. 1180–1185.
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.
12. *Shahvazian M., Seyedmir M. R.* Effects of MWNTs on flame retardation and thermal stabilization performance of phosphorus-containing flame retardants in polypropylene // *Oriental Journal of Chemistry*. — 2012. — Vol. 28, No. 4. — P. 1631–1637. DOI: 10.13005/ojc/280412.
13. *Lowden L., Hull T.* Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction // *Fire Science Reviews*. — 2013. — Vol. 2, Issue 1. — P. 4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
14. *Pagella C., Raffaghello F., De Favery D. M.* Differential scanning calorimetry of intumescent coatings // *Polymers Paint Colour Journal*. — 1998. — Vol. 188, No. 4402. — P. 16–18.
15. *Беззапонная О. В., Головина Е. В., Мансуров Т. Х.* Особенности проведения испытаний огнезащитных материалов интумесцентного типа методом термического анализа в условиях углеводородного пожара // *Техносферная безопасность*. — 2017. — № 3(16). — С. 57–62.
16. *Vandersall H. L.* Intumescent coating systems. Their development and chemistry // *The Journal of Fire & Flammability*. — 1971. — Vol. 2. — P. 97–140.
17. *Camino G., Costa L., Trossarelli L.* Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers. Part II — Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures // *Polymer Degradation and Stability*. — 1984. — Vol. 7, No. 1. — P. 25–31. DOI: 10.1016/0141-3910(84)90027-2.
18. *Mróz K., Hager I., Korniejenko K.* Material solutions for passive fire protection of buildings and structures and their performances testing — *Procedia Engineering*. — 2016. — Vol. 151. — P. 284–291. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.388.
19. *Camino G., Lomakin S.* Intumescent materials // *Fire retardant materials / Horrocks A. R., Price D. (eds.)*. — Cambridge : CRC Press and Woodhead Publishing Ltd., 2001. — P. 318–336. DOI: 10.1533/9781855737464.318.
20. *Цой А. А., Демехин Ф. В.* Испытание огнезащитных материалов в условиях углеводородного температурного режима // *Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России : научно-аналитический журнал*. — 2015. — № 4. — С. 20–24.

Материал поступил в редакцию 29 октября 2017 г.

Для цитирования: *Беззапонная О. В., Головина Е. В., Акулов А. Ю., Калач А. В., Шаранов С. В., Калач Е. В.* Пути совершенствования огнезащитных терморасширяющихся составов для использования на объектах нефтегазового комплекса // *Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety*. — 2017. — Т. 26, № 12. — С. 14–24. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.12.14-24.

English

WAYS OF IMPROVING THE FIRE PROTECTING THERMAL EXPANDING COMPOSITIONS FOR USE IN OIL AND GAS INDUSTRY

BEZZAPONNAYA O. V., Candidate of Technical Sciences, Docent, Senior Researcher of Postgraduate Studies, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail: bezzaponnay@mail.ru)

GOLOVINA E. V., Adjunct, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail: ekaterinagolovina@yandex.ru)

AKULOV A. Yu., Candidate of Technical Sciences, Docent, Head of Postgraduate Studies, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail: akulov-07@mail.ru)

KALACH A. V., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Deputy Head of Scientific Work, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya St., 231, Voronezh, 391012, Russian Federation; e-mail: a_kalach@mail.ru)

SHARAPOV S. V., Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Research Institute for Advanced Research and Innovative Technologies in Life Safety, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia (Oktyabrskaya Seafont, 35, Saint Petersburg, 193079, Russian Federation)

KALACH E. V., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Physics, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya St., 231, Voronezh, 391012, Russian Federation; e-mail: EVKalach@gmail.com)

ABSTRACT

The aim of this work was the analysis of intumescent flame retardants of different chemical nature and finding possible ways to improve their flame retardant efficiency. The study of samples of flame retardant materials was performed by the method of synchronous thermal analysis (Nietzsch TO 449 F5 Jupiter®) in an inert atmosphere of argon and in air. During the integrated thermal analysis specimens flame retardant materials of intumescent type of different chemical nature were studied: acrylic organosoluble composition, water-dispersed vinyl acetate paint, organosoluble epoxy composition, a paint based on an organic solvent.

The thermograms of flame retardants, obtained in air atmosphere, different from the thermograms in argon. We can see the presence of pronounced exothermic peaks showing the flow of a process of oxidation (combustion) resulting proconsul.

Temperatures of the maxima on the curves of differential thermogravimetry (DTG peaks) in an oxidizing atmosphere is displaced in area of smaller values of temperatures. The temperature of the start of expansion of the analyzed materials was 210–220 °C. The rate of loss of mass in an oxidizing atmosphere at 6–15 % higher than in inert. The highest rate of mass loss and, accordingly, the highest intensity of the process of intumescence with the release of gases and formation of foam coke is observed in the temperature range of 300–410 °C. The highest rate of weight loss is shown in water-dispersible vinyl acetate paint, indicating the release of large amounts of gases during the thermal oxidative degradation of flame retardant composition. This material has the lowest value of the coke residue, which is a measure of thermal resistance of foamcoke. Analysis of the results of thermal analysis indicates a relatively high value of the coke residue (28–42 %), especially for organo-diluted epoxy composition.

Thus, thermal analysis of intumescent formulations of different chemical nature showed that the fire retardant effectiveness of the best performance are characterized by acrylic and epoxy composition, the worst — water-dispersible vinyl acetate paint. To improve fire resistance performance of the material of the water-dispersed vinyl acetate paint is expedient the introduction of additional stabilizers (e. g., silicon containing compounds) and flame retardants, as well as reinforcement of the structure using an optical fiber, basalt fiber, carbon fiber, mullite-silica wool and other heat resistant fibrous materials. For improved epoxy composition of the feasibility of introducing components that reduce the flammability of the material, for example, mineral fillers (calcium carbonate, aluminosilicates, graphite, aluminum trihydrate), components with high heat capacity. For all the analyzed flame retardant materials it is possible to recommend the introduction of additional components to reduce the onset temperature of expansion.

Keywords: intumescent flame retardants; metal construction; simultaneous thermal analysis; combustion; coke residue; oxygen index; flame retardants; stabilization; reinforcement.

REFERENCES

1. Zyбина О. А. *Adhesion of intumescent polymeric materials to the surface of metal structures at elevated temperatures*. Cand. tech. sci. diss. Saint Petersburg, 2004. 162 p. (in Russian).
2. Soskov A. A., Pronin D. G. Fire protection of steel structures. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitelstvo / Industrial and Civil Engineering*, 2015, no. 7, pp. 57–59 (in Russian).

3. Zaikov G. E. Combustion, aging and stabilization of polymers, polymer blends and composites. General considerations. *Plasticheskiye massy / Plastic Mass*, 2010, no. 8, pp. 62–64 (in Russian).
4. Aseeva R. M., Zaikov G. E. *Goreniye polimernykh materialov* [Combustion of polymeric materials]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 280 p. (in Russian).
5. Mikhaylin Yu. A. *Teplo-, termo- i ognestoykost polimernykh materialov* [Heat, thermal and fire resistance of polymeric materials]. Saint Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii [Scientific basis and technology] Publ., 2011. 422 p. (in Russian).
6. Hashkhozhieva R. R., Zhansitov A. A., Khashirova S. Yu., Mikitaev A. K. Elaboration of fire resistance composites based on polybutylene terephthalate. *Plasticheskiye massy / Plastic Mass*, 2015, no. 9–10, pp. 56–59 (in Russian).
7. Bourbigot S., Gardelle B., Duquesne S. Intumescent silicone-based coatings for the fire protection of carbon fiber reinforced composites. *Fire Safety Science*, 2014, vol. 11, pp. 781–793. DOI: 10.3801/iafss.fss.11-781.
8. Mostovoy A. S. *Development of compositions, technologies and determination of properties of micro- and nano-filled epoxy composites functional purpose*. Cand. tech. sci. diss. Saratov, 2014. 149 p. (in Russian).
9. Vakhitova L. N., Kalafat K. V., Lapoushkin M. P., Feschenko P. A. Reinforced intumescent flame retardant coatings. *Lakokrasochnie materialy i ikh primeneniye / Russian Coatings Journal*, 2007, no. 7-8, pp. 81–86 (in Russian).
10. Artemenko S. Ye., Panova L. G., Besshaposhnikova V. I., Skrebneva L. D. Influence of phosphorus-containing fire retardants on coke formation in the course of burning of polymer compositional materials. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A / Polymer Science. Series A*, 1991, vol. 33, no. 6, pp. 1180–1185 (in Russian).
11. Bezzaponnaya O. V., Golovina E. V., Mansurov T. H., Akulov A. Yu. Application of the method of thermal analysis for the comprehensive study and improvement of the intumescent flame retardants. *Tekhnosfer-naya bezopasnost / Technosphere Safety*, 2017, no. 2(15), pp. 3–7 (in Russian).
12. Shahvazian M., Seyedmir M. R. Effects of MWNTs on flame retardation and thermal stabilization performance of phosphorus-containing flame retardants in polypropylene. *Oriental Journal of Chemistry*, 2012, vol. 28, no. 4, pp. 1631–1637. DOI: 10.13005/ojc/280412.
13. Lowden L., Hull T. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*, 2013, vol. 2, issue 1, p. 4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
14. Pagella C., Raffaghello F., De Favery D. M. Differential scanning calorimetry of intumescent coatings. *Polymers Paint Colour Journal*, 1998, vol. 188, no. 4402, pp. 16–18.
15. Bezzaponnaya O. V., Golovina E. V., Mansurov T. H. Features of testing of fire protection materials intumescent type by the method of thermal analysis in the conditions of a hydrocarbon fire. *Tekhnosfer-naya bezopasnost / Technosphere Safety*, 2017, no. 3(16), pp. 57–62 (in Russian).
16. Vandersall H. L. Intumescent coating systems. Their development and chemistry. *The Journal of Fire & Flammability*, 1971, vol. 2, pp. 97–140.
17. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers. Part II — Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, 1984, vol. 7, no. 1, pp. 25–31. DOI: 10.1016/0141-3910(84)90027-2.
18. Mróz K., Hager I., Korniejenko K. Material solutions for passive fire protection of buildings and structures and their performances testing. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 151, pp. 284–291. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.388.
19. Camino G., Lomakin S. Intumescent materials. In: Horrocks A. R., Price D. (eds.). *Fire retardant materials*. Cambridge, CRC Press and Woodhead Publishing Ltd., 2001, pp. 318–336. DOI: 10.1533/9781855737464.318.
20. Tsoy A. A., Demehin F. V. Testing of fire resistant materials in the conditions of the hydrocarbon temperature mode. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby MChS Rossii. Nauchno-analiticheskiy zhurnal / Herald of St. Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia. Scientific and Analytical Magazine*, 2015, no. 4, pp. 20–24 (in Russian).

For citation: Bezzaponnaya O. V., Golovina E. V., Akulov A. Yu., Kalach A. V., Sharapov S. V., Kalach E. V. Ways of improving the fire protecting thermal expanding compositions for use in oil and gas industry. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 12, pp. 14–24 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.12.14-24.