

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
УРАЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ГПС МЧС РОССИИ

На правах рукописи

Головина Екатерина Валерьевна

**МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ
ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА
ДЛЯ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ**

**05.26.03 – Пожарная и промышленная безопасность
(нефтегазовая отрасль)**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических наук, доцент
Беззапонная Оксана Владимировна

Екатеринбург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	10
1.1. Особенности пожарной опасности объектов нефтегазовой отрасли.....	10
1.2. Анализ нормативных документов, регламентирующих пожарную безопасность объектов нефтегазовой отрасли	13
1.3. Применение огнезащитных составов интумесцентного типа для повышения пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли	18
1.3.1. Анализ эволюции применения интумесцентных огнезащитных составов ...	18
1.3.2. Механизм действия огнезащитного состава интумесцентного типа.....	23
1.3.3. Теплофизические характеристики огнезащитных интумесцентных материалов	29
1.4. Выводы по главе 1	32
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1. Методы исследования.....	34
2.1.1. Метод синхронного термического анализа	34
2.1.2. Метод масс-спектрометрии.....	39
2.1.3. Метод оценки огнезащитной эффективности	40
2.1.4. Метод корреляционно-регрессионного анализа	41
2.2. Объекты исследования	45
2.2.1. Терморасширяющиеся огнезащитные составы на основе силиконового связующего	46
2.2.2. Огнезащитные составы интумесцентного типа на основе эпоксидной смолы	51
2.2.3. Огнезащитные составы интумесцентного типа на основе акриловой дисперсии	53
2.2.4. Огнезащитные составы интумесцентного типа	57
на основе водной дисперсии	57
2.3. Выводы по главе 2.....	61

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ	63
3.1. Исследование влияния природы связующего на термостойкость и горючесть ОЗС интумесцентного типа методом СТА	64
3.2. Определение критериев термостойкости для терморасширяющихся огнезащитных составов методами термического анализа	75
3.3. Исследование огнезащитных свойств составов интумесцентного типа при огневых испытаниях в условиях углеводородного горения	79
3.4. Математическое определение термоаналитических параметров, влияющих на огнезащитную эффективность огнезащитных составов в условиях углеводородного температурного режима	84
3.5. Выводы по главе 3	94
ГЛАВА 4. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА	96
4.1. Экспериментальные особенности проведения испытаний методом термического анализа применительно к интумесцентным огнезащитным материалам	96
4.1.1. Влияние материала и типа тиглей	96
4.1.2. Влияние массы, размера и формы образцов	98
4.1.3. Влияние кондиционирования	99
4.1.4. Влияние расхода газа и атмосферы среды испытания	99
4.1.5. Влияние температурных условий проведения испытаний	100
4.2. Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа	100
4.4. Выводы по главе 4	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114
ПРИЛОЖЕНИЕ А	129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Повышение пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли является одной из важнейших задач при обеспечении защиты людей и территорий от угроз техногенного характера. Специфика веществ и материалов, используемых на объектах нефтегазового комплекса, диктует особые требования к средствам огнезащиты этих объектов. На сегодняшний день, в большинстве случаев, защита металлических конструкций осуществляется с помощью применения тонкослойных интумесцентных (вспучивающихся) огнезащитных покрытий, испытания которых проводятся в стандартном температурном режиме. Фактические температуры при пожарах на объектах нефтегазовой отрасли, чаще всего отличаются от стандартного (или целлюлозного) температурного режима более высокой температурой пламени и аэродинамическим воздействием на поверхность покрытия.

В настоящее время на отечественном рынке представлено множество огнезащитных составов как импортного, так и российского производства на водной, акриловой, эпоксидной и силиконовой основе. Однако, огнезащитных покрытий, действительно способных выдерживать воздействие высоких температур и давление в течение длительного промежутка времени крайне мало. Кроме этого, на сегодняшний день отсутствуют методические подходы для оценки «работоспособности» огнезащитных составов интумесцентного типа в условиях углеводородного горения современными высокоточными методами. Удобным и весьма информативным инструментом для оценки огнезащитных свойств покрытий является метод термического анализа, однако, несмотря на большое количество попыток использовать данный метод при исследовании огнезащитных композиций, отсутствует методика, позволяющая в какой-то степени оценить их огнезащитную способность. По мнению автора работы, важной характеристикой огнезащитных покрытий, способных выдерживать температуры, характерные для углеводородного горения (до 1100 °C), является их термостойкость.

В связи с этим, проблема разработки методики оценки огнезащитных свойств, в частности оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа методом термического анализа для температурных условий углеводородного горения, является весьма актуальной.

Степень разработанности темы исследования. В качестве методологической основы диссертации использованы результаты трудов научных школ, занимающихся методическим обеспечением термических исследований, испытанием, разработкой и модификацией огнезащитных составов: Федеральное государственное учреждение Всероссийского ордена «Знак Почета» научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России (Смирнов Н.В., Молчадский И.О., Нагановский Ю.К. и др.), Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России (Мироньчев А.В.), Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения (Мнацаканов С.С.), Академия государственной противопожарной службы МЧС России (Ерёмина Т.Ю.), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Зыбина О.А.). Однако, анализ работ, в которых исследуется термолиз и эффективность средств огнезащиты, применительно именно к условиям углеводородного горения, показал недостаточность изученности и проработки вопроса оценки огнезащитных свойств материалов интумесцентного типа методом термического анализа.

Целью диссертационной работы является повышение пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли посредством применения методики оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для условий углеводородного горения.

Достижение цели диссертационного исследования обеспечивается путем решения **научной задачи**, сущность которой заключается в создании научно-методического аппарата оценки термостойкости огнезащитных покрытий металлических конструкций для температурных условий углеводородного горения.

Для достижения поставленной цели в диссертационном исследовании были поставлены следующие частные **задачи**:

1. Провести сравнительный анализ термоокислительной деструкции огнезащитных материалов интумесцентного типа разной химической природы методом термического анализа в интервале температур, характерном для углеводородного горения.

2. Исследовать огнезащитные свойства составов интумесцентного типа методом оценки огнезащитной эффективности в условиях углеводородного температурного режима.

3. Определить и обосновать критерии оценки термостойкости для терморасширяющихся огнезащитных составов методом термического анализа.

4. Разработать методику оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа методом термического анализа для температурных условий углеводородного горения.

Объектом исследования являлись огнезащитные составы интумесцентного типа разной химической природы.

Предметом исследования являлась термостойкость огнезащитных материалов интумесцентного типа.

Научная новизна работы заключается в следующем:

– установлены экспериментальные зависимости термоаналитических характеристик, полученных методом термического анализа, и огнезащитной эффективности для температурных условий углеводородного горения;

– разработаны критерии оценки термостойкости вспучивающихся огнезащитных составов интумесцентного типа для температурных условий углеводородного горения;

– разработана «Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли», позволяющая прогнозировать огнезащитную эффективность ОЗС интумесцентного типа для температурных условий углеводородного горения.

Практическая значимость.

- результаты диссертационной работы использованы научно-производственным холдингом «ЗАО НПХ ВМП» при оценке термостойкости огнезащитных композиций и прогноза их огнезащитной эффективности;

- результаты диссертационной работы используются в учебном процессе на кафедре пожарной безопасности технологических процессов при разработке лекций по дисциплине «Обеспечение пожарной и промышленной безопасности» по направлениям подготовки 20.07.01 Техносферная безопасность и 20.06.01 Техносферная безопасность (профиль подготовки «Пожарная и промышленная безопасность»), а именно при изучении темы «Комплексный подход к вопросам обеспечения пожарной и промышленной безопасности на объектах нефтегазовой отрасли».

На защиту выносятся:

- экспериментальные зависимости термоаналитических характеристик, полученных методом термического анализа, и огнезащитной эффективности для температурных условий углеводородного горения;

- критерии оценки термостойкости терморасширяющихся огнезащитных составов методом термического анализа;

- методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли.

Достоверность и обоснованность научных результатов исследования подтверждается:

- применением современных, поверенных измерительных приборов, обеспечивающих высокую точность измерения: температуры (0,25 %), массы (погрешность определения не более 1,5 %), энтальпии (погрешность определения не более 3,0 %);

- большим массивом полученных экспериментальных данных;

- высокой воспроизводимостью полученных результатов;

- применением комплекса независимых и взаимодополняющих методов исследования;

- непротиворечием полученных научных положений основам физикохимии термоллиза огнезащитных составов интумесцентного типа;

- применением расчётных методов, прошедших подтверждение эмпирическим путём.

Методология и методы исследования.

Исследования проводились:

- термогравиметрическим методом (ТГ);
- дифференциально-термогравиметрическим методом (ДТГ);
- методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК);
- методом масс-спектрометрии;
- методом оценки огнезащитной эффективности;
- методом корреляционно-регрессионного анализа.

Апробация результатов исследования.

Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях:

«Школа молодых ученых и специалистов МЧС России-2017» (17-19 мая 2017 г. Иваново);

VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций» (20-21 апреля 2017 г. Воронеж);

Дни науки с международным участием «Актуальные проблемы и инновации в обеспечении безопасности в Российской Федерации» (22-26 мая 2017 г. Екатеринбург);

Международный видеосеминар «Пожарная безопасность объектов хозяйствования» (31 мая 2017 г. Казахстан, г. Кокшетау);

Дни науки с международным участием «Актуальные проблемы и инновации в обеспечении безопасности в Российской Федерации» (4-8 декабря 2017 г. Екатеринбург);

Люльевские чтения: одиннадцатая межрегиональная отраслевая научно-техническая конференция (20-22 марта 2018 г. Екатеринбург);

XII международная научно-практическая конференции молодых ученых «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы» (4-5 апреля 2018 г. Беларусь, г. Минск);

«Школа молодых ученых и специалистов МЧС России-2018» (4-8 июня 2018 г. Москва)

Публикации

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 16 печатных работах, 10 из которых, в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Особенности пожарной опасности объектов нефтегазовой отрасли

Нефтегазовый комплекс Российской Федерации – это один из самых крупных и технически оснащенных комплексов России, который полностью обеспечивает потребности страны в энергоресурсах. Кроме того, нефтегазовая отрасль играет значительную роль в обеспечении энергетической безопасности страны, экономической независимости и возможности использования для решения внешнеполитических задач факта обладания ресурсами и производственным потенциалом [1]. В 2017 г. на территории Российской Федерации добыто 691,1 млрд. куб. м газа, что выше уровня 2016 г. на +50,9 млрд. куб. м (+8,0 %)¹, нефти и газового конденсата 546,8 млн. т².

Необходимо отметить, что характерной особенностью всех объектов нефтегазового комплекса является высокая пожарная опасность [2]. В первую очередь данные объекты обладают потенциальной опасностью, так как характеризуются наличием и оборотом значительного объема взрыво- и пожароопасных веществ и материалов. Высокая пожароопасность нефтепродуктов увеличивает возможность возникновения пожаров в случае аварий, которые могут возникнуть на данного рода объектах. Все объекты нефтеперерабатывающей отрасли характеризуются сосредоточением значительного объема пожароопасных веществ, находящихся в пределах локализованной области. Нередко объекты нефтегазового комплекса размещаются поблизости от населенных пунктов, где численность штата сотрудников может достигать нескольких тысяч, что, в свою очередь, может стать

¹ Данные Министерства энергетики РФ. <https://minenergo.gov.ru/node/1215>

² Данные Министерства энергетики РФ. <https://minenergo.gov.ru/node/1209>

причиной значительных человеческих жертв при возникновении аварии или пожара.

Особая пожароопасность объектов нефтегазового комплекса обусловлена резким скачком температуры: в первые минуты такого пожара температура может достигать значений в 1100 °С и выше, избыточным давлением, а также большой площадью развития горения. Последний фактор особенно значим, в случае если на объекте не реализовывались требования нормативных документов, направленных на борьбу с распространением возгорания за пределы очага. Пожары характеризуются причинением большого материального ущерба и значительной угрозой для жизни и здоровья людей (как работников объекта, так и сотрудников государственной противопожарной службы, участвующих в ликвидации последствий аварий и тушении пожара). Поскольку для объектов данного рода характерно обращение значительного объема горючих веществ, пожары на их территории отличаются высокой скоростью развития и возможностью возникновения взрывов. Кроме того, пожары на объектах нефтегазового комплекса могут стать причиной необратимых экологических катастроф, так как сопровождаются выделением в атмосферу опасных для здоровья и жизни продуктов горения, которые отличаются дальностью распространения и вероятностью отравления людей и загрязнения окружающей среды [2].

Нередко пожары на объектах нефтегазовой отрасли являются следствием осуществления технологических и ремонтных работ на объекте. Угрозы, возникающие при выполнении обслуживающих и ремонтных работ на отдельных участках объекта – еще одна характерная особенность нефтегазового комплекса. В качестве причин можно рассматривать: высвобождение кислорода (окислителя), к пожароопасному сырью в следствие отключения защитного оборудования на время проведения ремонтных работ [2].

Важную роль в системе обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли играет проведение мероприятий, направленных на

снижение риска возникновения пожара, реализуемых с помощью применения специальных материалов и нанесения эффективных огнезащитных составов.

Практика показывает, что применение огнезащитных покрытий является одним из наиболее экономичных способов пассивной огнезащиты. Среди применяемых средств огнезащиты особое место занимают интумесцентные (вспучивающиеся) составы. К их основным преимуществам относятся малая толщина и вес покрытия, ремонтпригодность, вибростойкость, возможность применения для металлоконструкций любой сложности.

Большой вклад в изучение огнезащитных вспучивающихся составов внесли С.В. Баженов [3], Н.М. Бессонов [5-5], Т.Ю. Еремина [5-6], О.А. Зыбина [7-8], М.В. Крашенинникова [9-10], А.В. Пехотиков [11], Д.Е. Завьялов [12-13], В.П. Молчанов [14], С.А. Ямщикова [15-16] и другие исследователи. Несмотря на достижения упомянутых выше ученых, ряд крупных задач остался нерешенным, как и вся комплексная проблема обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазового комплекса.

В.П. Молчанов в своих исследованиях приводит три главных фактора, которые отрицательно влияют на решение проблем пожарной опасности предприятий по добыче и переработке нефти и газа в нашей стране:

- развитие ускоренных технологий добычи, хранения и переработки нефтегазового сырья;
- осуществление добычи нефти и газа в регионах с суровым климатом и на континентальном шельфе северных морей;
- отсутствие полноценной нормативной базы обеспечения пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли [14].

Действительно, современные темпы развития промышленности и интенсивный рост нефтегазовой отрасли определяют особые требования в области обеспечения пожарной безопасности. Во-первых, основные запасы в России нефтегазового сырья размещаются на малодоступных территориях. Для исследования новых, трудноизвлекаемых ресурсов требуется использование высокотехнологичного оборудования, а также инновационных технологий

извлечения, хранения и переработки газо- и нефтепродуктов, что в свою очередь диктует высокоинтеллектуальных методов решения проблемы обеспечения пожарной безопасности.

Во-вторых, предприятия, специфика производства которых обуславливает применение огнезащитных покрытий и красок на открытом воздухе, могут находиться в совершенно разных климатических поясах, при сильной нестабильности атмосферных условий. Соответственно, используемые огнезащитные составы подвергаются агрессивному воздействию окружающей среды (перепад температур, влажность). Кроме этого, предприятия нефтегазовой отрасли в процессе эксплуатации подвергаются агрессивному химическому воздействию, что, в свою очередь, предъявляет дополнительные требования к огнезащитным составам, применяемым в данной отрасли.

В-третьих, можно отметить слабые стороны нормативной базы обеспечения пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли, на которой далее мы остановимся подробнее.

1.2. Анализ нормативных документов, регламентирующих пожарную безопасность объектов нефтегазовой отрасли

Сложившаяся к настоящему времени ситуация в области нормативного обеспечения в области пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли характеризуется наличием определенных проблем и необходимостью актуализации существующих документов.

Вызвано это тем, что большинство действующих нормативных документов в области пожарной безопасности были разработаны в 80-х годах 20-го века различными министерствами и ведомствами, то есть являются уже устаревшими, и не принимают во внимание изменения в технологиях добычи, хранения и переработки нефтегазового сырья, а также научные разработки и инновации, совершенствование которых не останавливается по сей день.

Следует отметить, что в последние годы появились нормативные документы по вопросам обеспечения пожарной безопасности промышленных и нефтегазовых объектов [17-20], однако в Российской Федерации нет прямых законодательных актов нефтегазового профиля. В нормативных документах не установлена система сквозных и взаимосвязанных требований от этапа проектирования производственного объекта до эксплуатации, технического обслуживания и ремонта. Одновременно с этим процесс совершенствования и гармонизации отечественных норм даже на уровне стандартов ведется медленными темпами и фрагментарно [21].

Европейские нормы и стандарты выделяют два режима пожара на объектах: стандартный (целлюлозный) и углеводородный. В российском законодательстве к объектам нефтегазового комплекса применяются нормативы, где за основу берётся целлюлозный режим горения. Только в 2015 году в отечественной нормативной документации появился государственный стандарт ГОСТ EN 1363-2-2014 «Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Часть 2. Альтернативные и дополнительные методы» [22], который ввел понятие углеводородного температурного режима, наружного температурного режима, медленно развивающегося (тлеющего) температурного режима (Рисунок 1.1). Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 1363-2:1999 «Испытания на огнестойкость. Часть 2, Альтернативные и дополнительные процедуры» (EN 1363-2:1999 “Fire resistance tests – Part 2: Alternative and additional procedures” [23]).

На объектах химической и нефтехимической промышленности чаще всего развивается углеводородный режим пожара (углеводородный взрыв). Скорость распространения пламени, условия протекания углеводородного пожара в сравнении с показателями стандартного пожара сильно отличаются. В случае углеводородного горения происходит резкий скачок температуры (в течение 5 минут температура достигает значений 1100 °C), а возникающее избыточное давление может вызвать механическое разрушение огнезащитного покрытия и несущих конструкций (на Рисунке 1.1 обозначен 2). Такая динамика развития

пожара требует несколько иного подхода к обеспечению пожарной безопасности. Для объектов нефтяной и нефтеперерабатывающей отрасли (буровые платформы, заводы НПЗ и т.п.), газовой промышленности должны применяться специальные огнезащитные составы, способные выдерживать условия углеводородного горения. В настоящее время немного составов, способных выдержать условия углеводородного режима пожара. Средства огнезащиты, которые подтвердили свою эффективность в условиях стандартного пожара, не могут обеспечить такие же характеристики в условиях углеводородного пожара.

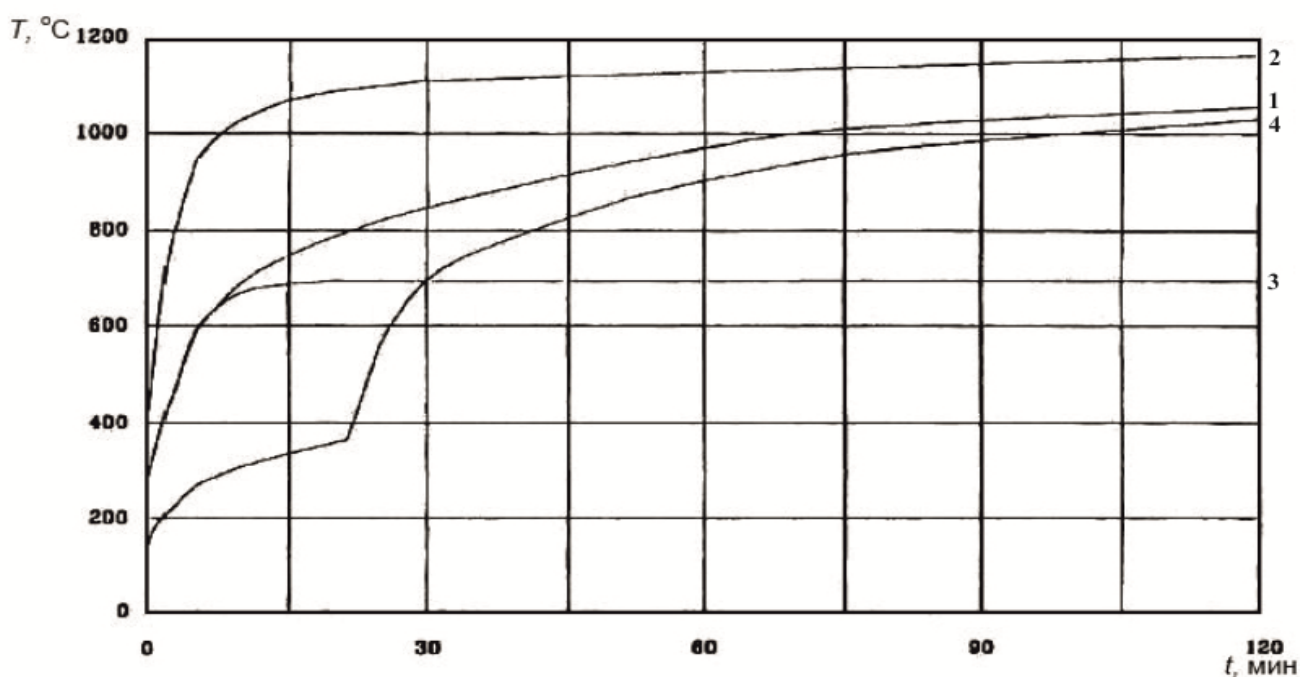


Рисунок 1.1 – Зависимость «температура – время», где

1 – стандартный температурный режим; 2 – углеводородный температурный режим; 3 – наружный температурный режим; 4 – медленно развивающийся (тлеющий) температурный режим

В нормативных документах, регламентирующих применение огнезащитных покрытий [24-28], отражены условия применения, критерии оценки качества и оценки свойств тонкослойных вспучивающихся составов. Первые попытки стандартизации в области огнезащиты были инициированы в нашей стране в конце 80-х годов. В середине 90-х годов, благодаря усилиям ЦНИИСК им. Кучеренко и ВНИИПО появились основополагающие стандарты в области

огнезащиты – это серия стандартов ГОСТ 30247 [29-31]. В период с 1993 по 1999 годы появляется серия стандартов – нормы пожарной безопасности (НПБ), в которых регламентируются процедуры испытания огнезащитных средств применительно к разным материалам. В 2008 году осуществлена регламентация всех видов деятельности в области пожарной безопасности на уровне федерального нормативного правового акта [32]. Одновременно с этим, практика показала существование конкретных проблемных аспектов развития нормативной правовой базы. Существующие стандарты, методики и руководства устанавливают общие требования к огнезащитным составам, оценивают и осуществляют контроль качества проведенных огнезащитных работ, а также нанесенных на конструкции и изделия огнезащитных покрытий. Однако нельзя не отметить, что условия проведения испытаний, описанные в вышеуказанных документах, соответствуют целлюлозному пожару. В национальном стандарте ГОСТ ЕН 1363-2-2014 «Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Часть 2. Альтернативные и дополнительные методы» [22] приводятся ссылки на европейские стандарты ЕН 1363-1:2012 [33], ЕН 1364-1:1999 [34], ЕН 1365-1:2012 [35], ЕН ИСО 13943:2008 [36], однако с оговоркой, что соответствующие национальные стандарты в нашей стране отсутствуют. До их утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данных международных стандартов.

На Рисунке 1.2 представлены данные, полученные с официальных сайтов некоторых компаний, указавших данные для выпускаемых средств огнезащиты для металлических конструкций, испытанных на огнезащитную эффективность при стандартном температурном режиме. Однако остается открытым вопрос, действительно ли данные составы выдерживают заявленное время, поскольку зачастую производители завышают показатели огнезащитной эффективности в целях увеличения объемов продаж огнезащитных средств. При этом стоит отметить, что практически отсутствуют сведения об испытаниях в условиях углеводородного температурного режима, поскольку ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 [22] не содержит описание методики проведения испытаний (например, расстановка и

тип термопар и т.д.), не гармонизирован с основополагающими международными стандартами, устанавливающими общую методологию в области огнезащитной эффективности в условиях углеводородного температурного режима.

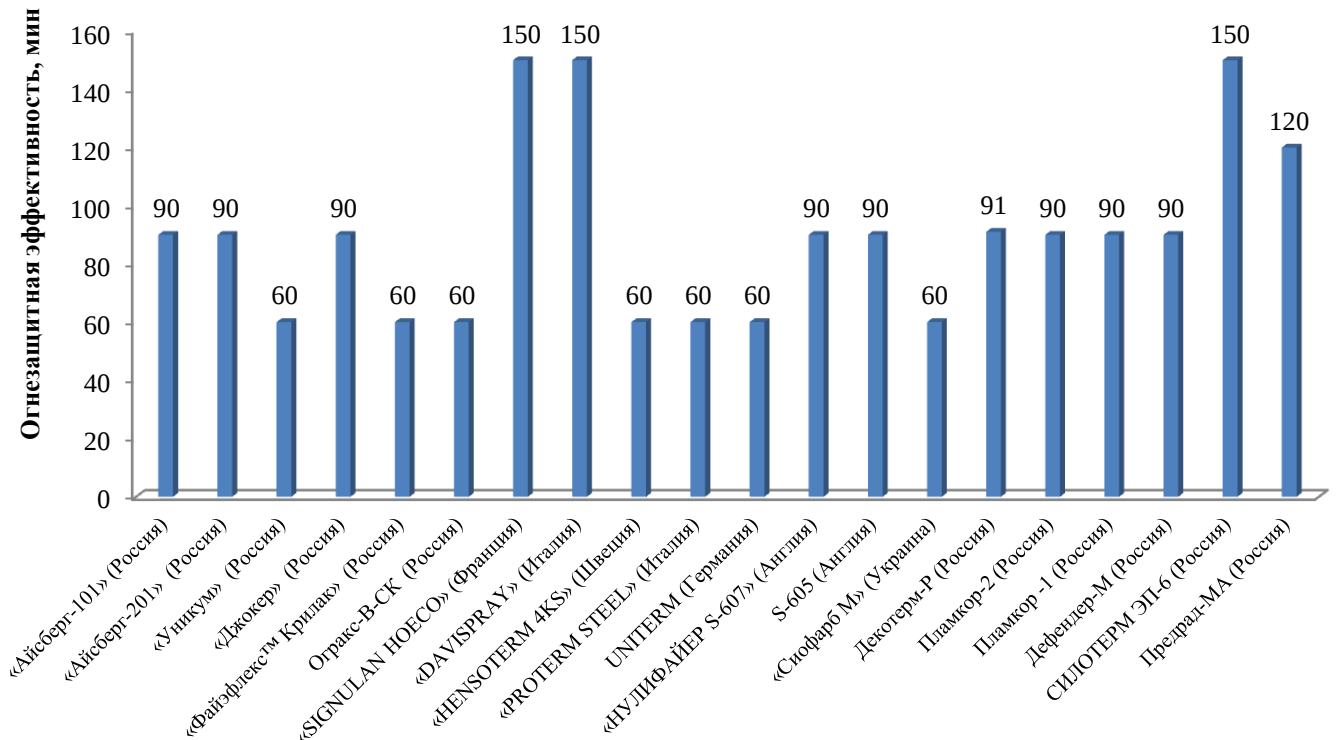


Рисунок 1.2 – Огнезащитная эффективность ОЗС при испытаниях в условиях стандартного температурного режима

К сожалению, существующие нормативные акты не дают представлений об огнезащитной эффективности огнезащитного состава интумесцентного типа в условиях углеводородного горения, характерного для объектов нефтегазового комплекса. Испытания по существующим методикам и стандартам не отвечают в полной мере потребностям пожарной безопасности нефтегазовой промышленности, то есть не отвечают техническим потребностям и возможностям сегодняшнего дня. Тем более, проведение испытаний на огнезащитную эффективность для углеводородного горения является весьма трудоемким и затратным, следовательно, есть необходимость в разработке методов прогнозирования огнезащитной эффективности для условий углеводородного температурного режима.

Таким образом, совершенствование нормативной базы, а также разработка практических рекомендаций для исследования огнезащитных составов применительно к условиям углеводородного горения являются актуальными задачами обеспечения пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли.

1.3. Применение огнезащитных составов интумесцентного типа для повышения пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли

1.3.1. Анализ эволюции применения интумесцентных огнезащитных составов

Первые разработки в области интумесцентных огнезащитных составов проводились в США ещё в 30-х гг прошлого столетия. Х. Трамм с соавторами считаются авторами первого патента [37] в этой области, ими был предложен состав на основе диаммонийфосфата, дициндиамида и формальдегида, что обеспечивало при нагреве возникновение слоя «взбухшего» углерода [37]. Термин «интумесценция», как наименование процесса разбухания, ввели Дж. Ольсен и С. Бешле [38] при описании предложенного ими состава на основе фосфорной кислоты, битума и других компонентов.

Начиная с 60-х годов XX века набирало популярность применение огнезащитных материалов в США. К началу 70-х годов их применение имело четырехкратный рост, связанный с популяризацией неконструктивной огнезащиты. В этот период наблюдалось развитие исследовательских работ в области совершенствования свойств огнезащитных материалов. Наиболее полный обзор сведений об огнезащитных композициях опубликовал Х. Вандерсал [39] в 1971 году. В частности, он сообщил, что полифосфат аммония был впервые опробован в огнезащитных материалах в 1965 г., а представленная им типичная для того времени рецептура водно-дисперсионной композиции (Таблица 1.1.) сохраняет актуальность и по сей день.

Таблица 1.1 – Типичная рецептура огнезащитного состава на основе ПФА для середины 60-х годов XX века в США [39]

№ п/п	Ингредиент	Концентрация, % масс., компонентов	
		Мокрый слой	Сухой остаток (пересчет)
1	ПФА	22,9	38,1
2	Дипентаэритрит	3,8	6,3
3	Меламин	7,7	12,8
4	Хлорпарафин	4,6	7,6
5	Диоксид титана	7,7	12,8
6	Поливинилацетат	9,5	15,8
7	Коалесцент	2,0	3,3
8	Вода с загустителем	39,9	0

В отечественной промышленности велись разработки огнезащитных составов с 70-х годов прошлого столетия. Большой вклад в разработку рецептур огнезащитных материалов внесли: Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства внутренних дел (ВНИИПО МВД СССР) [40-44], ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко [45-46], Уральский научно-исследовательский институт Стройпроект [47-48], Промстройинипроект [49-50] и другие. Стоит отметить ограниченное количество фундаментальных исследований в области изучения вспучивающихся составов в российской литературе того времени, поэтому в данной работе будем опираться на анализ патентных рецептур [40-83]. В СССР предпочтительное внимание было уделено поливинилацетатной дисперсии. Поскольку интумесцентные краски становились все более востребованными, то в ряде научно-исследовательских институтов СССР на некоторых заводах были разработаны лакокрасочные материалы из имевшихся в наличии компонентов, причем в большей части рецептур пленкообразователем была поливинилацетатная дисперсия. В 60-х годах прошлого века была разработана и запущена в производство интумесцентная

краска на основе поливинилацетатной дисперсии «ВПМ-2» [41]. Однако составы на основе поливинилацетатной дисперсии не могут быть использованы на открытом воздухе из-за неустойчивости к атмосферным условиям, таким как влажность, осадки, перепады температур. В связи с этим растет количество исследователей, которые ищут пути совершенствования интумесцентных композиций. В 90-х годах прошлого века исследователи из Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова предложили изготавливать интумесцентные составы, в которых в качестве вспучивающего компонента используется окисленный интеркалированный графит, способный к расширению при нагревании [64]. Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения также является организацией, где проводятся исследования процесса интумесценции огнезащитных составов, и в котором разработан ряд запатентованных составов [59].

В современный период в США, были разработаны огнезащитные вспучивающиеся композиции [52, 70-72], состав которых мало чем отличается от рассмотренного выше типичного состава сорокалетней давности, опубликованного Х. Вандерсалом.

В Великобритании велись исследования в области разработки вспучивающихся красок и лакокрасочных материалов. Разработан атмосферостойкий огнезащитный состав краски [73], который позиционируется также для защиты от агрессивных факторов других видов и служит базой для декоративных покрытий. Он включает фенольные смолы, терморасширяемый графит, полихлоропрен, хлорированный каучук или, например, хлорированный полиэтилен или полипропилен, а также смеси этих веществ и жидкое стекло.

С высокой скоростью развиваются исследования в сфере производства интумесцентных композиций в Китае. Сегодня Китай является крупнейшим производителем. В 2014 году объем производства лакокрасочных покрытий в Китае достиг 16 482 тыс.т, что составило 38% от общемирового объема выпуска

покрытий³. Ниже представлены некоторые из вспучивающихся огнезащитных составов, разработанных в КНР.

Вспучивающееся огнезащитное покрытие [80] содержит поливиниловый спирт, карбамидо-формальдегидную смолу, окисленный графит, двуокиси титана, оксида молибдена. Изобретение имеет преимущества благодаря сильной адгезии, обладает высокой механической прочностью, и практически отсутствием выделения токсических газов.

Ультратонкое вспучивающееся огнестойкое покрытие для стальных конструкций [81] на водной основе содержит эпоксидную смолу, терморасширяемый графит. Покрытие имеет преимущество легкого нанесения, высокого пенообразования и высокого коэффициента вспучивания.

На основе проведенного патентного анализа [40-83] можно заметить, что с момента первых разработок интумесцентных композиций, рецептура основных компонентов не претерпела значительных изменений. Однако можно выделить следующие основные направления в исследовании и производстве интумесцентных огнезащитных составов. Первое направление – разработка и совершенствование составов на акриловой и водной основе. к их основным преимуществам относятся: удобство при нанесении и экологичность. Второе – огнезащитные материалы на основе эпоксидных смол. Их достоинством является влагостойкость, атмосферостойкость и возможность наносить материалы при низких температурах. В последнее время взгляд многих исследователей все чаще поворачивается в сторону силиконовых огнезащитных материалов. Для того чтобы вывести эксплуатационные характеристики огнезащитных материалов на совершенно иной уровень было предложено заменить водную основу на силиконовый каучук. Первые попытки были сделаны еще в 80-х годах прошлого столетия, и исследования продолжаются по сей день. Это является третьим и наиболее востребованным направлением исследования вспучивающихся композиций.

³ Лакокрасочная промышленность [Электронный ресурс] <http://lkmprom.ru/news/doklad-o-planakh-razvitiya-kitayskoy-promyshlennosti/> (дата обращения 15.03.2018)

Таким образом, можно выделить составы интумесцентного типа на водной, акриловой основе, на основе эпоксидных смол и на силиконовой основе. Вспучивающиеся огнезащитные композиции на водной основе имеют ряд существенных недостатков, главные из которых – низкая влагостойкость [3,15], ограниченный срок службы [15], плохая стойкость к внешним воздействиям без дополнительных покрытий [3]. Эпоксидное связующее в данном случае имеет преимущество в эксплуатации, поскольку является устойчивым как к агрессивному климатическому, так и химическому воздействию [16]. Однако акриловые, водные и эпоксидные составы имеют недостатки по некоторым важным показателям, таким как: минимальная температура нанесения (для водных и эпоксидных + 5 °С, -10 °С для органорастворимых), эксплуатационные характеристики (необходимость нанесения финишного покрытия для водных композиций), отсутствие вибро- и сейсмостойкости, данных составов, что является определяющим фактором при эксплуатации в сейсмоактивных регионах. В последнее время новшеством в области исследования и разработки интумесцентных огнезащитных составов является применение каучука или силикона.

Силиконовые огнезащитные составы удовлетворяют параметрам, влияющим на успешность эксплуатации огнезащитного покрытия на объектах, прежде всего нефтегазовой отрасли. Для применения огнезащитных составов в нефтегазовой промышленности наиболее важными остаются устойчивость к химическим и атмосферным воздействиям [15, 84], простота и удобство нанесения составов, ремонтпригодность, рекомендованный срок службы. Композиции на основе силиконового связующего позволяют нанесение при отрицательных температурах (-20 °С) [85], что актуально для северных регионов, морозостойки, отличаются повышенной устойчивостью к различным агрессивным воздействиям, характеризуются вибро- и сейсмоустойчивостью.

1.3.2. Механизм действия огнезащитного состава интумесцентного типа

Ранее был проанализирован процесс развития огнезащитных вспучивающихся составов и выделены их основные важные эксплуатационные характеристики для применения на объектах нефтегазовой отрасли. Одновременно с этим существует необходимость изучения процесса образования интумесцентного слоя. Вспенивание и коксообразование композиции сопровождается различными физико-химическими процессами, протекающими, как правило, в определенной последовательности по мере нарастания температурного воздействия на композицию. Механизм интумесценции составов осложнен для исследования тем фактом, что наиболее важные реакции, которые приводят к образованию защитного теплоизолирующего слоя, протекают в области высоких температур, и таким образом процесс моделирования указанных процессов оказывается затрудненным. Также следует отметить, что огнезащитные интумесцентные составы являются многокомпонентными композиционными материалами. Этим обуславливается значительный объем вероятных взаимодействий между компонентами образовавшегося вспученного слоя при воздействии высоких температур. Следовательно, предположить сложность высокотемпературных реакций представляется непростой задачей для исследователей [86]. В связи с этим, использование метода СТА может стать перспективным для изучения физико-химических изменений, происходящих в огнезащитной композиции интумесцентного типа.

По мнению исследователей [39, 87-89], механизм вспучивания огнезащитных покрытий состоит из следующих стадий:

- выделение неорганической кислоты, способной к этерификации карбонизирующихся материалов (полиолов) при 150–215 °С в зависимости от вида производного кислоты;
- этерификация полиола выделившейся кислотой при температуре несколько выше температуры первой стадии. В присутствии аминов реакция ускоряется и завершается при более низкой температуре;

- плавление смеси компонентов вспучивающегося покрытия непосредственно перед или во время этерификации;

- химические превращения образующегося эфира полиола с неорганической кислотой вследствие дегидратации, в результате чего образуются углеродно-неорганические (как правило, углерод- и фосфорсодержащие) структуры, которые в дальнейшем участвуют в процессах коксования;

- вспенивание карбонизирующейся массы негорючими газами, выделяющимися при разложении вспенивающего агента, а также водяным паром, образующимся в результате дегидратации полиола;

- желатинизация, а затем отверждение вспененной массы в момент завершения процессов коксования. Эта твердая масса состоит из мелкоячеистой пены, являющейся хорошим теплоизолятором.

По мнению некоторых исследователей, огнезащитная эффективность огнезащитных составов интумесцентного типа обусловлена следующими факторами [3, 5, 86]:

- поглощением тепла, связанного с различного рода физическими и химическими преобразованиями компонентов интумесцентного материала в ходе формирования пенококса. В процессе интумесценции происходит выделение негорючих газообразных продуктов (пары воды, азот, аммиак, углекислый газ и др.), выступающих в качестве флегматизаторов, которые способствуют ощутимому охлаждению карбонизированного слоя.

- тепловым сопротивлением формирующегося карбонизированного слоя, обусловленного его структурой, плотностью каркаса, теплопроводностью, термостабильностью и условиями его получения;

- способностью эндотермического отвода (поглощения) термического потока поверхностным слоем формирующегося пенококса. Карбонизированный теплоизолирующий слой способствует ограничению распространения газообразных продуктов распада полимера, а также доступа кислорода к поверхности полимера. Увеличение распространения карбонизированных продуктов и объема пенококсового слоя сокращает численность газообразных

продуктов, поступающих в зону горения, сокращает скорость передачи тепла к слоям, расположенным внизу покрытия [86]. Строение пенококса оказывает влияние на его теплопроводность, проницаемость, способность к выгоранию и тлению.

На основе проведенного патентного анализа [40-83], можно сказать, что основу современной огнезащитной композиции в большинстве случаев составляют три основных компонента: пентаэритрит (ПЭР), меламин (МЛ) и полифосфат аммония (ПФА). Источник амина в интумесцентном процессе – меламин, источник альдегидов – пентаэритрит, полифосфат аммония катализирует процесс отверждения полимерно-олигомерного трёхмерного каркаса [90].

Рассмотрим основные компоненты огнезащитной вспучивающейся композиции подробнее:

- Пентаэритрит (2,2-бис(гидроксиметил)пропан-1,3-диол), $C_5H_{12}O_4$ (или $C(CH_2OH)_4$), является органическим соединением (четырёхатомным спиртом), имеющим четыре гидроксильные группы и представляет собой кристаллическое белое мелкодисперсное химическое вещество. Некоторые авторы [86, 93] отмечают роль ПЭР как компонента, обуславливающего образование углеродного каркаса в огнезащитной интумесцентной композиции. Эффективность действия ПЭР объясняется пропорцией между количеством гидроксильных групп в молекулах и содержанием в них углерода. Данное соотношение является определяющим для массы формирующегося карбонизированного остатка, в то время как число гидроксильных групп влияет на скорость выделения паров воды и, соответственно, скорость образования пенококсового слоя [86].

По мнению исследователей [91-92], плавление пентаэритрита происходит в две стадии: 1 стадия – переход тетрагональной решетки в кубическую (185-195 °С); 2 стадия – плавление кубической решетки и параллельное разложение, связанное с возможным выделением альдегидов (240-260 °С). Некоторые ученые [94, 95] отмечают, что одновременно с перестройкой структуры ПЭР в процесс карбонизации вступает ПФА.

Полифосфат аммония (ПФА), $(\text{NH}_4\text{PO}_4)_n$ – представляет собой неорганическую (аммонийную) соль фосфорной кислоты. ПФА оказывает защитные функции за счет многократного увеличения в объеме интумесцентного материала и высокой степени стабильности сформировавшегося пенококса [92]. В то же время, в научной литературе практически нет данных о физических и химических свойствах ПФА в составе именно интумесцентной композиции, которые определяют так называемый особый «феномен» полифосфата аммония. Можно говорить лишь об общих свойствах и явлениях, которые присущи всем компонентам вспучивающихся систем. Это выделение в условиях высоких температур негорючих газов и способность к синтезу поли- и олигомерных соединений.

В работе [95] представлено исследование ПФА методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в окислительной (воздух) и инертной (азон) среде, в результате которого было обнаружено, что распад наступает предположительно при температуре, идентичной температуре разложения ПЭР, и заканчивается при температуре более 380 °С. Результаты исследований методом ДСК демонстрирует сложность протекающих реакций, которые включают различные этапы формирования пенококса: плавление компонентов огнезащитной композиции, протекание процесса интумесценции с выделением паров воды, негорючих и горючих газов, а также выгорание связующего, отверждение и горение пенококса.

Таким образом, огнезащитный эффект ПФА в интумесцентном составе заключается в следующем. От воздействия высокой температуры пламени ПФА разлагается и выделяет негорючий газ - аммиак, формирующий защитный слой и ограничивающий доступ кислорода. Оставшееся количество полифосфорной кислоты выступает в качестве катализатора реакции пенообразования при отделении свободного углерода в материале [47]. К такому же выводу, при изучении структурных превращений бинарных систем ПФА – ПЭР, приходят авторы [8, 87, 94] что в результате реакции происходит образование полифосфорной кислоты, одновременно наблюдается деструкция структуры

цепей ПФА с выделением аммиака и паров воды. Эмпирическим путем доказано, что более ранний процесс фосфорирования ПЭР приводит к полному преобразованию присутствующего в нем углерода в кокс [86].

Далее во время горения образовавшаяся углеродистая пленка вспучивается без расплавления и образует толстый пенный слой, в результате чего обеспечивается теплоизоляция конструкции, на которую нанесен состав. Таким образом, сформировавшийся теплоизолирующий слой образуется с помощью углеродистого материала (источником является ПЭР), полифосфорной кислоты, (источником которой является ПФА), углеродистой плёнки и пенообразователя – источника газа. Пенообразователь во время горения выделяет газы, которые заставляют углеродистую плёнку вспучиваться и образовывать толстый, пенный, углеродистый слой. В качестве пенообразователя применительно к амонийфосфатным интумесцентным композициям используют меламина [96].

Меламин (МЛ), $C_3H_6N_6$ - (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) представляет собой бесцветные, не имеющие запаха кристаллы. Это соединение относится к классу циклических цианамидов и обладает комплексом свойств, к которым относятся тепло-, свето и химическая стойкость, а также способность образовывать полифункциональные реакционноспособные химические соединения. Исходя из молекулярного строения меламина, очевидно, что он остается кристаллическим продуктом. По результатам термического анализа температура плавления соответствует температуре 340 °С. После плавления в интервале температур 350-430 °С происходит преобразование меламина в мелем. Затем наблюдается окончательное превращение мелема в мелон при температуре 430-500 °С. Следовательно, меламин и продукты его преобразований являются весьма термостойкими и могут вступать в реакции с альдегидами, получаемыми при разложении ПЭР, в том числе и фурфуролом, образуя меламинальдегидные олигомеры. Высокая температура синтеза, естественно, должна располагать к образованию пространственно сшитых структур – меламинальдегидных смол сложного состава [96].

Таким образом, при термолизе интумесцентной системы, основными компонентами которой являются пентаэритрит – меламина – фосфатов аммония основополагающим считается взаимодействие трехмерной аминокальдегидной полимерно-олигомерной смолы сложного состава и структуры, которая вступает в процесс интумесценции и проходит процесс отверждения при участии полифосфата аммония, в следствие чего формируется объемный и относительно прочный пенококсовый слой с качественными теплоизолирующими функциями. Огнезащитные свойства вспучивающихся материалов оцениваются не только защитными функциями пенококса, но и высокими эндотермическими эффектами за счет фазовых и химических преобразований, испарения паров воды и негорючих газов, прежде всего аммиака.

При термолизе огнезащитного вспучивающегося материала, формирование интумесцентного слоя с оптимальными защитными свойствами в значительной степени обусловлено структурой огнезащитной композиции, компонентным составом, а также химическими превращениями, которые сопровождают образование теплоизолирующего пенококсового слоя. В связи с этим, основным моментом повышения огнезащитной эффективности огнезащитных составов интумесцентного типа является понимание ключевых функциональных свойств отдельных компонентов композиции и знание химической природы их преобразований в карбонизированный слой. Возможности метода термического анализа позволяют исследовать теплофизические характеристики огнезащитных составов интумесцентного типа, характеризующие процессы, происходящие в исследуемых материалах. Применение метода термического анализа представляется перспективным для оценки огнезащитных свойств ОЗС с возможностью использования данных ТА для прогноза огнезащитной эффективности.

1.3.3. Теплофизические характеристики огнезащитных интумесцентных материалов

Пожар означает существование высокотемпературных источников тепла, в связи с этим знания об теплофизических характеристиках огнезащитных материалов являются актуальными и необходимыми. К основным теплофизическим свойствам, оценивающим отношение огнезащитного материала к тепловым воздействиям, относятся теплопроводность, теплоёмкость, температуропроводность, термостойкость, тепловые эффекты физико-химических процессов, сопровождающих термолитиз огнезащитного материала.

По мнению некоторых авторов [97] температуропроводность и теплопроводность являются одними из наиболее важных теплофизических характеристик веществ и материалов, поскольку именно эти величины описывают процессы теплопереноса и изменения температуры в них. Температуропроводность можно охарактеризовать как критерий «теплоинерционных» свойств образца, что означает, что большему значению температуропроводности соответствует меньшая «теплоинерционность» [98].

Однако большинство исследователей [98-100] под термином «теплофизические свойства» понимают три параметра: теплопроводность; молярную или удельную теплоёмкость при постоянном давлении, и температуропроводность. Между этими параметрами имеет место соотношение:

$$\lambda = c_p \cdot a \cdot \rho, \quad (1.1)$$

где λ – теплопроводность; c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; a – температуропроводность.

Теплопроводность и теплоемкость описывают процесс переноса теплоты и изменение температуры в материале. Температуропроводность объединяет оба эти показателя. Таким образом, температуропроводность – физическая величина, характеризующая скорость изменения температуры вещества в неравновесных

тепловых процессах и выражается отношением теплопроводности к теплоёмкости единицы объема вещества, измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$:

$$a = \lambda / \rho \cdot c_p, \quad (1.2)$$

Теплопроводность – способность вещества передавать тепло от высоконагретых элементов к менее нагретым. Данный параметр находится в зависимости от температуры, химической структуры и физического состояния исследуемого вещества.

Теплоемкость – количественная характеристика, выражающаяся в количестве теплоты, затрачиваемой для изменения температуры вещества на 1°C . Отношение теплоемкости к единице количества вещества называется удельной теплоемкостью.

Все вышеперечисленные теплофизические характеристики материала необходимы для оценки термостойкости огнезащитного покрытия. Для полимерных материалов нередко применяется понятие термическая стабильность или устойчивость, что зачастую подразумевает их химическую устойчивость при воздействии высоких температур. Критическая (аварийная) температура функционирования полимеров определяет их химическую устойчивость при нагреве и характеризуется полной или частичной утратой их начальных свойств [100].

Одновременно с этим, понятие термической стабильности некорректно применять для огнезащитных интумесцентных составов, поскольку данные материалы являются многокомпонентными композициями, состоящими из полимерной основы (водной, акриловой, эпоксидной, силиконовой и т.д.), армированной наполнителями, выполняющими различные функции в композиции, компонентов, отвечающих за интумесценцию материала, сочетание которых приводит к созданию нового материала, свойства которого отличаются от свойств каждого отдельного компонента. Такие материалы являются полимерными композитами и для характеристики их теплофизических свойств

целесообразно использование термина «термостойкость», которая отражает физические изменения композиции вследствие воздействия высоких температур.

Термостойкость огнезащитного состава в широком понимании является тем температурным пределом, выше которого огнезащитный материал не может существовать не изменяясь. Для оценки термостойкости огнезащитных материалов интумесцентного типа необходимо учитывать их особенность именно в образовании теплоизолирующего слоя, от которого и будет зависеть теплофизические свойства всего покрытия. Таким образом, термостойкость ОЗС интумесцентного типа предлагается определять, как способность именно пенококсового слоя сохранять химические и физические свойства при воздействии высоких температур. При этом важное значение для оценки «работоспособности» ОЗС методами термического анализа имеют потеря массы образцом ОЗС при различных температурах и зольный остаток.

В настоящее время термостабильность полимеров, составляющих 30÷70 % от массы огнезащитной композиции, определяют методами термогравиметрии и дифференциально-термогравиметрического анализа по степени и скорости потери или увеличения массы как функции от температуры [125]. При проведении термогравиметрических исследований испытания проводятся при запрограммированном изменении (повышении) температуры с заданной скоростью [101].

Термический анализ является физическим методом, отражающим тепловые процессы, происходящие в веществе. В связи с этим с помощью термического анализа возможно изучение поведения огнезащитных материалов интумесцентного типа в условиях температурного воздействия.

Принимая во внимание возрастающие требования к композиционным материалам, связанные с расширением диапазона их работы, в последние годы проводятся исследования по снижению их горючести. Особенно этот показатель важен для огнезащитных покрытий, используемых на объектах нефтегазовой отрасли. Термостойкость и горючесть состава связаны между собой. Горючесть определяется как способность материалов к горению [102]. С позиции метода

термического анализа горючесть определяется величинами тепловых эффектов (изменение энтальпии) на кривой дифференциально-сканирующей калориметрии. При воздействии высоких температур в образце наблюдаются превращения, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла, следовательно, чем выше экзотермический эффект тем выше горючесть материала.

Таким образом, исследование термохимических и теплофизических характеристик огнезащитного состава интумесцентного типа методом СТА позволяет провести оценку термостойкости огнезащитного состава и степень ее влияния на его огнестойкие свойства.

1.4. Выводы по главе 1

Обзор литературных источников позволил выделить ключевые моменты, характеризующие специфику объектов нефтегазовой отрасли, характеризующихся высокой пожароопасностью, главными из которых являются:

- присутствие и обращение значительных объемов взрыво- и пожароопасного сырья;
- опасность, возникающая при выполнении обслуживающих и ремонтных работ на отдельных участках объекта;
- в случае возникновения пожара, высокая скорость развития горения, высокие значения температуры и давление (углеводородный режим горения), и как следствие – причинение материального ущерба и угроза жизни и здоровью людей.

В связи с этим, важную роль в системе обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли играет проведение мероприятий, направленных на снижение риска возникновения пожара, реализуемых с помощью применения специальных материалов и нанесения эффективных средств огнезащиты.

Анализ нормативных документов, регламентирующих пожарную безопасность объектов нефтегазовой отрасли, показал необходимость:

- совершенствования нормативной базы, так как существующие нормативные акты не дают представлений об эффективности применяемых средств огнезащиты, прежде всего интумесцентного типа, в условиях углеводородного горения, характерного для объектов нефтегазового комплекса;
- разработки практических рекомендаций для исследования огнезащитных составов интумесцентного типа для возможности оценки их термостойкости и эффективности в условиях углеводородного горения.

На основе проведенного анализа зарубежной и отечественной научной литературы, а также патентного анализа были обобщены основные представления, существующие в настоящее время об огнезащитных терморасширяющихся композициях, в том числе их составе, механизме действия и функциональных особенностях компонентов огнезащитных композиций.

Дальнейшее исследование предполагает применение современных методов, направленных на совершенствование методологии изучения огнезащитных составов интумесцентного типа, способных эффективно работать в условиях углеводородного горения, а также для возможности оценки их термостойкости и прогноза огнезащитной эффективности.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы исследования

Оценка показателей огнезащитной эффективности интумесцентных составов определяется в результате испытаний специальными методами в соответствии с ГОСТ 53295-2009 [103], ГОСТ 12.3.047-2012 [25], ГОСТ Р 53293-2009 [24], руководством по оценке качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах [26] и др.

Исследования по изучению термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа проводились:

- методами синхронного термического анализа:
 - термогравиметрическим методом (ТГ);
 - дифференциально-термогравиметрическим методом (ДТГ);
 - методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК);
- методом масс-спектрометрии;
- методом оценки огнезащитной эффективности;
- методом корреляционно-регрессивного анализа.

2.1.1. Метод синхронного термического анализа

Метод синхронного термического анализа (СТА) был выбран как основной метод исследования, поскольку для изучения критериев эффективности огнезащитных составов он является информативным и наглядным для анализа физико-химических процессов, происходящих с огнезащитными материалами в ходе их термолиза.

Термический анализ (ТА) представляет собой совокупность методов с помощью которых производится исследование свойств веществ и материалов, а также или происходящие в них физико-химические преобразования при программированном воздействии температуры, и с применением

специализированной аппаратуры термического анализа. К методам термического анализа относятся термогравиметрический метод, дифференциально-термогравиметрический метод, метод дифференциально-сканирующей калориметрии и другие. На Рисунке 2.1 применяемые в исследовании методы выделены красной линией.

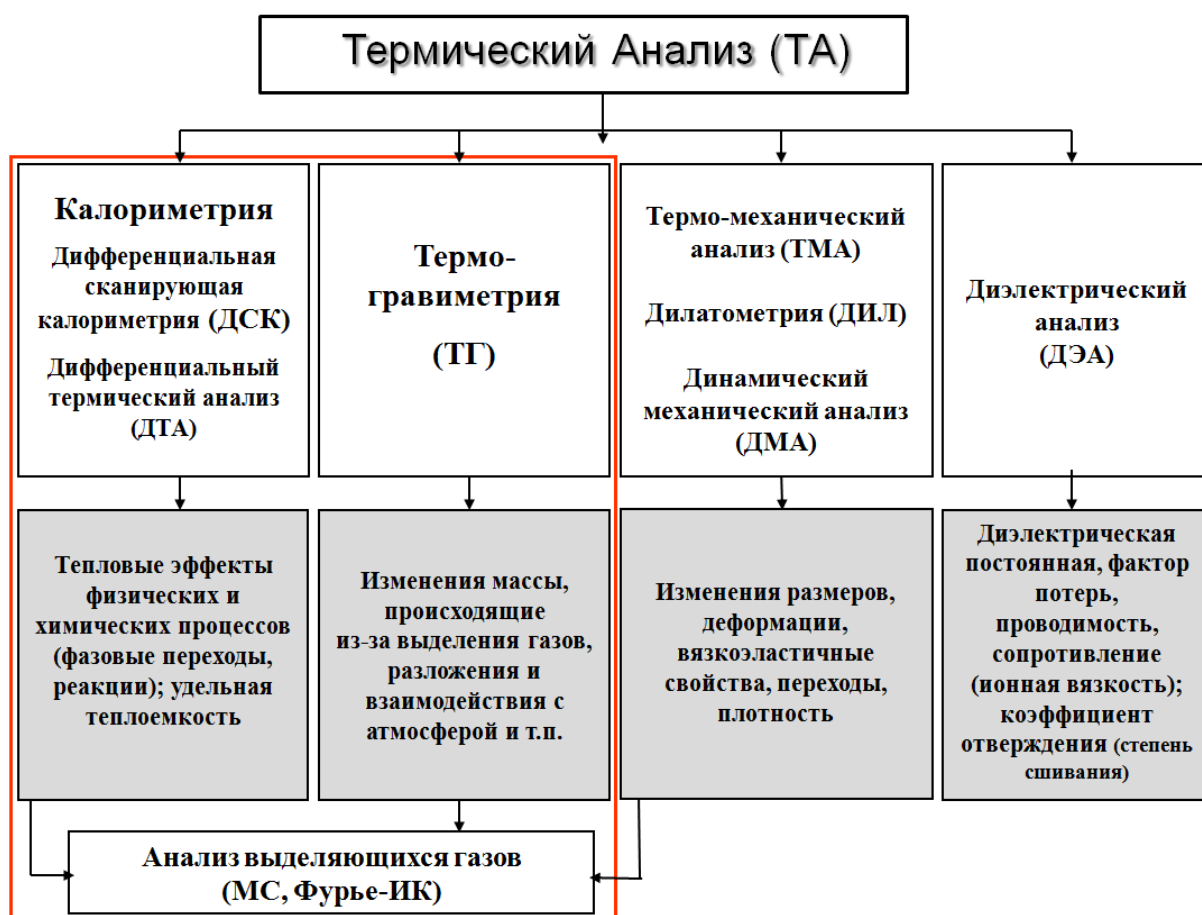


Рисунок 2.1 – Методы термического анализа (ТА)

К основным достоинствам метода термического анализа по сравнению с другими методами исследований можно отнести [39, 94,104-114]:

- простота и достоверность;
- точность полученных результатов;
- возможность изменения условий проведения эксперимента;
- параллельное извлечение нескольких термоаналитических характеристик материала;
- быстрое получение данных;

- возможность автоматизации при обработке данных;
- малая масса образца для проведения анализа;
- воспроизводимость результатов.

Синхронный термический анализ (СТА) – это метод измерения изменения теплового потока и веса исследуемого вещества и инертного образца сравнения в зависимости от температуры или времени. При повышении температуры в пробе происходят преобразования, сопровождающиеся, например, плавлением, перестройкой кристаллической решетки, выделение летучих веществ, паров воды, распада, окисления или восстановления. Данные процессы характеризуются экзо- и эндо- термическими реакциями, в следствие чего температуры образца и эталона могут отличаться. Полученная информация позволяет различать эндотермические и экзотермические эффекты, не связанные с потерей веса (например, плавление и кристаллизация), и связанные с ней (например, распад). Повышенная чувствительность СТА дает возможность для исследования образцов малых размеров, веса (до нескольких мг) и формы.

Испытания методом СТА проводились с помощью синхронного термического анализатора STA 449 F 5 Jupiter («Netzsch» Германия), который внесен в Государственный реестр средств измерений и имеет сертификат об утверждении типа средств измерений, а также действующее свидетельство о поверке⁴.

Термоанализатор представляет собой сложный измерительный комплекс, который соединяет в себе функции дифференциального сканирующего калориметра и высокоточных аналитических весов (Рисунок 2.2). При помощи данного конструктивного решения возможно исследование одновременно на одном образце изменения теплового эффекта, а также изменение массы анализируемого материала.

Конструктивно термоанализатор состоит из высокотемпературной печи, оснащенной подъемным механизмом, высокочувствительных весов и

⁴ Свидетельство № 58568 действительно до 16.04.2020 г.

Свидетельство о поверке № 031661-1398-221 действительно до 30.08.2019 г.

электронной схемы управления. Калориметрическая конструкция устроена таким образом, чтобы удерживать тепло тепловым излучением с помощью специальных экранов. Данная аппаратура смонтирована на длинном стержне, закрепленном на измерительном плече весов.

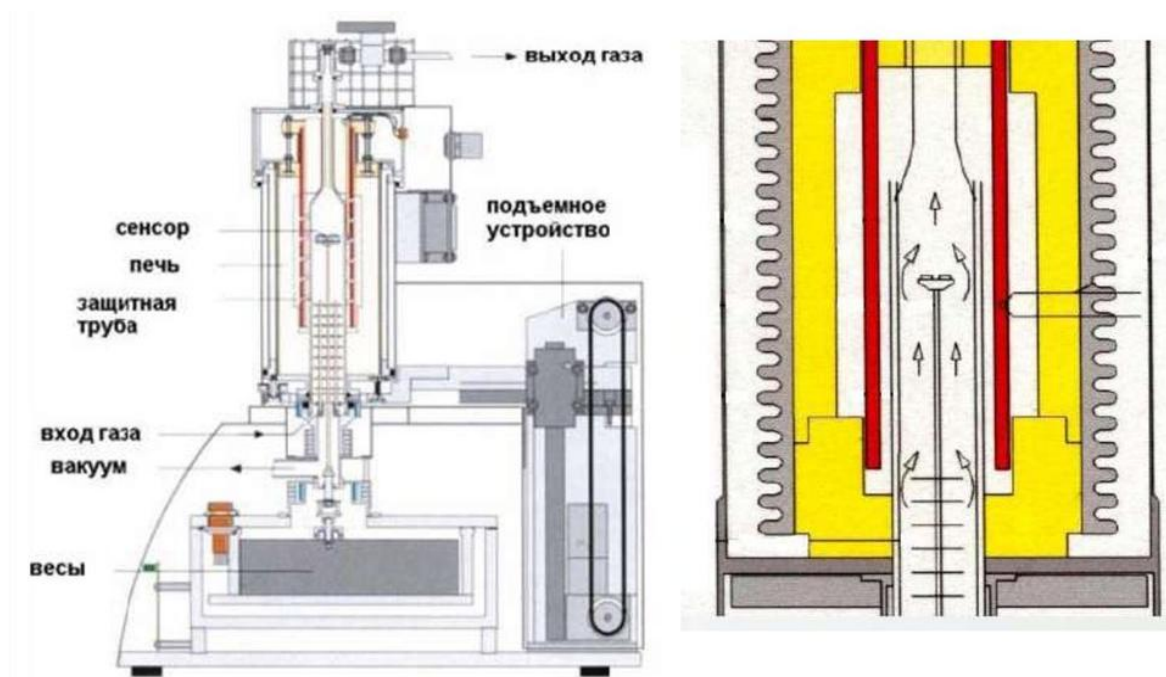


Рисунок 2.2 – Устройство термоанализатора STA 449 F 5 Jupiter
(«Netzsch» Германия)

Программное обеспечение термоанализатора позволяет осуществлять его калибровку, задание параметров эксперимента, регистрацию, обработку и хранение результатов.

Анализ полученных термограмм дает возможность определить этапы потери массы по данным, полученным в результате анализа термогравиметрической (ТГ) кривой, и установить точные величины потери массы при программированном повышении температуры. В результате анализа дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой можно установить температуру, характеризующуюся максимальной скоростью потери массы. Данные кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) позволяют выявить максимальные температуры эндотермических и экзотермических пиков,

а также изменение тепловых эффектов (изменение энтальпии) [113]. Следовательно, термограмма огнезащитного состава является достоверным и информативным источником информации об исследуемом материале, поскольку дает представление о целом комплексе идентификационных характеристик, присущих огнезащитной композиции. Таким образом, можно утверждать, что термограмма является своего рода обязательным документом, характеризующим огнезащитный состав.

Исследования методом термического анализа позволяют:

- контролировать термоаналитические показатели, характеризующие огнезащитную способность материалов, давать оценку огнезащиты объекта, и степени ее сохранности;
- оценить огнезащитную эффективность огнезащитного материала для определенных условий его применения;
- идентифицировать ключевые термоаналитические характеристики, позволяющие установить вид огнезащитного покрытия [24].

Исследования методами термического анализа проводились в платиновых тиглях (Pt/Rh), в среде воздуха (скорость подачи газа 75 мл/мин), со скоростью нагрева 20 °С /мин, количество проводимых параллельных испытаний – не менее пяти, ДСК держатель с сенсором S типа. В результате испытаний методами термического анализа были получены определенные графические зависимости, обработка которых проводилась с использованием программного обеспечения NETSCH Proteus Thermal Analysis.

Совмещение термоанализа с методом масс-спектрометрии дает возможность определить данные о составе выделяющихся газов и описать процессы, происходящие в изучаемых материалах.

2.1.2. Метод масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия – метод исследования и анализа вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов [114].

Метод масс-спектрометрии дает возможность изучить данные о составе выделяющихся летучих веществ (паров и газов), одновременно с использованием метода термического анализа, при котором осуществляется нагревание анализируемого образца до требуемой температуры с фиксированной скоростью.

Масс-спектрометр создает заряженные частицы (ионы) из химических веществ и использует электрическое и магнитное поля для измерения массы (отношение масса/заряд, m/z) заряженных частиц. Масс-спектр вещества обычно представляется в виде вертикальных отрезков, каждый из которых представляет ион, имеющий определенное отношение массы к заряду m/z (положение на оси абсцисс) и величину, которая указывает на относительную встречаемость иона в образце (ордината спектра).

Квадрупольный масс-спектрометр представляет собой компактный масс-спектрометр с нагревом капиллярной системы входного отверстия, позволяющий проводить анализ газов – продуктов термического анализа (Рисунок 2.3).

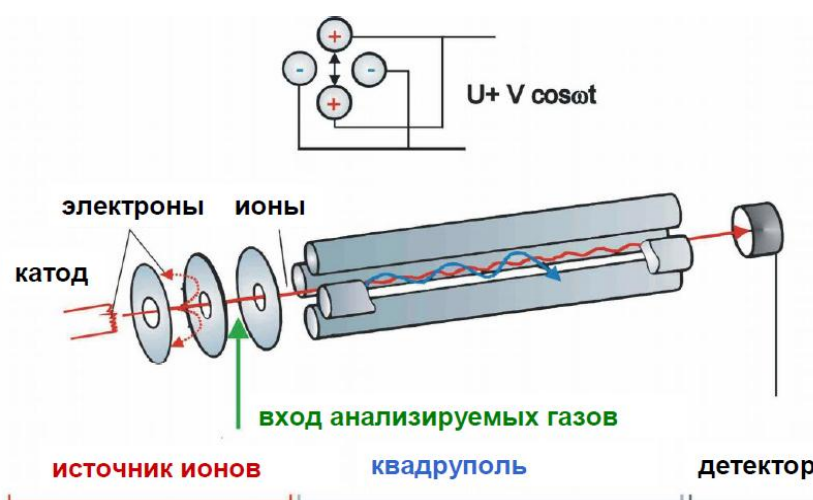


Рисунок 2.3 – Схема работы квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aëlos («Netzsch» Германия)

Испытания методом масс-спектрометрии проводились с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aëlos («Netzsch» Германия), интегрированного через нагреваемый адаптер с синхронным термическим анализатором. Снятие масс-спектров проводили в режиме Scan bargraf. Для идентификации спектров пользовались библиотекой спектров NIST Chemistry WebBook [111].

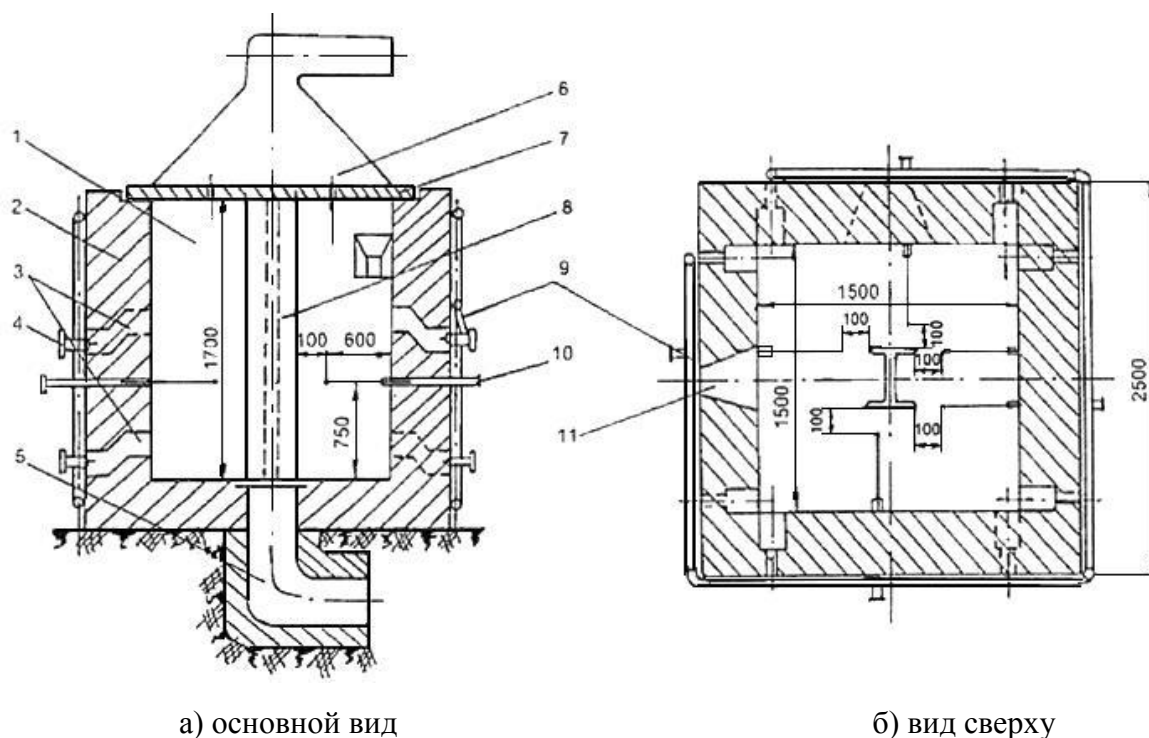
2.1.3. Метод оценки огнезащитной эффективности

При исследовании огнезащитного состава интумесцентного типа методом оценки огнезащитной эффективности, опытный образец подвергался тепловому воздействию с фиксацией времени от начала теплового воздействия до наступления предельного состояния опытного образца [103]. В качестве образцов, на которые наносились огнезащитные составы, использовались стальные колонны двутаврового сечения высотой образца 1700 ± 10 мм и с приведенной толщиной металла 5,8 см. Испытания проводились на установке для огневых испытаний малогабаритных образцов стержневых конструкций (Рисунок 2.4).

Для измерения температуры образца использовались термопары. Для расчета среднего значения данных испытываемого образца использовались результаты сведений термопар, расположенных в установленных местах.

Во время процедуры испытаний фиксировались следующие показатели:

- время наступления предельного состояния;
- изменение температуры в печи;
- поведение средства огнезащиты (вспучивание, обугливание, отслоение, выделение дыма, продуктов горения и т.д.).



- 1 - огневая камера; 2 - кладка печи; 3 - нагревательный канал форсунки; 4 - форсунка;
 5 - дымовой канал; 6 - вытяжной зонт; 7 - свод печи; 8 - испытываемый образец;
 9 - воздуховод; 10 - термопара; 11 - смотровой люк

Рисунок 2.4 – Установка для огневых испытаний малогабаритных образцов стержневых конструкций

Испытания проводились до наступления предельного состояния опытного образца. За предельное состояние принималось достижение металлом опытного образца критической температуры, равной 500 °С (среднее значение по показаниям трех термопар). За результат принималось время достижения образцом предельного состояния.

2.1.4. Метод корреляционно-регрессионного анализа

В наиболее широком смысле под корреляционно-регрессионным анализом понимают метод статистического исследования, позволяющий определить степень зависимости между переменными [115]. Данный метод содержит две составляющие части – корреляционный анализ и регрессионный анализ.

Корреляционный анализ представляет собой метод количественного определения тесноты и направления взаимосвязи между выбранными переменными величинами. Регрессионный анализ — это количественный метод определения вида математической функции в причинно-следственной зависимости между переменными величинами [116].

На практике принято различать несколько видов зависимостей:

1. Парная корреляция – связь между двумя переменными.
2. Частная корреляция показывает зависимость между результатом и одним из факторов при неизменных (фиксированных) значениях других.
3. Множественная корреляция – связь между результатом и несколькими факторами.

Основным показателем, позволяющим оценить степень тесноты связи, является коэффициент корреляции Пирсона:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (2.3)$$

где x – независимая переменная, выступающая в качестве фактора;

y – зависимая переменная, являющаяся результатом;

$\bar{x}$ – среднее значение фактора;

$\bar{y}$ – среднее значение результата.

Однако суть любого анализа, в том числе и корреляционно-регрессионного, состоит не столько в получении данных, сколько в их интерпретации. Существуют определенные критерии в рамках значений данного коэффициента (Таблица 2.1) [116].

Таблица 2.1 – Критерии значения коэффициента корреляции Пирсона (таблица Чеддока) [116]

Абсолютное значение r_{xy}	Теснота (сила) корреляционной связи
менее 0,3	слабая

Абсолютное значение r_{xy}	Теснота (сила) корреляционной связи
от 0,3 до 0,5	умеренная
от 0,5 до 0,7	заметная
от 0,7 до 0,9	высокая
более 0,9	весьма высокая

Для определения существования связи между двумя переменными величинами применяется t-статистика Стьюдента, которая дает возможность определить отношение значения коэффициента корреляции к среднему квадратическому отклонению и рассчитывается по формуле:

$$t_{\text{расч}} = \frac{r_{xy} \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{xy}^2}}, \quad (2.4)$$

Полученная величина $t_{\text{расч}}$ сопоставляется с табличными данными $t_{\text{табл}}$ критерия Стьюдента с $n - 2$ степенями свободы [117]. Если $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$, то фактически невозможно, что рассчитанное значение характеризуется только случайными совпадениями величин x и y в выборке из генеральной совокупности, следовательно можно утверждать, что между x и y существует зависимость. И наоборот, если $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, то величины x и y независимы.

Целью регрессионного анализа является выявление количественных связей между зависимыми случайными параметрами. Одна из этих величин считается зависимой и называется откликом, другие – независимые, называются факторами [117].

Для статистического анализа и интерпретации полученных результатов широко применяется модель множественной линейной регрессии, поскольку преимуществом линейной регрессионной модели является минимальная вероятность существенной погрешности при применении ее для прогноза [118].

Уравнение множественной линейной регрессии имеет вид:

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_k x_k + b, \quad (2.5)$$

где $a_1, a_2, \dots, a_k$ – коэффициенты, рассчитываемые методом наименьших квадратов (МНК) [118].

Коэффициенты $a_1, a_2, \dots, a_k$ вычисляются по формулам:

$$a_i = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (2.6)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (2.7)$$

где i – номер измерения, x_i и y_i – значения переменных при i -том измерении, n – число измерений.

Для обеспечения качества модели необходимо, чтобы было $n > 3k$, где n – количество наблюдений, k – количество факторов [118]. Одним из критериев оценки модели множественной регрессии является коэффициент детерминации (R^2), значение которого всегда $0 < R^2 < 1$. Чем ближе R^2 к 1, тем точнее модель. Если $R^2 > 0,8$, то модель считается точной, если $R^2 < 0,5$, то модель надо улучшить, либо выбрав другие факторы, либо увеличив количество наблюдений.

Определение значимости уравнения регрессии оценивается при помощи F-критерия Фишера. Величина F-критерия связана с коэффициентом детерминации (R^2). В случае множественной регрессии:

$$F = \frac{R^2(n-k-1)}{(1-R^2)k}, \quad (2.8)$$

где n – число наблюдений, k – число независимых переменных, R^2 – коэффициент множественной детерминации.

При нахождении табличного значения F-критерия задается уровень значимости (обычно 0,05 или 0,01) и определяются k_1 и k_2 :

$$k_1 = m \quad (2.9)$$

$$k_2 = n - m - 1, \quad (2.10)$$

где m – количество факторов, n – число наблюдений [118]. Значение табличного F-критерия находится по таблице значений F-критерия Фишера на пересечении столбца k_1 и строки k_2 .

Если $F_{\text{расч}} \geq F_{\text{кр}}$, то делается вывод о существенности статистической связи между y и x . Если $F_{\text{расч}} < F_{\text{кр}}$, то уравнение регрессии считается статистически незначимым.

Для обработки полученных экспериментальных данных методом корреляционно-регрессионного анализа в работе применялся программный продукт Microsoft Office Excel.

2.2. Объекты исследования

Несмотря на огромное разнообразие представленных на рынке вспучивающихся огнезащитных составов, диапазон используемых связующих в интумесцентных системах достаточно узок. Как правило, наиболее широко применяются связующие, представляющие собой водные, сополимерные и стирол-акриловые дисперсии или их сополимеры, а также эпоксидные, силиконовые (каучуковые) связующие [8]. Кремнийорганические полимеры отличаются повышенной упругостью и термопластичностью с высокой механической прочностью [119]. Соответственно в качестве объектов исследования были выбраны огнезащитные составы интумесцентного типа на силиконовой основе, на основе эпоксидных смол, водной и акриловой дисперсий.

2.2.1. Терморасширяющиеся огнезащитные составы на основе силиконового связующего

Анализируемые композиции относятся к огнезащитным силиконовым материалам для противопожарной защиты металлических конструкций, а также огнестойкой и влагозащитной отделки конструкций промышленных и строительных, в том числе на объектах нефтегазового комплекса.

Терморасширяющийся огнезащитный состав, представленный на термограмме (Рисунок 2.5), на основе силиконового связующего содержит низкомолекулярный силан, микронизированную аммонийную соль полифосфорной кислоты, пентаэритрит, катализатор аминопропилтриметоксисилан и дибутилдиацетат олова при определенных соотношениях компонентов композиции.

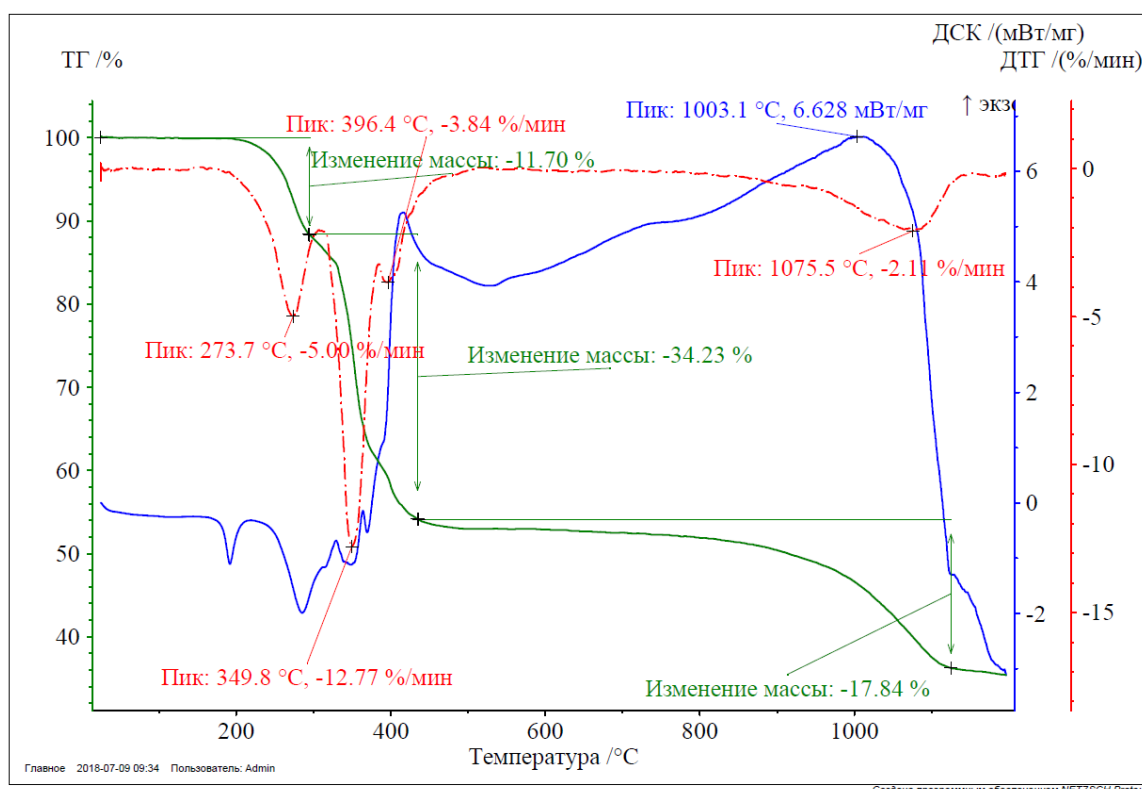


Рисунок 2.5 – Термограмма огнезащитного покрытия на основе силиконового связующего (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

Анализ ТГ кривой свидетельствует о четырех основных этапах потери массы огнезащитной композицией, о чём свидетельствуют четыре пика на дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой. Последний этап потери массы достигает своего максимума при температуре 1075,5 °С и обусловлен процессом горения пенококсового слоя. Зольный остаток при температуре 1100 °С составил 37,56 %.

Анализ кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствует о существовании 4 эндотермических пиков. Первый эндо-пик соответствует температурной области морфологического перехода пентаэритрита [9]. Распад наступает при температуре 185 °С и оканчивается при температуре 210 °С. Следует отметить, что в соответствии с ТГ кривой начало потери массы происходит при температуре выше температуры плавления, обозначенной на ДСК кривой. Следовательно, разложение начинается после морфологической перестройки пентаэритрита. Второй пик в интервале температур 250-350 °С с максимумом при 285,6 °С обусловлен плавлением аммонийной соли полифосфорной кислоты, сопровождающееся выделением аммиака и паров воды. Оставшееся количество полифосфорной кислоты выступает в качестве катализатора реакции пенообразования при взаимодействии с аминопропилтриметоксисиланом и характеризуется последними двумя эндотермическими пиками в интервале температур 350-400 °С.

Анализ кривых ионного тока, полученных методом квадрупольной масс-спектрометрии, показал выделение паров воды (кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=17$ а.е.м. и $m/z=18$ а.е.м.), в интервале температур 250-450 °С, выделяющихся в результате физико-химических процессов, описанных в главе 1, и приводящих к интумесценции материала (Рисунок 2.6).

Кроме паров воды в этом же интервале температур выделяется аммиак ($m/z=17$ а.е.м.), а также азотсодержащие соединения (амины, ацетамида, цианамид), для которых характерны пики при массовых числах $m/z=30$ а.е.м., $m/z=42$ а.е.м., $m/z=41$ а.е.м., соответственно, циклические азотсодержащие соединения (имидазол) $m/z=96$ а.е.м. (Рисунки 2.7-2.8).

Пик ионного тока для массового числа $m/z=15$ а.е.м. при температуре $411,3^\circ\text{C}$ свидетельствует о выделении групп $\cdot\text{CH}_3$, в результате термолиза катализатора для силиконового связующего и концевых групп самого связующего (Рисунок 2.9).

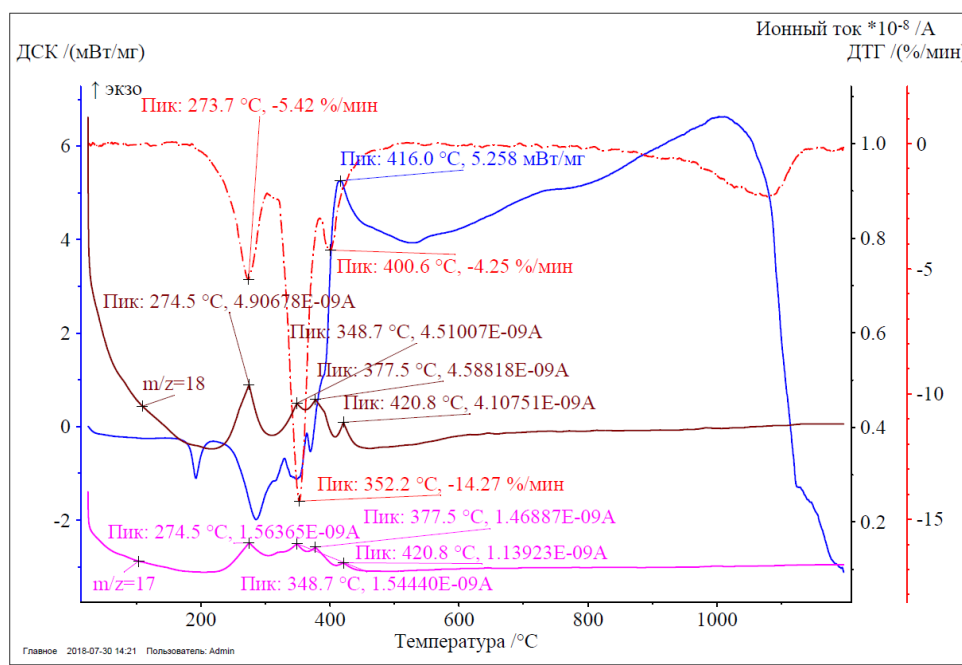


Рисунок 2.6 – Кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=17$ а.е.м. и $m/z=18$ а.е.м.

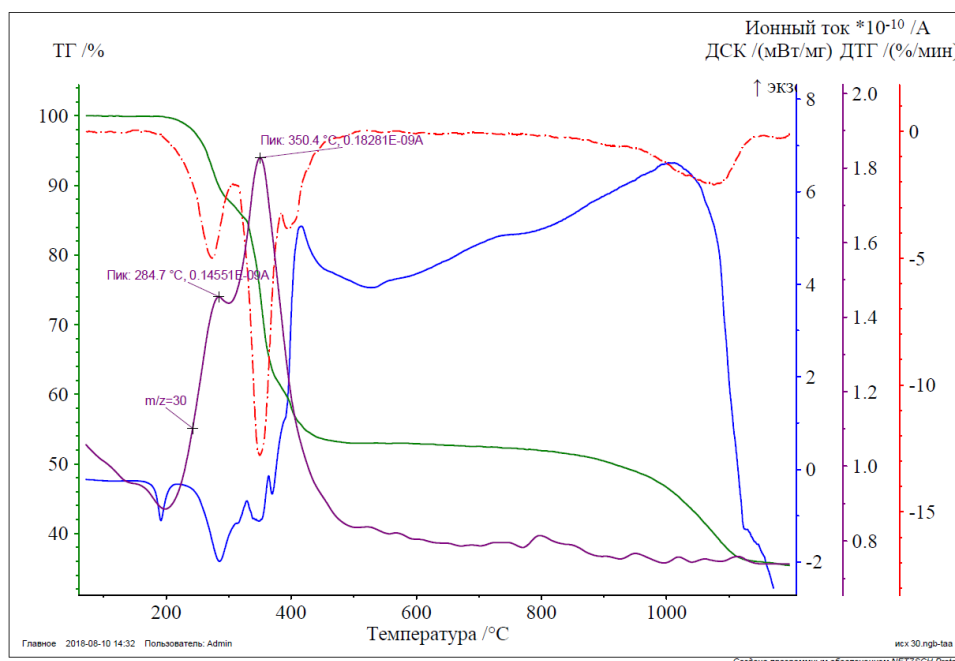


Рисунок 2.7 – Кривая ионного тока с массовым числом $m/z=30$ а.е.м.

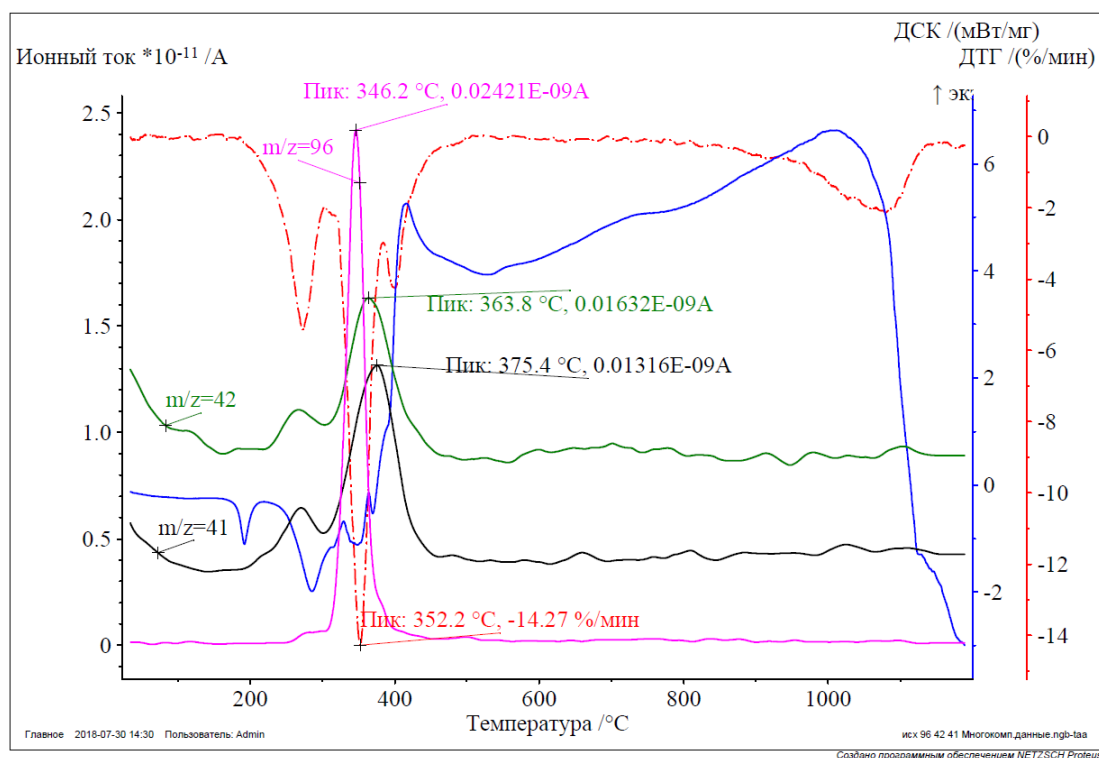


Рисунок 2.8 – Кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=41$ а.е.м., $m/z=42$ а.е.м., $m/z=96$ а.е.м.

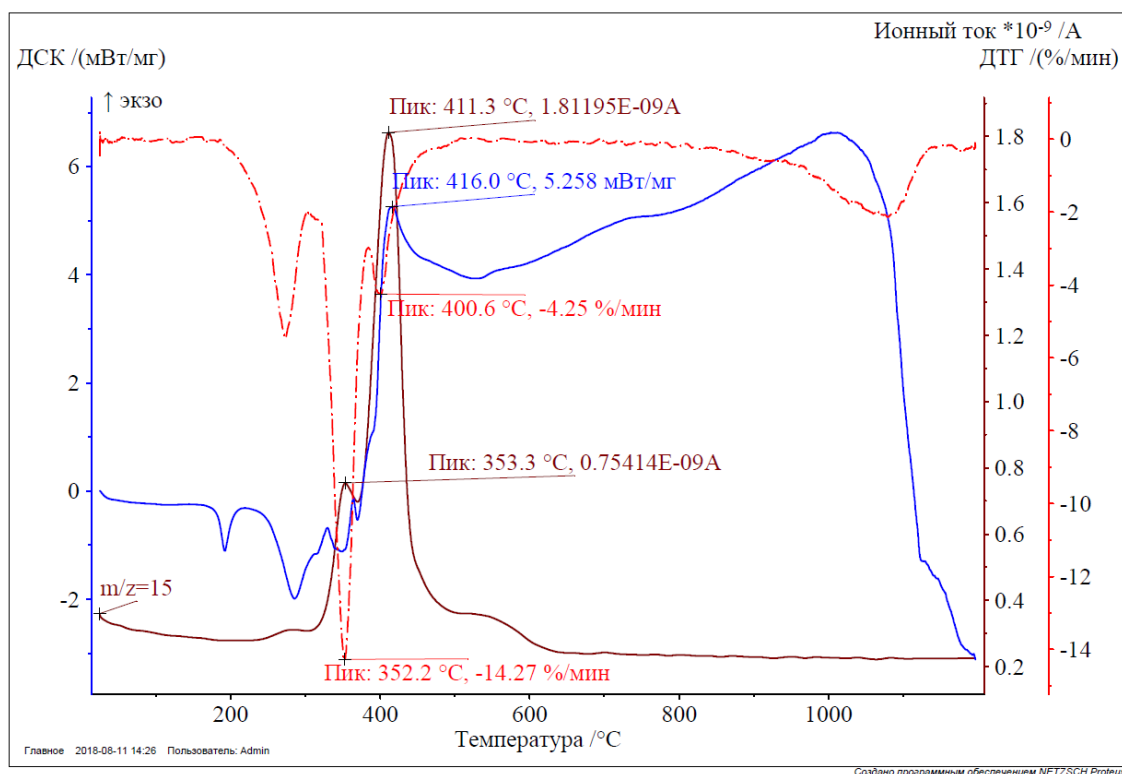


Рисунок 2.9 – Кривая ионного тока с массовым числом $m/z=15$ а.е.м.

Максимум кривой ионного тока совпадает с ДСК максимумом, подтверждающего экзотермический эффект данного процесса.

В интервале температур 250-450 °С, характеризующим процесс интумесценции, наблюдается выделение углекислого газа (кривая ионного тока с массовым числом $m/z=44$ а.е.м.). Максимальный пик ионного тока отмечается при температуре 796,2 °С (Рисунок 2.10).

Помимо негорючих газов и паров в процессе термолиза выделяются и горючие газы (Рисунок 2.11), в частности в интервале температур 300-400 °С выделяется ацетилен, о чём свидетельствуют кривые ионного тока при массовых числах $m/z=24$ а.е.м., $m/z=25$ а.е.м. и $m/z=26$ а.е.м.

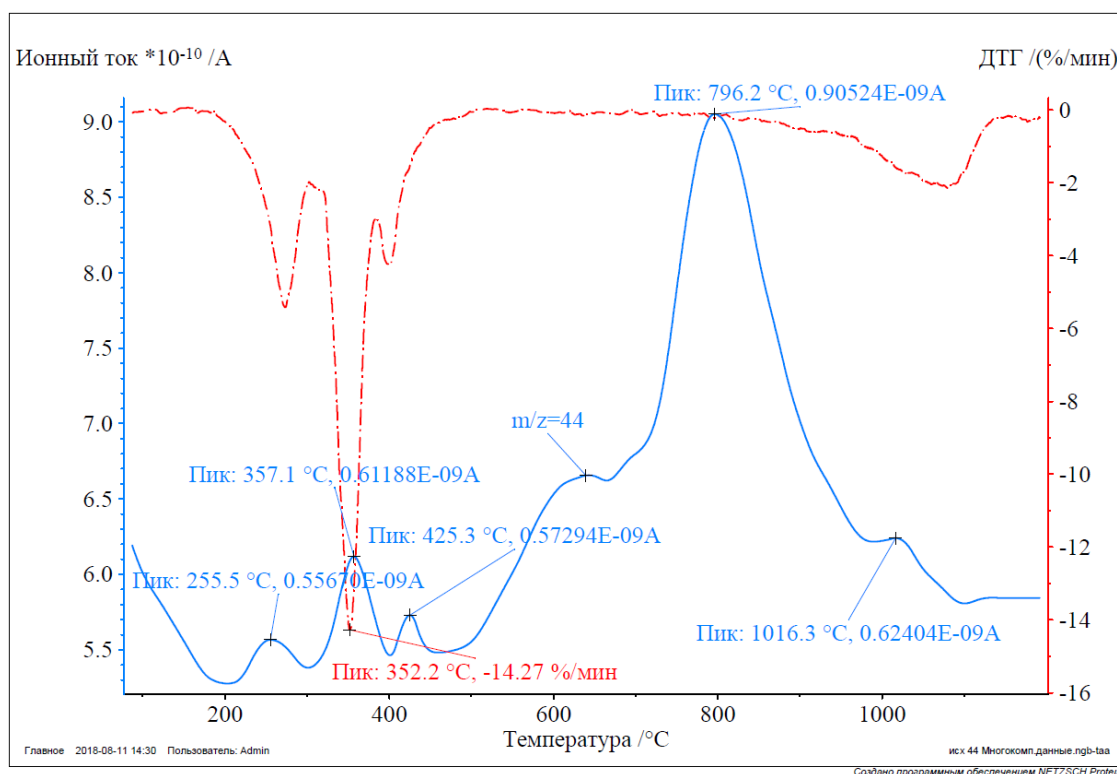


Рисунок 2.10 – Кривая ионного тока с массовым числом $m/z=44$ а.е.м.

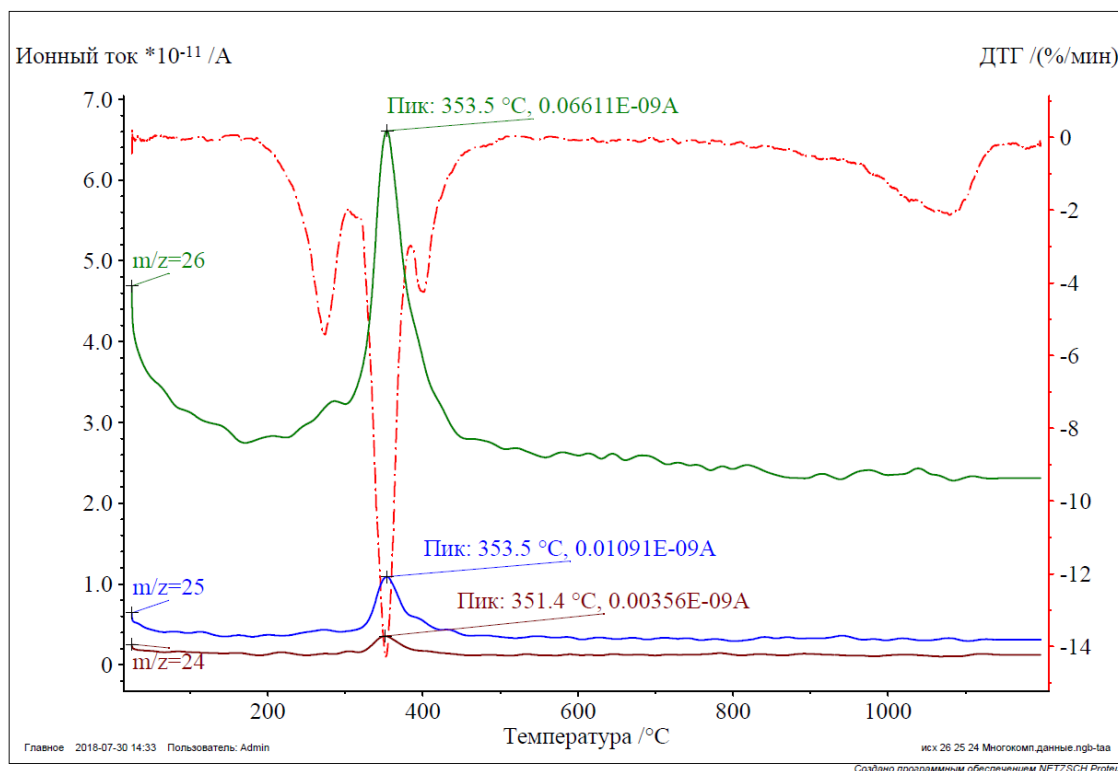


Рисунок 2.11 – Кривые ионного тока с массовыми числами

m/z=24 а.е.м., m/z=25 а.е.м., m/z=26 а.е.м

Характер ДСК кривой (Рисунок 2.5) показывает сложность протекающих реакций, которые включают различные этапы сшивки, вызывают выделение воды, негорючих и горючих газов и приводят к образованию фосфатных полимерных структур [9].

Анализ ДСК кривой позволил также сделать вывод о высоком экзотермическом эффекте термоокислительной деструкции пенококса данного огнезащитного материала ($Q = 11300$ Дж/г), что возможно свидетельствует о его горючести и низкой огнезащитной способности в температурных условиях углеводородного горения.

2.2.2. Огнезащитные составы интумесцентного типа на основе эпоксидной смолы

Данные составы относятся к огнезащитным вспучивающимся композициям для получения покрытий, которые могут быть использованы в строительстве,

авиастроении, автомобилестроении, химической промышленности для защиты от воздействия огня в условиях пожара стальных и металлических поверхностей [56]. Термограмма интумесцентного огнезащитного состава на основе эпоксидной смолы представлена на Рисунке 2.12.

В результате ТГ анализа установлено наличие четырех основных этапов потери массы огнезащитной композицией. Первые три этапа потери массы характеризуют процесс формирования пенококсового слоя. Последний этап потери массы, обусловленный процессом горения пенококкса, достигает своего максимума при температуре 903,7 °С. Зольный остаток при температуре 1100 °С составил 39,68 %, что свидетельствует о большей термостойкости исследуемого материала по сравнению с огнезащитным составом на силиконовой основе, для которого зольный остаток составил 37,56 %.

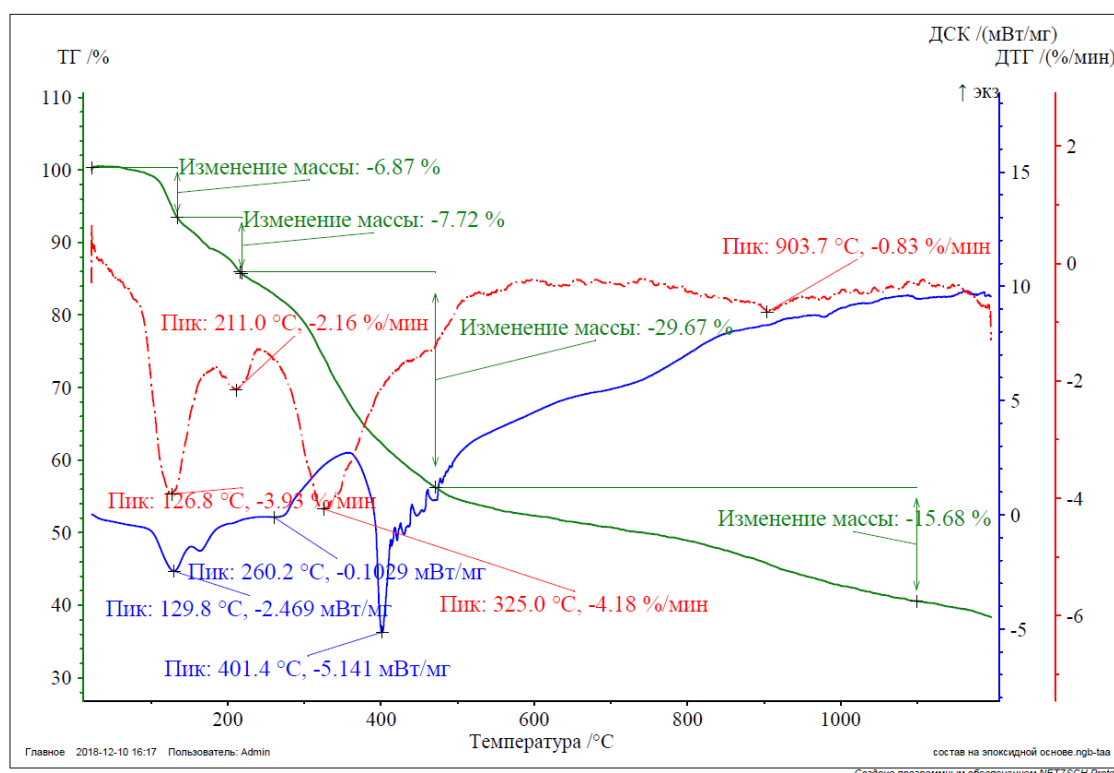


Рисунок 2.12 – Термограмма огнезащитного покрытия на основе эпоксидной смолы (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

На представленной термограмме видны четыре ДТГ пика. Наибольшей скоростью потери массы характеризуется пик в интервале температур 350-450 °С, свидетельствующий об интенсивной интумесценции материала.

Анализ ДСК кривых согласуется с данными термогравиметрического анализа и свидетельствует о существовании двух эндотермических пиков, соответствующих процессу интумесценции с образованием пенококсового слоя, с максимумами при температурах 129,8 °С и 401,4 °С. Направленность ДСК кривой при температурах выше 500 °С свидетельствует о повышении теплоёмкости материала и соответственно, понижении коэффициента температуропроводности.

2.2.3. Огнезащитные составы интумесцентного типа на основе акриловой дисперсии

Огнезащитные составы на основе акриловой дисперсии содержат в качестве вспучивающих добавок смесь пентаэритрита и полифосфата аммония. Термограмма интумесцентного огнезащитного состава на основе акриловой дисперсии представлена на Рисунке 2.13.

Термогравиметрический анализ показал, что для огнезащитного вспучивающегося состава на основе акриловой дисперсии характерны четыре основных этапа потери массы. Следует отметить, что важной особенностью поливинилацетатных дисперсий является чувствительность к нагреванию. Первый этап потери массы в интервале температур 100-160 °С соответствует выделению паров растворителя. Второй этап потери массы в интервале температур 200-250 °С с максимумом 243,9 °С обусловлен выделением паров воды за счёт протекания реакции этерификации. Следует отметить, что на ДТГ кривой уменьшение массы и соответствующий ей ДТГ пик можно рассматривать как часть более глубокого третьего ДТГ пика в интервале температур 300-450 °С с максимумом 326 °С.

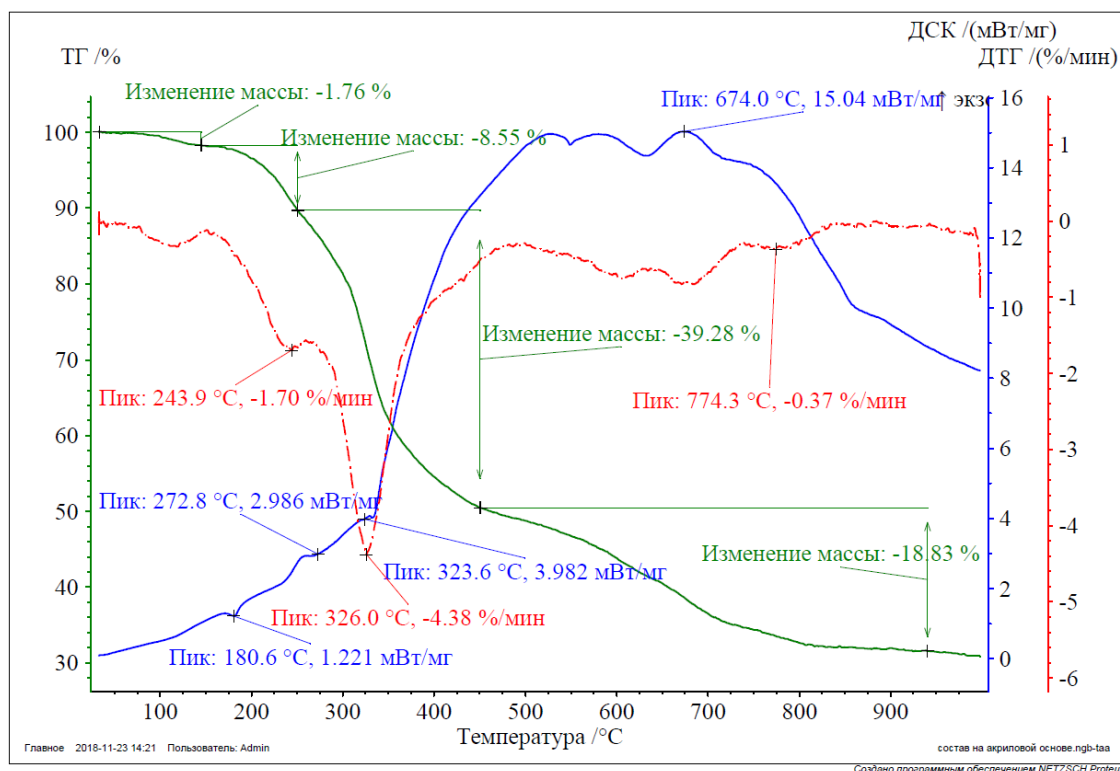


Рисунок 2.13 – Термограмма огнезащитного покрытия на основе акриловой дисперсии (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

Наиболее интенсивное изменение массы (~ 40 %) в данном температурном диапазоне характеризуется интенсивным процессом интумесценции и окончанием формирования пенококса.

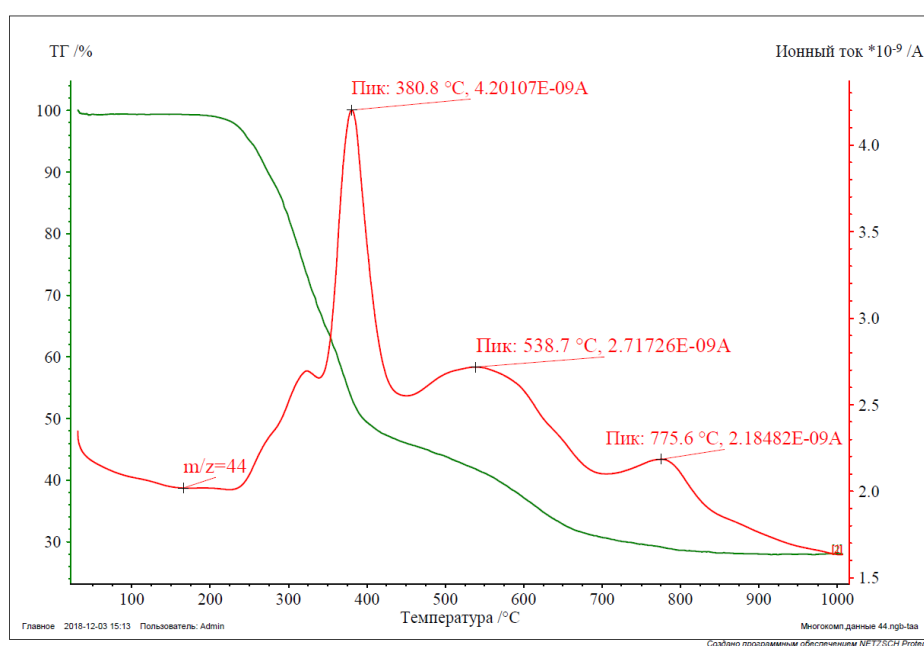


Рисунок 2.14 – Кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=44$ а.е.м.

Анализ кривых ионного тока, полученных при анализе огнезащитного состава на акриловом связующем, в среде воздуха методом квадрупольной масс-спектрометрии показал выделение углекислого газа (Рисунок 2.14).

На кривой ионного тока наблюдается три максимума при температурах: 380,8 °С, 538,7 °С и 775,6 °С. Первый пик свидетельствует о выделении CO_2 в ходе протекания процесса интумесценции, второй пик – при выгорании связующего ОЗС, третий пик наблюдается при горении пенококса.

Кроме углекислого газа выделяется оксид азота NO , о чём свидетельствует пик, полученный при массовом числе $m/z = 30$ а.е.м. (Рисунок 2.15). Максимум ионного тока приходится на температуру 383,8 °С. Высокое значение ионного тока ($0,8 \cdot 10^{-9}$ А) свидетельствует о том, что именно при этой температуре наблюдается максимальная интенсивность процесса терморасширения с образованием пенококса.

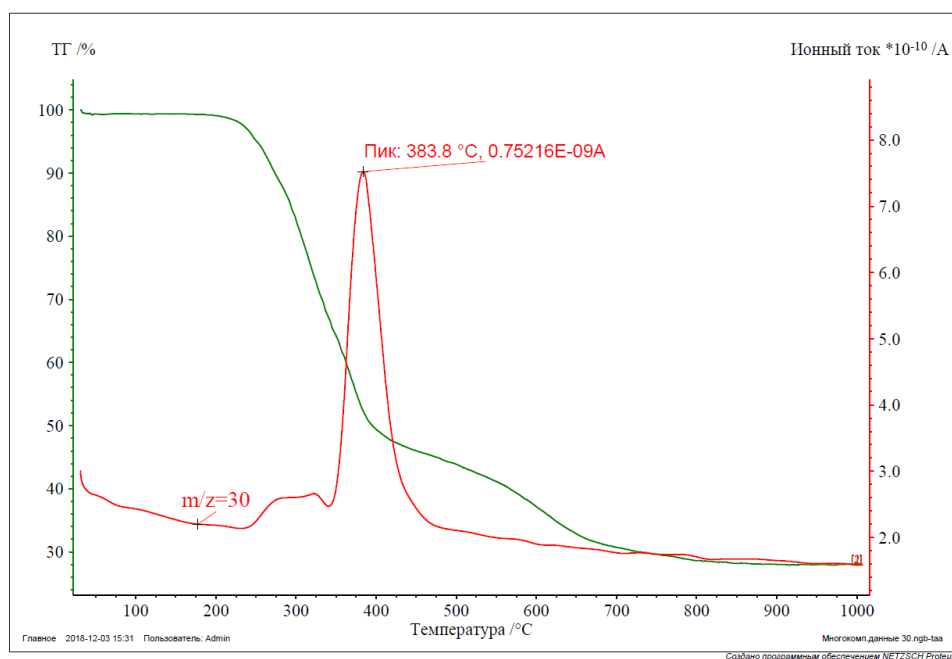


Рисунок 2.15 – Кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=30$ а.е.м.

В этом же диапазоне температур (250÷450 °С) интенсивно выделяются другие продукты термоллиза азотсодержащих компонентов ОЗС: (амины) с массовыми числами 55, 56 и 57 а.е.м. (Рисунок 2.16) и азолы (изоксазол, оксазол,

триазол) с массовыми числами 68, 69 и 70 а.е.м. (Рисунок 2.17), обеспечивающие вспенивание кокса.

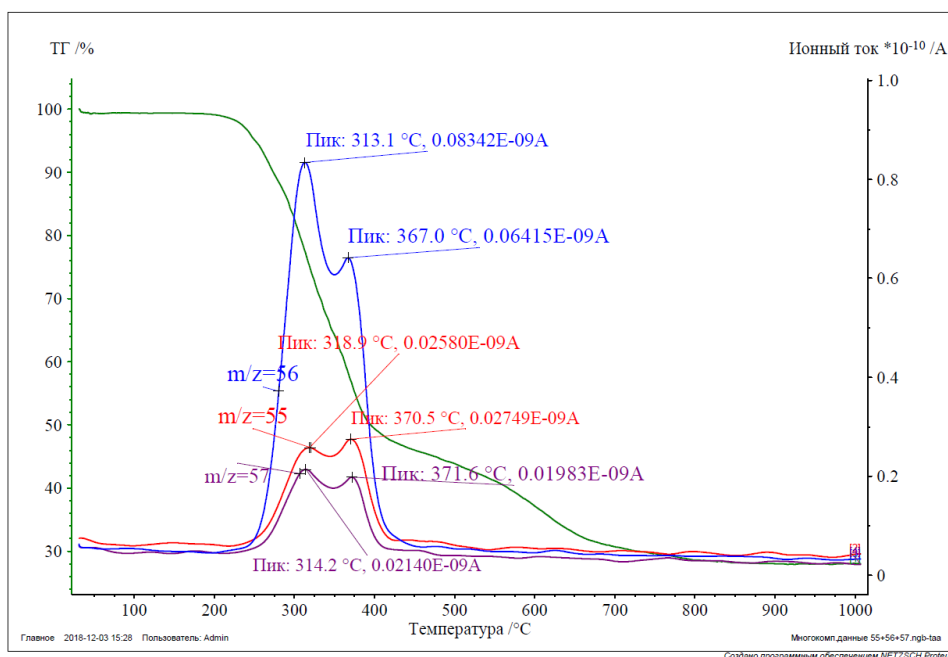


Рисунок 2.16 – Кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=55$ а.е.м., $m/z=56$ а.е.м., $m/z=57$ а.е.м.

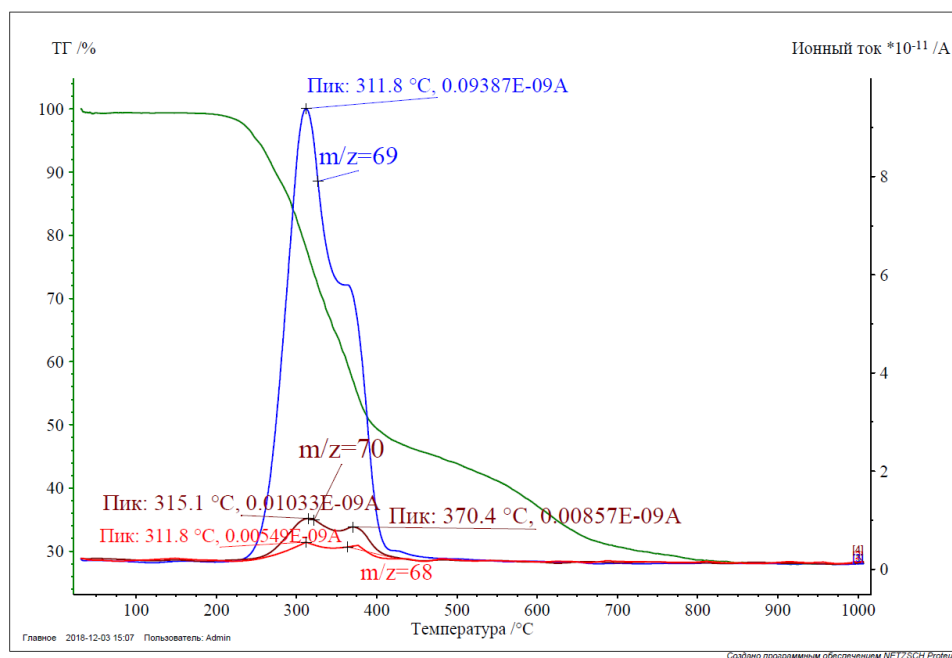


Рисунок 2.17 – Кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=57$ а.е.м., $m/z=68$ а.е.м., $m/z=69$ а.е.м., $m/z=70$ а.е.м.

Анализ ДСК кривой огнезащитного состава на основе акриловой винилацетатной эмульсии свидетельствует о высоком экзотермическом эффекте с максимумом при температуре 674,0 °С. Высокое значение теплового эффекта свидетельствует о высокой горючести исследуемого огнезащитного материала. Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемый материал на основе акриловой дисперсии начинает утрачивать необходимые для огнезащитного состава эксплуатационные качества.

2.2.4. Огнезащитные составы интумесцентного типа на основе водной дисперсии

Данные огнезащитные составы также широко применяются в качестве огнезащитных покрытий металлических поверхностей. Состав огнезащитной водно-дисперсионной композиции включает поливинилацетатную дисперсию, пеногаситель, натрий-карбоксиметилцеллюлозу, пентаэритрит, меламин, диоксид титана, этиленгликоль, сульфат аммония и воду. Технический результат – покрытие обладает высокой адгезией к загрунтованному металлу при малой толщине сухого слоя [62].

Термограмма интумесцентного огнезащитного состава на основе водной дисперсии представлена на Рисунке 2.18.

На представленной термограмме огнезащитного состава на основе водной винилацетатной эмульсии видны четыре ДТГ пика. Необходимо отметить слабую выраженность 1-го ДТГ пика в интервале температур 90-150 °С. Данный пик нельзя отнести к основным (значимым) пикам, ввиду очень низкой скорости потери массы. Наибольшей скоростью потери массы характеризуется пик в интервале температур 300-400 °С, свидетельствующий об интенсивном терморасширении материала.

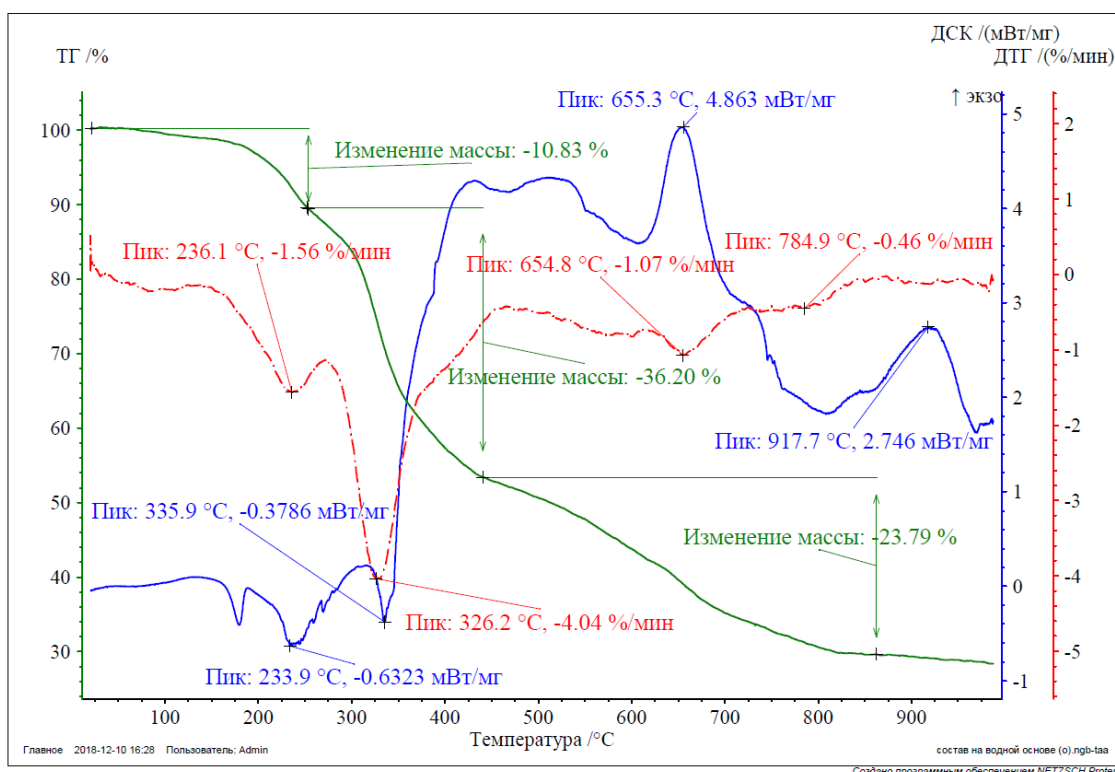


Рисунок 2.18 – Термограмма огнезащитного покрытия на основе водной дисперсии (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

На начальном этапе термического анализа в интервале температур 60-110 °C наблюдается эндотермический пик, соответствующий процессу дегидратации огнезащитного материала. Эндотермический пик при температуре 180 °C соответствует температуре плавления пентаэритрита. В интервале температур 200-300 °C также наблюдаются эндотермический пик, соответствующий выходу летучих продуктов разложения огнезащитного состава. Потеря массы в данном интервале температур происходит в связи с выделением паров воды и аммиака, являющихся агентами вспучивания интумесцентного материала. На ДСК кривой огнезащитного состава на основе водной винилацетатной эмульсии выше 350 °C хорошо виден ярко выраженный комплексный экзотермический пик, характеризующий процесс отверждения пенококса с последующей его карбонизацией и термоокислительной деструкцией. Известно, что один из компонентов интумесцентной композиции – меламин разлагается с выделением аммиака (NH_3) при нагревании выше 354 °C с образованием мелема [8].

Для анализа выделяющихся в ходе термического разложения терморасширяющегося огнезащитного материала газов и паров, а также установления причин ярко выраженного экзотермического пика на кривой ДСК при температурах выше 350 °С был проведён масс-спектральный анализ.

Максимумы ионного тока обусловлены процессами дегидратации, декарбоксилирования, а также началом выделения аммиака в ходе термического разложения огнезащитного материала. Максимальные значения ионного тока наблюдаются при массовых числах: 17, 18 и 44 а.е.м., что соответствует выделению паров воды и аммиака в результате процессов интумесценции, а также углекислого газа.

Массовое число 18 а.е.м., характеризуется одним из самых высоких уровней ионного тока (10^{-9} А). Массовые числа 18 и 17 а.е.м. свойственны воде. Максимум дегидратации огнезащитного материала приходится на температуры 120 °С, 260,4 °С и 376,3 °С (Рисунок 2.19).

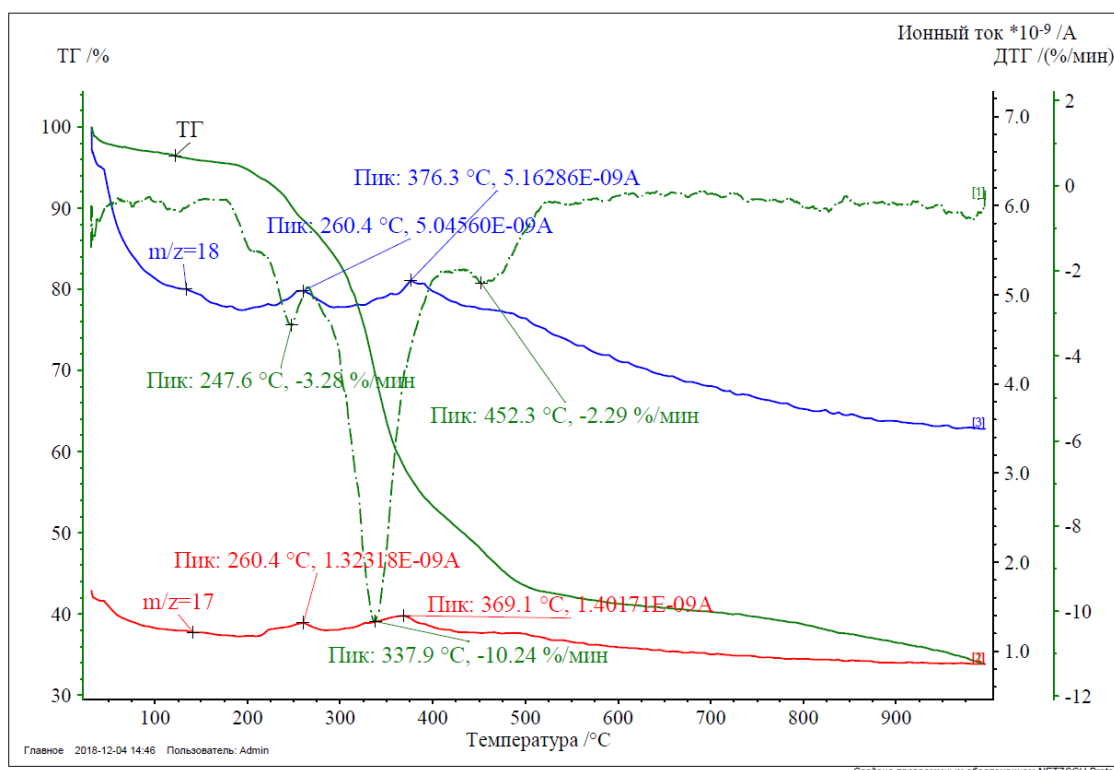


Рисунок 2.19 – Кривые ионного тока с массовыми числами $m/z=17$ а.е.м. и $m/z=18$ а.е.м.

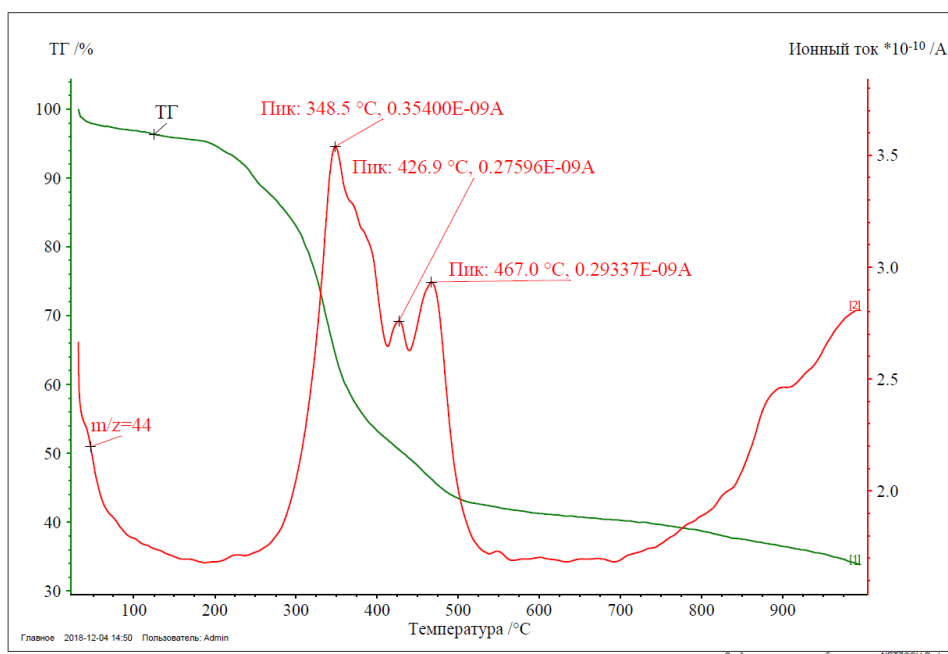


Рисунок 2.20 – Кривые ионного тока с массовым числом $m/z=44$ а.е.м.

Базовый пик при массовом числе $m/z=17$ а.е.м. отличается высоким значением ионного тока и свидетельствует о присутствии сразу 2-х групп атомов: гидроксильной группы (-OH) и аминогруппы (-NH₂) и/или молекул NH₃. Гидроксильная группа появляется в результате электронного удара по молекулам воды, образующимся при дегидратации (при температурах ниже 200 °C), а аминогруппы и/или молекул аммиака – при температурах более 350 °C реакций с участием молекул меламина.

Значительный ионный ток наблюдается для частиц с массовым числом 44 а.е.м., характерным для молекул CO₂. Кривая ионного тока с массовым числом 44 а.е.м. представлена на Рисунке 2.20. Пик декарбоксилирования огнезащитного материала приходится на температуру 348,5 °C, что коррелирует с максимумом скорости потери массы (Рисунок 2.18). При температурах свыше 700 °C наблюдается значительный рост ионного тока за счёт выделения CO₂ при термическом разложении меламина. Высокое значение теплового эффекта может свидетельствовать о процессе окисления (горения в режиме тления) горючих компонентов огнезащитного материала, в частности сополимеров винилацетата. Необходимо также отметить появление ДСК пика при температуре ~924 °C, что

свидетельствует о процессе окисления наиболее термостойкого компонента огнезащитного состава.

2.3. Выводы по главе 2

Показана актуальность применения термического метода анализа при оценке термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа. Обосновано применение термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии для исследования огнезащитных свойств терморасширяющихся огнезащитных составов, применяемых на объектах нефтегазовой отрасли.

На основании анализа научной литературы, патентных рецептур и экспериментальных данных в качестве объектов исследования были выбраны огнезащитные составы интумесцентного типа разной химической природы: на основе силиконового связующего, эпоксидных смол, акриловой и водной дисперсии.

Анализ полученных термоаналитических характеристик позволил сделать вывод о наличии общих признаков протекания термоокислительной деструкции для анализируемых огнезащитных составов:

- исследование методом ТГ и ДТГ свидетельствует о наличии четырех основных этапов потери массы с наибольшей скоростью потери массы в интервале температур 300-450 °С, свидетельствующей об интенсивной интумесценции материала. Потеря массы после окончания формирования пенококсового слоя (при 600 °С) характеризующая термостойкость ОЗС, варьируется в интервале 40-60 %, чем больше значение потери массы при 600 °С, тем меньше термостойкость ОЗС. Значение зольного остатка, соответствующего температурным условиям углеводородного горения (при температуре 1100 °С), также свидетельствует о термостойкости огнезащитного материала – чем выше значение зольного остатка, тем выше термостойкость и, соответственно, ниже горючесть ОЗС. Пик на ДТГ-кривой в интервале температур 700-1100 °С

характеризует процесс выгорания пенококса. Для термостойких ОЗС важно, чтобы данный ДТГ-пик находился в более высокотемпературной области.

- анализ ОЗС интумесцентного типа разной химической природы методом ДСК позволяет определить эндо- и экзотермические эффекты, удельную теплоемкость, скорость тепловыделения в ходе термоокислительной деструкции. Установлено, что для определения огнезащитных функций ОЗС суммарный тепловой эффект исследуемого ОЗС должен быть как можно ниже. Термостойкие ОЗС характеризуются более высокими значениями удельной теплоемкости и более низкой скоростью тепловыделения. Характер ДСК кривых показывает сложность протекающих реакций, которые включают различные этапы сшивки, вызывают выделение воды, негорючих и горючих газов.

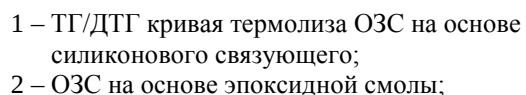
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

Для исследования термостойкости и огнезащитной эффективности ОЗС интумесцентного типа были подготовлены экспериментальные образцы покрытий различной химической природы: на основе силиконового связующего, эпоксидных смол, водной и акриловой дисперсии для исследования данных материалов методом СТА и методом оценки огнезащитной эффективности. Исследуемые композиции готовились в соответствии с технической документацией на каждый огнезащитный материал. Для гомогенизации огнезащитных материалов готовые композиции перемешивались в лабораторной диспергирующей установке «ЛДУ-3 МПР» при частоте вращения 800-1000 об/мин.

Для исследований методом СТА композиции наносились на очищенные от загрязнения и загрунтованные металлические пластины (применялась грунтовка по металлу «ГФ-021», сталь марки 08ПС), размером 150x150 мм и толщиной 3,0 мм, толщина покрытия составляла 1-2 мм. Сушка покрытия проводилась при температуре окружающей среды (22-24 °С) в течение 21 суток.

Для исследований методом оценки огнезащитной эффективности вспучивающиеся огнезащитные составы наносились на стальные колонны двутаврового сечения с приведенной толщиной металла 5,8 см и высотой образца 1700±10 мм. Толщина покрытий составляла 10,0±0,3 мм. Сушка покрытий проводилась аналогичным образом, как и для образцов для испытаний методом СТА в течение 21 суток.

Термограммы, полученные при исследовании образцов огнезащитных покрытий методом синхронного термического анализа, иллюстрируют изменение ТГ и ДТГ характеристик анализируемых огнезащитных материалов в зависимости от химической природы связующего (Рисунок 3.1).



3 – ОЗС на основе акриловой дисперсии;
4 – ОЗС на основе водной дисперсии

Рисунок 3.1 – Термограммы ОЗС разной химической природы

Результаты обработки термогравиметрических кривых с помощью программного обеспечения NETSCH Proteus Thermal Analysis приведены в Таблицах 3.1-3.4.

Таблица 3.1 – Результаты термогравиметрического анализа ОЗС на основе силиконового связующего

№ п/п	ОЗС	Потеря массы Δm , %, при температуре, °C					$3O^{1100}$, %
		Δm_{200}	Δm_{400}	Δm_{600}	Δm_{800}	Δm_{1000}	
1	ОЗС № 1	0,42	42,80	47,10	48,10	53,35	35,62
2		0,58	41,83	45,71	48,44	53,28	40,61
3		0,36	41,29	46,57	46,9	55,23	42,76
4		0,50	42,03	46,73	48,46	55,75	39,68
5		0,49	42,56	45,93	47,21	54,66	43,89
6	ОЗС № 2	0,31	41,34	46,08	48,06	53,47	38,02
7		0,25	42,24	47,09	47,66	54,29	37,28
8		0,31	42,37	46,15	47,18	55,56	37,9
9		0,27	41,89	46,61	46,98	53,89	39,32
10		0,43	41,78	45,34	48,33	53,09	39,68
11	ОЗС № 3	0,87	35,11	44,04	40,72	43,99	47,97
12		0,62	36,63	41,16	43,73	45,45	48,95
13		0,78	35,61	43,5	41,42	44,03	45,72
14		0,94	35,43	41,27	41,09	44,21	48,84
15		0,63	35,44	41,92	43,76	43,98	48,77
16	ОЗС № 4	0,77	36,17	41,51	42,13	43,56	49,86
17		0,64	25,29	43,01	43,45	45,19	50,33
18		0,67	36,55	42,18	43,81	44,71	51,02
19		0,72	36,71	42,33	41,41	44,64	49,55
20		0,58	36,12	41,86	41,26	45,23	50,89
21	ОЗС № 5	0,03	39,79	44,04	41,82	47,97	47,97
22		0,41	37,7	41,16	44,94	45,07	48,95
23		0,55	35,37	43,5	43,55	46,45	45,72
24		0,38	38,39	41,27	43,71	47,98	48,84
25		0,42	36,78	41,92	43,95	47,21	48,77

Примечание: Δm_{200} – потеря массы при температуре 200 °C, Δm_{400} – потеря массы при температуре 400 °C, Δm_{600} – потеря массы при температуре 600 °C, Δm_{800} – потеря массы при температуре 800 °C, Δm_{1000} – потеря массы при температуре 1000 °C, $3O^{1100}$ – зольный остаток при температуре 1100 °C.

Таблица 3.2 – Результаты термогравиметрического анализа ОЗС на основе эпоксидных смол

№ п/п	ОЗС	Потеря массы Δm , %, при температуре, °C					30^{1100} , %
		Δm_{200}	Δm_{400}	Δm_{600}	Δm_{800}	Δm_{1000}	
1	ОЗС № 6	2,35	41,76	52,51	70,1	78,54	33,1
2		2,59	40,66	52,15	70,97	78,3	30,92
3		2,34	41,31	52,20	72,29	78,71	30,74
4		2,54	40,78	51,62	72,33	76,84	31,34
5		2,04	40,19	52,74	73,22	78,21	32,24
6	ОЗС № 7	12,14	36,49	48,78	49,85	54,68	33,99
7		11,33	34,88	49,56	49,74	55,93	38,86
8		10,36	36,08	48,54	49,25	56,24	35,29
9		10,95	35,66	48,19	51,5	57,3	35,66
10		12,13	37,58	49,29	51,08	58,8	36,78
11	ОЗС № 8	11,78	36,77	46,72	49,47	55,61	38,45
12		11,66	35,89	45,89	51,23	54,97	38,81
13		12,35	36,61	46,35	51,56	57,62	38,17
14		10,84	37,14	47,74	50,87	57,33	37,68
15		10,32	35,18	47,88	49,93	58,49	37,33
16	ОЗС № 9	11,47	46,14	48,78	73,15	70,75	33,99
17		10,39	43,74	49,56	69,3	75,41	38,86
18		9,92	47,18	48,54	70,62	73,76	35,29
19		8,84	43,61	48,19	70,82	73,97	35,66
20		10,34	47,66	49,29	69,06	73,41	36,78

Таблица 3.3 – Результаты термогравиметрического анализа ОЗС на основе акриловой дисперсии

№ п/п	ОЗС	Потеря массы Δm , %, при температуре, °C					30^{1100} , %
		Δm_{200}	Δm_{400}	Δm_{600}	Δm_{800}	Δm_{1000}	
1	ОЗС № 10	2,49	47,82	59,93	65,07	66,1	34,13
2		2,62	48,11	60,25	66,97	67,57	32,12
3		2,51	47,88	59,94	65,33	67,72	29,09
4		2,73	47,92	59,05	66,52	67,18	28,78
5		2,48	48,02	59,11	66,89	66,89	28,45
6	ОЗС № 11	3,56	43,13	56,21	69,85	71,58	22,66
7		3,79	43,05	55,95	69,95	70,55	21,38
8		4,12	42,51	55,49	68,97	70,98	20,97
9		4,15	42,69	56,23	69,58	71,08	22,75
10		3,82	43,02	56,12	69,51	71,27	22,34

Таблица 3.4 – Результаты термогравиметрического анализа ОЗС на основе водной дисперсии

№ п/п	ОЗС	Потеря массы Δm , %, при температуре, °C					$3O^{1100}$, %
		Δm_{200}	Δm_{400}	Δm_{600}	Δm_{800}	Δm_{1000}	
1	ОЗС № 12	3,31	43,07	56,36	69,12	71,6	21,25
2		3,61	42,46	55,71	69,36	70,84	23,48
3		4,25	42,65	56,19	69,4	70,63	23,92
4		4,03	42,51	54,56	70,01	70,94	21,18
5		3,88	42,76	54,78	69,33	71,23	21,84
6	ОЗС № 13	2,55	48,21	61,01	65,41	66,35	28,56
7		2,34	47,89	59,8	65,92	67,04	29,49
8		2,61	47,95	59,91	66,33	66,29	28,87
9		2,67	48,21	60,06	66,95	66,79	28,17
10		2,38	48,13	60,08	66,13	67,15	30,57

Термогравиметрический анализ огнезащитных составов интумесцентного типа показал, что наименьшая потеря массы наблюдается для составов на основе силиконового связующего, что свидетельствует о более высокой термостойкости огнезащитной композиции, особенно после окончания формирования пенококса, $T > 400$ °C. О высокой по сравнению с другими композициями термостойкости вспучивающихся огнезащитных составов на силиконовой основе свидетельствует и высокое значение зольного остатка при температуре 1100 °C ($3O^{1100}$). Наименьшее значение $3O^{1100}$ наблюдается у составов на акриловой и водной основе, что говорит о выгорании композиции в интервале температур 600-700 °C, что согласуется с данными ДТГ анализа.

Таким образом, результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что природа связующего компонента оказывает влияние на термостойкость огнезащитного материала. Наилучшие результаты по термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа наблюдаются в композициях на основе силиконового каучука.

Результаты дифференциально-термогравиметрического анализа исследуемых огнезащитных составов свидетельствуют о наличии 3-х пиков, характеризующих интенсивность потери массы (Таблицы 3.5-3.8).

Таблица 3.5 – Результаты дифференциально-термогравиметрического анализа ОЗС на основе силиконового связующего

№ п/ п	ОЗС	$T_{ДТГ1}, ^\circ\text{C}$	$v_{ДТГ1}, \%/мин$	$T_{ДТГ2}, ^\circ\text{C}$	$v_{ДТГ2}, \%/мин$	$T_{ДТГ3}, ^\circ\text{C}$	$v_{ДТГ3}, \%/мин$
1	ОЗС № 1	272,8	4,51	349,3	11,64	1015,4	0,7
2		268,0	4,53	348,8	10,49	1037,6	0,43
3		271,8	4,36	350,1	9,98	1075,5	2,11
4		272,1	4,19	345,9	10,82	1056,3	1,98
5		268,7	3,91	347,8	10,74	1067,2	0,57
6	ОЗС № 2	269,5	5,21	348,9	11,46	1044,5	0,98
7		273,4	5,16	349,5	10,66	1038,3	1,95
8		272,1	4,72	350,0	10,62	1049,5	1,27
9		272,5	4,81	348,9	11,20	1047,5	1,33
10		266,9	4,14	249,1	11,03	1068,7	1,74
11	ОЗС № 3	269,0	4,11	341,2	10,36	1053,0	1,58
12		264,2	4,09	342,7	9,65	1065,6	0,95
13		264,9	3,92	340,7	9,55	1066,7	1,44
14		265,0	3,37	344,1	8,76	1060,6	1,21
15		264,2	4,28	345,2	10,47	1063,3	1,02
16	ОЗС № 4	264,3	4,22	345,1	10,24	1068,9	0,99
17		267,0	4,06	344,5	10,62	1065,1	0,91
18		265,2	3,79	341,1	9,86	1067,8	0,99
19		266,9	4,31	340,0	10,35	1065,1	1,38
20		268,8	4,05	345,6	10,43	1063,9	1,49
21	ОЗС № 5	255,6	3,65	344,6	8,2	1069,3	1,55
22		264,9	3,90	340,1	9,3	1079,3	1,36
23		265,4	3,81	344,3	9,3	1087,2	1,67
24		263,5	3,87	343,6	9,1	1081,1	1,42
25		255,9	3,72	345,5	9,5	1067,7	1,44

Примечание: $T_{ДТГ1}$ – максимальная температура потери массы ДТГ пика в интервале температур 200-300 °С; $v_{ДТГ1}$ – скорость потери массы ДТГ пика в интервале температур 200-300 °С; $T_{ДТГ2}$ – максимальная температура потери массы ДТГ пика в интервале температур 300-400 °С; $v_{ДТГ2}$ – скорость потери массы ДТГ пика в интервале температур 300-400 °С; $T_{ДТГ3}$ – максимальная температура потери массы ДТГ пика в интервале температур 700-1100 °С; $v_{ДТГ3}$ – скорость потери массы ДТГ пика в интервале температур 700-1100 °С.

Таблица 3.6 – Результаты дифференциально-термогравиметрического анализа ОЗС на основе эпоксидных смол

№ п/ п	ОЗС	$T_{ДТГ1}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ1}, \%/мин$	$T_{ДТГ2}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ2}, \%/мин$	$T_{ДТГ3}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ3}, \%/мин$
1	ОЗС № 6	173,6	3,32	321,7	6,53	862,2	2,89
2		174,2	2,96	325,4	5,73	860,3	2,93
3		169,7	3,34	320,3	7,62	869,1	2,96
4		175,1	3,55	322,4	6,72	882,7	2,95
5		173,2	3,49	322,9	5,43	872,8	2,6
6	ОЗС № 7	138,4	3,63	335,2	4,39	987,5	0,27
7		133,9	3,91	339,2	4,48	985,8	0,15
8		144,9	4,37	341,8	4,35	1107,1	0,63
9		139,4	3,83	346,3	5,09	1087,5	0,60
10		140,5	4,21	342,4	4,59	1016,7	0,80
11	ОЗС № 8	140,7	3,99	344,2	5,12	1037,2	0,55
12		142,4	3,86	342,7	4,57	1040,3	0,43
13		139,8	3,85	342,9	4,71	1042,6	0,67
14		138,9	4,22	341,6	5,07	1038,9	0,74
15		142,6	4,35	342,0	5,10	1039,7	0,71
11	ОЗС № 9	255,6	3,65	344,6	8,20	1025,2	0,09
12		264,9	3,92	340,1	9,37	1028,1	0,04
13		265,4	3,81	344,3	9,32	1026,1	0,04
14		263,5	3,83	343,6	9,19	1024,7	0,07
15		255,9	3,76	345,5	9,55	1025,8	0,09

Таблица 3.7 – Результаты дифференциально-термогравиметрического анализа ОЗС на основе акриловой дисперсии

№ п/ п	ОЗС	$T_{ДТГ1}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ1}, \%/мин$	$T_{ДТГ2}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ2}, \%/мин$	$T_{ДТГ3}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ3}, \%/мин$
1	ОЗС № 10	309,0	6,87	377,7	5,80	750,6	0,99
2		303,4	6,82	390,4	5,70	740,3	0,14
3		305,6	5,98	382,2	6,12	748,2	1,01
4		306,3	5,85	385,6	6,24	746,5	0,33
5		309,1	7,02	377,3	5,58	749,1	0,52
6	ОЗС № 11	308,8	7,12	392,6	5,76	746,9	0,91
7		308,6	6,84	385,5	4,98	750,1	0,89
8		306,2	6,83	394,1	5,08	746,6	0,35
9		305,7	7,03	391,2	5,81	742,3	0,28
10		308,9	7,14	386,3	5,77	747,1	0,88

Таблица 3.8 – Результаты дифференциально-термогравиметрического анализа ОЗС на основе водной дисперсии

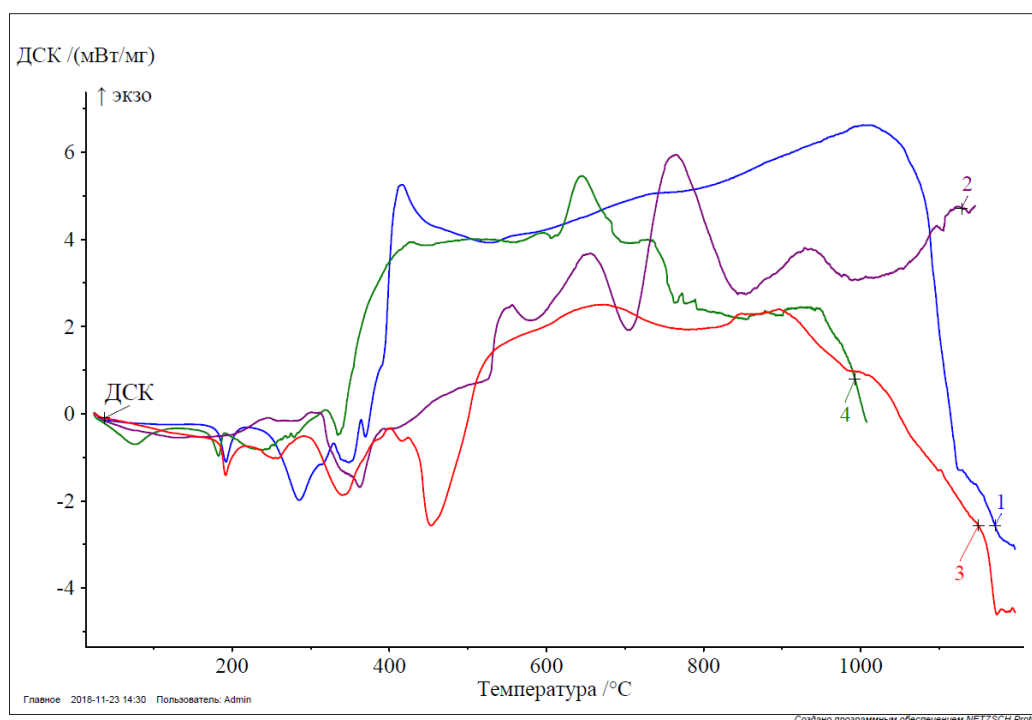
№ п/ п	ОЗС	$T_{ДТГ1}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ1}, \%/мин$	$T_{ДТГ2}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ2}, \%/мин$	$T_{ДТГ3}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{ДТГ3}, \%/мин$
1	ОЗС № 12	282,0	1,53	328,9	3,72	759,9	0,50
2		250,0	1,46	325,7	3,51	735,5	0,52
3		282,0	1,45	325,9	3,78	738,6	0,50
4		280,4	1,50	327,5	3,45	741,2	0,48
5		267,3	1,48	330,1	4,01	746,8	0,61
6	ОЗС № 13	278,8	1,44	329,0	3,26	743,3	0,55
7		275,1	1,36	328,7	3,56	739,7	0,51
8		281,9	1,55	328,5	3,44	738,9	0,49
9		282,5	1,52	329,6	3,50	739,4	0,52
10		264,3	1,48	326,7	3,78	747,8	0,54

Наиболее интенсивный ДТГ пик наблюдается в интервале температур 300-400 °С, характеризующий процесс интумесценции за счёт выделения негорючих газов и паров воды. ДТГ пик в интервале температур 700-1100 °С свидетельствует об окислении (выгорании) пенококса с образованием зольного остатка. Для повышения огнезащитной эффективности важно, чтобы ДТГ пики, характеризующие процесс интумесценции, находились в области невысоких температур (150-400 °С), а ДТГ пик, характеризующий процесс горения пенококса, в области более высоких температур и интенсивность его была как можно меньше.

В результате анализа ДТГ кривых установлено, что первые два пика, характеризующие процесс интумесценции, для составов на акриловой основе располагаются в области более высоких температур по сравнению с огнезащитными композициями другой химической природы, при этом скорость потери массы ($\nu_{ДТГ}$) снижается, что связано с уменьшением кратности вспучивания. Более низкотемпературная область ДТГ пиков, характеризующих процесс формирования пенококсового слоя, отмечается для эпоксидных составов № 4, 5.

Пик в интервале температур 700-1100 °С, характеризующий горение пенококса, отмечается в области более высоких температур для огнезащитных составов на основе силиконового связующего (на 12 % относительно эпоксидных композиций), что говорит о более высокой термостойкости. В случае с акриловыми и водными терморасширяющимися составами ДТГ пик значительно смещен в область более низких температур (на 30 % по сравнению с силиконовыми композициями), то есть термостойкость пенококса наоборот ниже.

Для эффективной огнезащиты металлоконструкций в условиях углеводородного пожара суммарный эндотермический эффект процесса термолитиза огнезащитного покрытия должен быть, как можно выше, а экзотермический эффект – ниже. Также необходимо, чтобы экзо- пик, характеризующий процесс горения пенококса, был как можно в более высокотемпературной области (>1000 °С). ДСК кривые, полученные при анализе огнезащитных составов, приведены на Рисунке 3.2.



1 – ДСК кривая термолитиза ОЗС на основе
силиконового связующего;
2 – ОЗС на основе эпоксидной смолы;

3 – ОЗС на основе акриловой дисперсии;
4 – ОЗС на основе водной дисперсии;

Рисунок 3.2 – ДСК кривые огнезащитных составов разной химической природы

Термохимические и теплофизические характеристики, полученные в результате анализа ДСК кривых с помощью программного обеспечения NETSCH Proteus Thermal Analysis представлены в Таблицах 3.9-3.12.

Таблица 3.9 – Термохимические и теплофизические характеристики ОЗС на основе силиконового связующего

№ п/п	ОЗС	$T_{ДСК},$ °С	$\Sigma Q,$ Дж/г	$\Delta c_p,$ Дж/г К (600-900 °С)	$q,$ мВт/мг/мин (400-600 °С)
1	ОЗС № 1	1003,1	10603,7	4,94	3,04
2		1002,6	12432,0	4,02	3,32
3		998,6	10763,3	3,99	3,01
4		997,5	9965,8	3,97	3,22
5		1011,2	12324,0	4,11	2,54
6	ОЗС № 2	1004,2	10548,9	4,15	2,98
7		1003,5	11326,1	4,88	2,90
8		1007,2	13210,2	5,06	3,21
9		1000,8	9870,8	5,01	3,01
10		1005,7	10621,1	4,95	2,89
6	ОЗС № 3	1055,4	2838,0	4,56	2,59
7		1054,6	3120,6	4,31	2,38
8		1060,2	4342,8	4,62	2,76
9		1058,9	2593,5	5,03	3,02
10		1052,5	2890,5	4,28	1,86
11	ОЗС № 4	1049,7	3176,6	5,23	2,78
12		1054,4	2970,4	5,25	2,36
13		1055,7	2654,0	4,32	2,55
14		1053,8	2789,9	4,54	2,53
15		1051,6	2880,1	4,48	3,12
16	ОЗС № 5	1120,0	2055,1	3,26	2,29
17		1118,8	2090,7	3,45	2,31
18		1105,9	2181,4	3,12	2,46
19		1117,8	3045,6	3,15	2,45
20		1120,5	3064,0	4,02	2,33

Примечание: $T_{ДСК}$ – максимальная температура экзотермического пика при температуре выше 800 °С; ΣQ – суммарный тепловой эффект; Δc_p – изменение удельной изобарной теплоёмкости в интервале температур 600-900 °С, q – скорость тепловыделения в интервале температур 400-600 °С

Таблица 3.10 – Термохимические и теплофизические характеристики ОЗС на основе эпоксидных смол

№ п/п	ОЗС	$T_{\text{ДСК}},$ °C	$\Sigma Q,$ Дж/г	$\Delta c_p,$ Дж/г К (600-900 °C)	$q,$ мВт/мг/мин (400-600 °C)
1	ОЗС № 6	928,6	4513,3	2,18	1,21
2		941,7	4682,2	3,03	1,43
3		918,8	5120,4	2,56	1,13
4		999,6	4325,5	1,96	0,98
5		956,6	4232,8	1,98	1,26
6	ОЗС № 7	1115,4	3690,0	4,18	2,77
7		1135,6	3876,4	4,21	2,24
8		1056,4	3934,2	4,35	2,36
9		1104,8	3378,1	3,76	3,02
10		1098,7	3224,4	4,47	1,98
11	ОЗС № 8	1065,4	4013,3	4,98	2,54
12		1110,1	3214,6	3,62	2,84
13		1089,6	3542,0	3,78	2,98
14		1054,2	3678,5	3,45	2,32
15		1068,9	3614,2	4,24	2,21
16	ОЗС № 9	1004,2	3321,0	2,47	0,94
17		1051,8	3354,2	2,23	1,15
18		1051,6	3212,6	2,55	1,12
19		1022,6	2956,0	2,56	0,75
20		1036,2	2194,7	2,48	0,95

Таблица 3.11 – Термохимические и теплофизические характеристики ОЗС на основе акриловой дисперсии

№ п/п	ОЗС	$T_{\text{ДСК}},$ °C	$\Sigma Q,$ Дж/г	$\Delta c_p,$ Дж/г К (600-900 °C)	$q,$ мВт/мг/мин (400-600 °C)
1	ОЗС № 10	774,3	4680,0	0,32	3,13
2		782,4	5216,6	0,54	3,24
3		786,1	4865,4	0,33	3,35
4		785,3	4368,2	0,76	3,21
5		764,8	4780,8	0,81	4,03
6	ОЗС № 11	791,1	3791,9	0,23	4,11
7		789,9	3986,8	0,31	3,06
8		795,6	4568,7	0,35	2,98
9		792,2	4568,1	0,52	2,86
10		797,0	4663,8	0,43	3,36

Таблица 3.12 – Термохимические и теплофизические характеристики ОЗС на основе водной дисперсии

№ п/п	ОЗС	$T_{\text{ДСК}},$ °C	$\Sigma Q,$ Дж/г	$\Delta c_p,$ Дж/г К (600-900 °C)	$q,$ мВт/мг/мин (400-600 °C)
1	ОЗС № 12	784,9	5891,7	1,61	3,50
2		741,2	5896,9	1,58	3,81
3		739,9	6234,1	1,66	2,88
4		730,6	6135,8	1,24	3,24
5		728,6	5560,9	1,89	2,65
6	ОЗС № 13	730,4	5431,1	1,96	2,74
7		734,8	5870,2	1,01	3,55
8		732,4	5872,8	1,52	2,78
9		730,6	5932,1	1,68	2,61
10		727,6	5638,0	2,24	3,02

Установлено, что температурный максимум экзотермического пика ($T_{\text{ДСК}}$), характеризующий горение пенококса, находится в области высоких температур в композициях на основе силиконового связующего и на основе эпоксидных смол. Особенно это ярко выражено для ОЗС № 3 (силиконовый огнезащитный состав) и ОЗС № 5 (эпоксидный огнезащитный состав). Суммарный тепловой эффект для данных ОЗС варьируется в пределах 2000-5000 Дж/г практически для всех составов, за исключением ОЗС № 1 и ОЗС № 2, что свидетельствует о более высокой горючести данных композиций. Чем ниже ΣQ , тем ниже горючесть и соответственно, тем выше огнезащитная способность анализируемого состава.

Возможности метода СТА позволяют оценить изменение удельной теплоёмкости только при незначительных изменениях массы анализируемых образцов. Наименьшая потеря массы наблюдается в интервале температур 600-900 °C, то есть в интервале «работы» пенококса. Чем больше будет изменение (повышение) удельной изобарной теплоёмкости образца, тем ниже будет коэффициент температуропроводности и тем выше будет огнезащитная эффективность анализируемого состава. Установлено, что наименьшее изменение теплоёмкости наиболее выражено у огнезащитных композиций на основе акриловой и водной дисперсий. Наибольшее изменение теплоемкости

наблюдается у огнезащитных составов на основе силоксанового каучука и на основе эпоксидных смол.

Результаты исследования скорости тепловыделения в ходе термоокислительной деструкции полимерного связующего (экзотермический пик наблюдается в температурном интервале 400-600 °С) свидетельствуют о более низкой скорости тепловыделения составов на основе эпоксидных смол и меньшей горючести данных огнезащитных композиций, и как следствие более высокой огнезащитной эффективности. Наибольшая скорость тепловыделения характерна для акриловых и водных огнезащитных составов (достигает 4,03 и 3,81 мВт/мг/мин соответственно).

Таким образом, исследование методами СТА показало, что наиболее эффективными огнезащитными составами интумесцентного типа, характеризующимися большей термостойкостью, являются композиции на основе силиконового связующего и на основе эпоксидных смол.

3.2. Определение критериев термостойкости для терморасширяющихся огнезащитных составов методами термического анализа

В результате испытаний огнезащитных составов методом СТА было получено определенное количество термоаналитических характеристик. Для определения параметров оценки термостойкости огнезащитных составов необходимо выделить те, которые наиболее полно смогут отразить изменения вследствие воздействия высоких температур и могут быть использованы для определения критериев степени термостойкости.

Термостойкость огнезащитных составов характеризуется сохранением теплофизических свойств покрытий при воздействии высоких температур. Для огнезащитных материалов интумесцентного типа важной характеристикой, свидетельствующей о термостойкости состава, является значение зольного остатка, который представляет собой остаточный процент массы при температуре окончания процесса деструкции или указанной температуре [28]. Для

огнезащитных составов интумесцентного типа в качестве одного из критериев оценки термостойкости предлагается использовать анализ значения зольного остатка при температуре, соответствующей согласно ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 «Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Часть 2. Альтернативные и дополнительные методы» [22] максимальной температуре углеводородного режима горения, то есть при температуре 1100 °С. При этом, чем больше будет зольный остаток, тем выше термостойкость композиции.

Прикладной, функциональной целью современных огнезащитных интумесцентных составов, как хорошо известно, является формирование на поверхности защищаемой металлической конструкции пенококсового теплоизолирующего слоя с низкой теплопроводностью [96]. сформировавшийся пенококс фактически становится препятствием, которое за счет различных физико-химических превращений, претерпеваемых покрытием в процессе термодеструкции, осуществляет поглощение значительной части тепловой энергии. Следовательно, интумесцентный слой имеет немаловажное значение при оценке термостойкости огнезащитного покрытия в целом.

На основании литературных данных и в результате проведенных исследований установлено, что процесс интумесценции завершается к 600 °С. К этому времени происходит выгорание связующего и окончательно формируется пенококс. Очевидно, именно этим фактом обосновывается определение коэффициента вспучивания при температуре 600 °С в руководстве ВНИИПО по оценке качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах [28]. В качестве одного из критериев термостойкости огнезащитных композиций предлагается использовать значение потери массы при 600 °С, поскольку данный показатель свидетельствует о сформированности теплоизолирующего интумесцентного слоя и дальнейшее повышение потери массы будет обусловлено процессом выгорания пенококса, а следовательно снижением термостойкости всего огнезащитного материала.

При использовании ДТГ анализа возможно более точное определение интенсивности химических превращений в образце. Для характеристики

огнезащитного вспучивающегося состава значимым показателем является величина температуры ДТГ максимума, характеризующего температуру горения и интенсивность горения пенококса. При этом на ДТГ-кривой рассматривается ДТГ-пик в интервале температур 700-1100 °С, свидетельствующий об окислении (выгорании) пенококса с образованием зольного остатка. Для термостойких ОЗС важно, чтобы ДТГ пик, характеризующий процесс горения пенококса, располагался в области более высоких температур, а интенсивность его была как можно меньше.

На основании полученных термограмм (Рисунок 2.5) установлено, что значение температуры максимума ДТГ-пика ($T_{\text{ДТГ}} = 1075,5^{\circ}\text{C}$) состава на основе силиконового связующего наибольшее, по сравнению со значениями составов на акриловой и эпоксидной основах, что свидетельствует о том, что процесс горения изоляционного пенококсового слоя протекает при более высоких температурах о более высокой термостойкости данного огнезащитного материала. Однако значение интенсивности потери массы образцом ОЗС ($v_{\text{ДТГ}} = 2,11 \text{ \%}/\text{мин}$) говорит о достаточно высокой интенсивности горения пенококса и как следствие, недостаточной термостойкости ОЗС.

Для определения огнезащитных функций огнезащитных составов интумесцентного типа в условиях углеводородного пожара необходимо учитывать термохимические и теплофизические характеристики анализируемых материалов, к которым относятся поглощение и выделение теплоты, изменение удельной теплоемкости и скорость тепловыделения. Количественно, данные характеристики определяются при анализе ДСК кривых с помощью программного обеспечения. Для термостойких ОЗС интумесцентного типа в условиях углеводородного температурного режима суммарный эндотермический эффект процесса термоллиза огнезащитного покрытия должен быть, как можно выше, а экзотермический эффект – ниже. Для оценки термостойкости терморасширяющихся огнезащитных композиций предлагается использовать значение суммарного теплового эффекта $\sum Q$:

$$\sum Q = \sum Q_{\text{экзо}} + \sum Q_{\text{эндо}}, \quad (3.1.)$$

где $\sum Q$ – суммарный тепловой эффект, $\sum Q_{\text{экзо}}$ – экзотермический эффект, $\sum Q_{\text{эндо}}$ – эндотермический эффект. При этом, чем меньше значение выделяемой теплоты, тем выше термостойкость анализируемого материала.

Исследование огнезащитных составов интумесцентного типа методом СТА позволяет оценить изменение удельной теплоёмкости только при незначительных изменениях массы анализируемых образцов. Ранее было отмечено, что наименьшая потеря массы наблюдается в интервале температур 600÷900 °С, то есть в интервале функционирования теплоизолирующего пенококсового слоя. Чем выше будет изменение (повышение) удельной изобарной теплоёмкости образца в данном интервале температур, тем выше будет огнезащитная эффективность анализируемого состава.

Анализ огнезащитных составов методом ДСК позволяет определить скорость тепловыделения огнезащитных материалов интумесцентного типа в ходе термоокислительной деструкции связующего, который характеризуется экзотермическим пиком в температурном интервале 400÷600 °С. В данном случае низкой скорости тепловыделения соответствует высокая степень термостойкости.

Таким образом, в качестве возможных критериев оценки термостойкости огнезащитных терморасширяющихся составов для углеводородного температурного режима предлагается рассматривать:

- значение потери массы при температуре 600 °С (Δm_{600});
- зольный остаток при температуре 1100 °С ($ЗО^{1100}$);
- температуру максимума ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С ($T_{\text{ДТГ}}$);
- скорость потери массы в интервале температур 700-1100 °С ($v_{\text{ДТГ}}$);
- суммарный тепловой эффект ($\sum Q$);
- изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С (Δc_p);
- скорость тепловыделения в интервале температур 400-600 °С (q).

3.3. Исследование огнезащитных свойств составов интумесцентного типа при огневых испытаниях в условиях углеводородного горения

Применяемые в Российской Федерации нормативные документы предполагают проведение испытаний на огнезащитную эффективность ОЗС в условиях стандартного пожара. Использование огнезащитных составов на объектах нефтегазовой отрасли предполагает их испытание в условиях углеводородного температурного режима, характеризующегося высокой температурой и скоростью распространения пламени [121]. Как указано в ГОСТ 1363-2-2014 при необходимости может быть создан другой температурный режим, учитывающий реальные условия пожара, и отличающийся от стандартного режима [22]. ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 устанавливает иные методы испытания конструкций на огнестойкость, рассматривающие реальные условия пожара.

В соответствии с ГОСТ 1363-2-2014 [22] и ГОСТ 53295-2009 [103] были проведены испытания на огнезащитную эффективность в условиях углеводородного температурного режима (Рисунок 3.3).

Исследование огнезащитной эффективности проводилось для огнезащитных составов интумесцентного типа на основе силиконового связующего, на основе эпоксидных смол, акриловой и водной дисперсий. Во время проведения испытаний помимо времени наступления предельного состояния образца фиксировались изменение температуры в печи, поведение огнезащитного состава интумесцентного типа (вспучивание, обугливание, отслоение), изменение температуры металла испытательного образца.

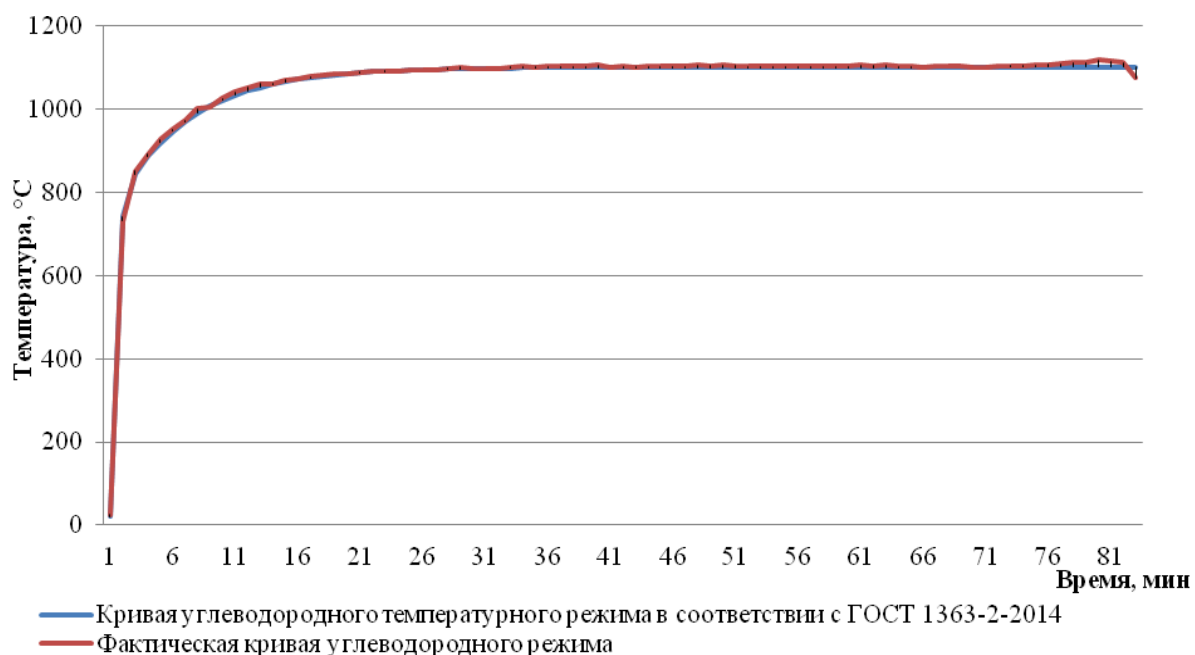


Рисунок 3.3 – Кривые углеводородного температурного режима по ГОСТ 1363-2-2014 и фактическая кривая испытаний

Результаты проведенных огневых испытаний приведены в Таблице 3.13. Графически полученные результаты отражены на Рисунках 3.4-3.6.

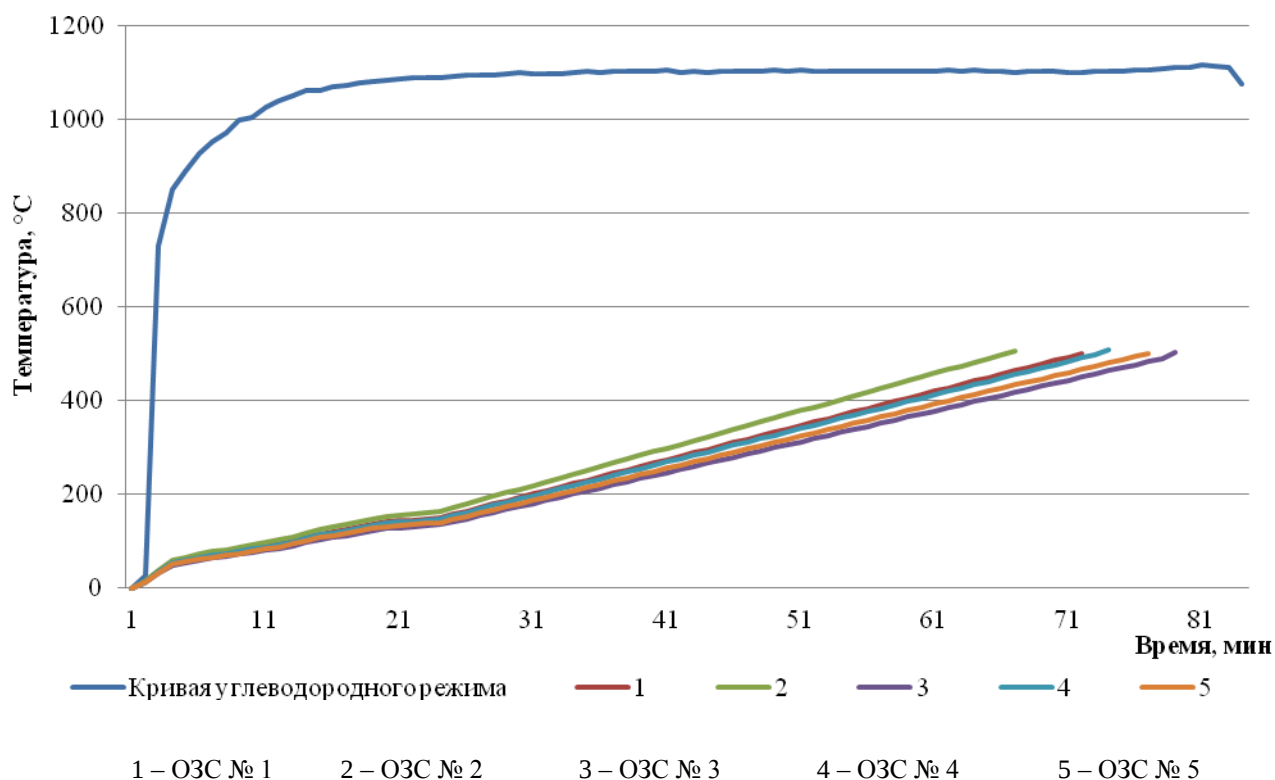


Рисунок 3.4 – Результаты испытаний ОЗС на силиконовой основе в условиях углеводородного температурного режима

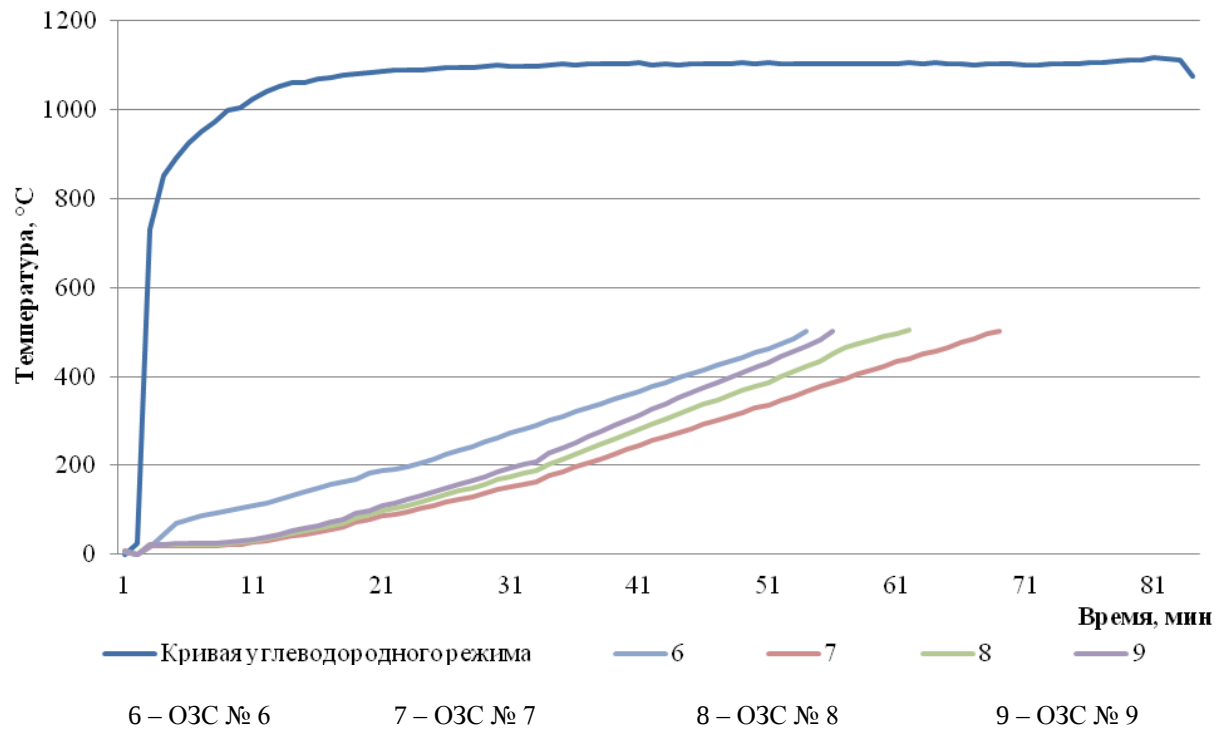


Рисунок 3.5 – Результаты испытаний ОЗС на основе эпоксидных смол в условиях углеводородного температурного режима

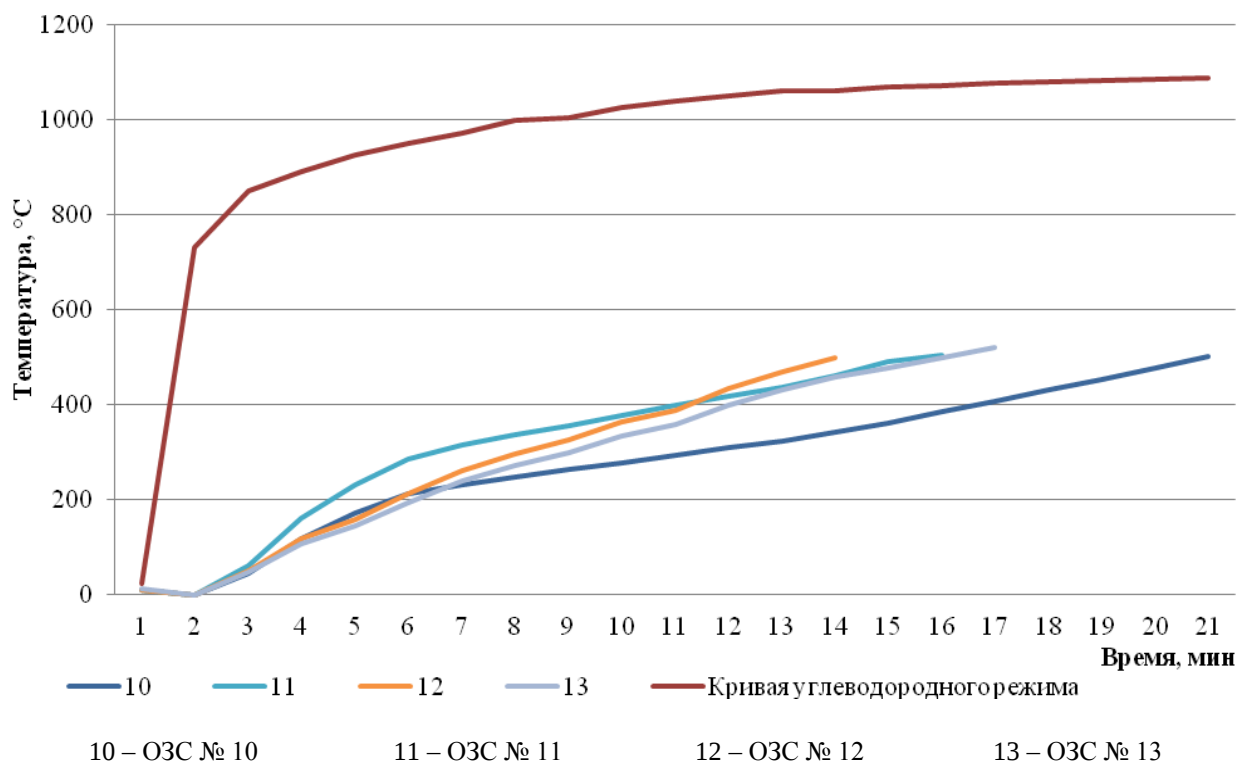


Рисунок 3.6 – Результаты испытаний ОЗС на основе акриловой и водной дисперсии в условиях углеводородного температурного режима

Таблица 3.13 – Результаты огневых испытаний ОЗС интумесцентного типа разной химической природы

	ОЗС на силиконовой основе					ОЗС на эпоксидной основе				ОЗС на акриловой основе		ОЗС на водной основе	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\tau_{кр}$, мин	71	67	79	76	76	52	67	59	54	19	14	12	15

Примечание: $\tau_{кр}$ – время достижения критической температуры (500 °С) стальной конструкцией (в минутах).

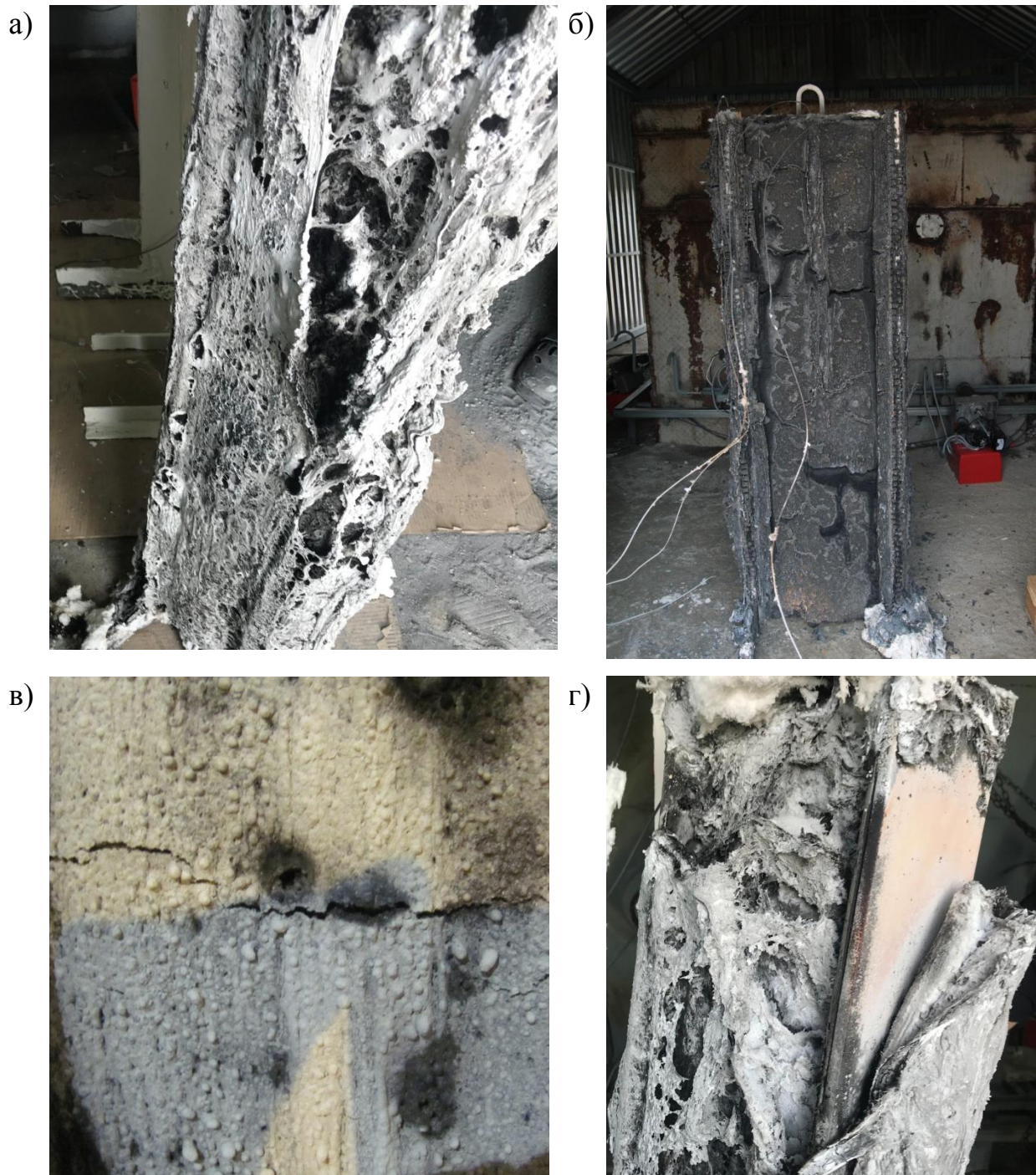
В результате проведенных испытаний установлено, что наименьшее время достижения критической температуры образца наблюдается у композиции на основе водной дисперсии. Наибольшее время $\tau_{кр}$ показали составы на силиконовой основе и на основе эпоксидных смол.

В ходе испытаний была проведена оценка изменений, происходящих с покрытиями, которые отражены в Таблице 3.14 и на Рисунке 3.7

Таблица 3.14 – Изменения, происходящие с покрытиями, во время огневых испытаний в условиях углеводородного температурного режима

Образец	Время начала горения, мин	Время окончания горения, мин	Толщина вспученного слоя, см	Наличие дефектов вспученного покрытия
ОЗС № 1	6	53	20,1	Неоднородность вспучивания
ОЗС № 2	8	55	19,8	
ОЗС № 3	8	55	21,1	
ОЗС № 4	8	56	22,5	
ОЗС № 5	7	54	21,8	
ОЗС № 6	5	39	14,6	Обугливание
ОЗС № 7	7	47	16,2	
ОЗС № 8	5	40	14,1	
ОЗС № 9	7	42	15,2	
ОЗС № 10	3	14	12,5	Растрескивание
ОЗС № 11	2	10	12,1	
ОЗС № 12	2	9	11,9	Сильное отслоение
ОЗС № 13	2	10	12,4	

Примечание: время начала и окончания горения отсчитывалось от начала испытания.



а) ОЗС на основе силиконового связующего;
 б) ОЗС на основе эпоксидной смолы;

в) ОЗС на основе акриловой дисперсии;
 г) ОЗС на основе водной дисперсии.

Рисунок 3.7 – Внешний вид ОЗС интумесцентного типа после огневых испытаний в условиях углеводородного температурного режима

Установлено, что покрытия на основе силиконового и эпоксидного связующего характеризуются незначительным количеством дефектов теплоизолирующего пенококсового слоя, благодаря чему данные составы

продемонстрировали высокие временные показатели огнезащитной эффективности в условиях углеводородного горения. В результате огневых испытаний огнезащитных вспучивающихся материалов на основе акриловой и водной дисперсии были зафиксированы: утрата целостности вспученного покрытия – растрескивание, неудовлетворительная адгезия пенококса. Время достижения критической температуры стальной конструкцией составило 19 и 12 минут соответственно, что свидетельствует о том, что данные составы малоэффективны при их применении на объектах нефтегазовой отрасли, для которых характерна опасность возникновения углеводородного горения.

В результате исследования огнезащитных материалов интумесцентного типа методами термического анализа и методом оценки огнезащитной эффективности, можно сделать вывод, что составы, характеризующиеся большей термостойкостью, с позиции метода СТА, также показали большую огнезащитную эффективность при огневых испытаниях в условиях углеводородного температурного режима. Отсюда возникло предположение о возможной зависимости между термоаналитическими параметрами, характеризующими термостойкость огнезащитной композиции, и временными показателями, характеризующими огнезащитную эффективность исследуемых составов.

3.4. Математическое определение термоаналитических параметров, влияющих на огнезащитную эффективность огнезащитных составов в условиях углеводородного температурного режима

Для определения термоаналитических характеристик, оказывающих наибольшее влияние на огнезащитную эффективность исследуемых интумесцентных композиций, по результатам полученных данных (Таблицы 3.1-3.8) был применен корреляционно-регрессионный анализ.

Задачами применения корреляционно-регрессионного анализа в данном исследовании являются:

1) установление наличия и степени взаимосвязи между анализируемыми параметрами;

2) оценка статистической надежности и достоверности анализируемых показателей связи;

3) построение регрессионной модели, на основе которой возможна прогностическая оценка огнезащитной эффективности огнезащитного покрытия.

Для оценки взаимосвязи между огнезащитной эффективностью и термоаналитическими характеристиками, полученными методом СТА, в качестве анализируемых переменных были рассмотрены следующие пары параметров:

1. Значение потери массы при температуре 600 °С – время достижения критической температуры металлической конструкцией;

2. Зольный остаток при температуре 1100 °С – время достижения критической температуры металлической конструкцией;

3. Температура максимума ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С – время достижения критической температуры металлической конструкцией;

4. Скорость горения пенококса – время достижения критической температуры металлической конструкцией;

5. Суммарный тепловой эффект – время достижения критической температуры металлической конструкцией;

6. Изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С – время достижения критической температуры металлической конструкцией;

7. Скорость тепловыделения в интервале температур 400-600 °С – время достижения критической температуры металлической конструкцией.

По результатам параллельных испытаний (Таблицы 3.1-3.8) были рассчитаны средние значения термоаналитических характеристик, полученных методом СТА, для установления их влияния на значения времени достижения критической температуры стандартным образцом стальной конструкции (Таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Средние значения термоаналитических характеристик ОЗС различной химической природы, полученных методом СТА

№ ОЗС	$\tau_{кр}$, мин	Δm_{600} , %	$ЗО^{1100}$, %	$T_{ДТГ}$, °С	$v_{ДТГ}$, %/мин	$\sum Q$, Дж/г	Δc_p , Дж/г К (600-900 °С)	q , мВт/мг/мин (400-600 °С)
1	71	46,41	40,51	1050,40	1,16	11217,8	4,2	3,03
2	67	46,25	38,44	1049,70	1,45	11115,4	4,8	3,00
3	79	41,51	50,33	1061,84	1,24	2860,7	4,6	2,52
4	76	42,18	50,33	1066,16	1,15	2894,2	4,8	2,67
5	76	42,38	48,05	1076,92	1,49	2487,4	3,4	2,37
6	52	52,24	31,67	869,42	2,87	4574,8	2,3	1,20
7	67	46,55	41,22	1036,92	0,49	3620,6	4,2	2,47
8	59	46,92	38,09	1039,74	0,62	3612,5	4,0	2,58
9	54	48,87	36,12	1025,98	0,07	3007,7	2,5	0,98
10	19	59,66	30,51	746,94	0,60	4782,2	0,6	3,39
11	14	56,00	22,02	741,82	0,52	4315,9	0,4	3,27
12	12	55,52	22,33	744,40	0,52	5943,9	1,6	3,22
13	15	60,17	29,13	746,60	0,66	5748,8	1,7	2,94

Для наглядности с помощью программы Microsoft Office Excel были построены диаграммы рассеивания (разброса) [116] с отображением коэффициента достоверности аппроксимации (R^2), который показывает, насколько точно теоретическое распределение описывает реальное распределение (Рисунок 3.8).

В соответствии с данными Рисунка 3.8 коэффициент достоверности аппроксимации (R^2) достаточно высок для следующих параметров: потеря массы при температуре 600 °С, зольный остаток при температуре 1100 °С, температура максимума ДТГ пика и изменение удельной теплоемкости ($0,83 \leq R^2 \leq 0,94$), что свидетельствует о близости расчетной линии тренда с экспериментальными данными. В случае с показателями скорости потери массы (горения пенококса), суммарного теплового эффекта и скорости тепловыделения значение $R^2 \leq 0,14$, следовательно, теоретическое распределение на линии тренда не соответствует реальному распределению данных, и эти параметры не могут быть использованы для прогноза.

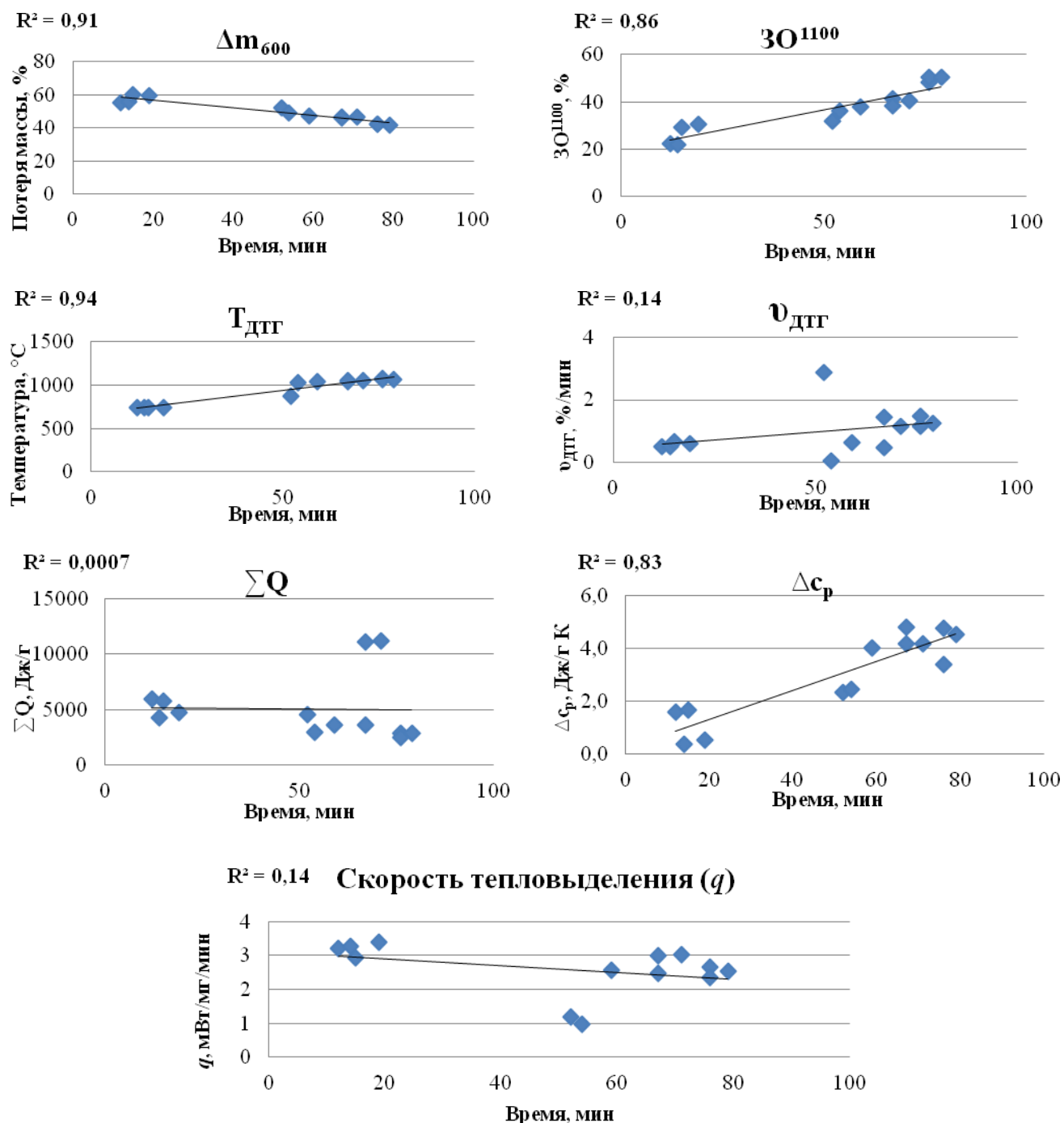


Рисунок 3.8 – Диаграммы разброса значений анализируемых параметров в зависимости от времени достижения критической температуры металлической конструкции

Для определения силы корреляционной связи между вышеуказанными термоаналитическими характеристиками и временем достижения критической температуры металлической конструкцией был рассчитан коэффициент корреляции Пирсона по формуле (2.3).

Результаты получившихся коэффициентов для рассматриваемых параметров представлены в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Коэффициент корреляции Пирсона (r_{xy})

r_{xy} для Δm_{600}	r_{xy} для $3O^{1100}$	r_{xy} для $T_{ДТГ}$	r_{xy} для $v_{ДТГ}$	r_{xy} для ΣQ	r_{xy} для Δc_p (600-900 °C)	r_{xy} для q (400-600 °C)
-0,95	0,92	0,97	0,37	-0,03	0,91	-0,37

Для оценки статистической значимости корреляционной связи были определены значения t-критерия по формуле (2.4). Результаты расчетов представлены в Таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Результаты оценки статистической значимости коэффициента корреляции Пирсона

Коэффициент корреляции Пирсона (r_{xy})	$t_{расч}$	$t_{табл}$	Вывод
r_{xy} для Δm_{600}	-7,85	2,20	Условие $ t_{расч} > t_{табл}$ <u>выполняется</u> , следовательно полученные коэффициенты не являются случайными
r_{xy} для $3O^{1100}$	5,95		
r_{xy} для $T_{ДТГ}$	9,55		
r_{xy} для Δc_p (600-900 °C)	5,36		
r_{xy} для $v_{ДТГ}$	0,97		Условие $ t_{расч} > t_{табл}$ <u>не выполняется</u> , следовательно полученные коэффициенты не являются статистически значимыми
r_{xy} для ΣQ	-0,06		
r_{xy} для q (400-600 °C)	-0,98		

Примечание: $t_{расч}$ – расчетное значение t-критерия, $t_{табл}$ – табличное значение t-критерия.

Значение коэффициента корреляции Пирсона для термоаналитической характеристики потери массы при 600 °C составил -0,94, что соответствует высокой тесноте корреляционной связи данного параметра и значения времени достижения критической температуры стальной конструкцией. Отрицательное значение коэффициента корреляции свидетельствует о наличии обратной пропорциональной зависимости между анализируемыми параметрами. Значение расчетного t-критерия при числе степеней свободы $f = n - 2 = 13 - 2 = 11$ и уровне

значимости 0,05 больше табличного значения t-критерия, следовательно, связь является статистически значимой [117].

Значение коэффициента корреляции Пирсона для параметров зольный остаток при 1100 °С, температура максимума ДТГ-пика и изменение удельной теплоемкости находится в интервале 0,91-0,97. Установлено, что между значениями данных термоаналитических характеристик, полученных методом СТА, и значениями временных параметров огнезащитной эффективности огнезащитных материалов интумесцентного типа при проведении огневых испытаний в условиях углеводородного температурного режима в соответствии с классификацией Чеддока наблюдается сильная корреляционная связь. Данная корреляционная зависимость является статистически значимой, поскольку выполняется условие $|t_{\text{расч}}| > t_{\text{табл}}$.

Расчет коэффициента корреляции возможных связей для пар параметров: скорость потери массы (горения пенококса) – время достижения критической температуры стальной конструкцией, суммарный тепловой эффект – время достижения критической температуры стальной конструкцией и скорость тепловыделения в интервале температур 400-600 °С – время достижения критической температуры стальной конструкцией, было установлено, что между данными параметрами отмечается слабая связь ($0,03 \leq r_{xy} \leq 0,37$), что подтверждается распределением Стьюдента для данных параметров: рассчитанное значение t-критерия меньше табличного (Таблица 3.17), следовательно, данные корреляционные связи не являются статистически значимыми.

Для исключения взаимосвязи между отобранными показателями, были рассчитаны коэффициенты Пирсона для пар анализируемых параметров. В соответствии с полученными данными значение потери массы при 600 °С следует исключить из анализируемых показателей, поскольку значение коэффициента корреляции Пирсона для данного параметра соответствует сильной корреляционной связи с параметрами зольный остаток при 1100 °С ($r_{xy} = -0,89$) и температурой максимума ДТГ-пика ($r_{xy} = -0,95$).

Таким образом, для построения регрессионной модели с целью определения количественной связи между огнезащитной эффективностью огнезащитных составов интумесцентного типа в условиях углеводородного температурного режима и термоаналитическими характеристиками данных составов, исследуемых методом СТА, предлагается использовать в качестве независимых факторов (x) зольный остаток при 1100 °С, температуру ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С и изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С, в качестве зависимой величины (y) – время достижения критической температуры стальной конструкцией или другими словами огнезащитная эффективность терморасширяющегося огнезащитного состава в условиях углеводородного температурного режима. Условие обеспечения качества модели, чтобы $n > 3 \times k$, где n – количество наблюдений, k – количество факторов соблюдается ($13 > 3 \times 3 = 9$) [118].

Для построения линейной модели множественной регрессии был применен инструмент «Регрессия» пакета «Анализ данных» в MS Excel. Полученное уравнение регрессии для анализируемых параметров имеет следующий вид:

$$\tau_{кр} = 0,8x_1 + 0,1x_2 + 1,8x_3 - 87,4 \quad R^2 = 0,96 \quad (3.2)$$

где $\tau_{кр}$ – время достижения критической температуры стальной конструкцией, x_1 – зольный остаток при температуре 1100 °С ($3O^{1100}$), x_2 – температура максимума ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С ($T_{ДТГ}$), x_3 – изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С (Δc_p (600-900 °С)).

Для оценки значимости уравнения регрессии по формуле (2.8) был рассчитан F-критерий Фишера $F_{расч} = 73,3$. По таблице распределения Фишера критическое значение F-критерия равно 3,84 при числе независимых факторов, равном 4 и 13 проведенных параллельных испытаний и при уровне значимости 0,05. Условие $F_{расч} \geq F_{кр}$ выполняется, следовательно, можно сделать вывод о

существенности статистической связи между y и x . Таким образом, уравнение регрессии является статистически значимым.

Результаты расчета огнезащитной эффективности огнезащитных составов интумесцентного типа для условий углеводородного температурного режима в соответствии с полученным уравнением регрессии (3.1) представлены в Таблице 3.18. Расчетное значение получено по выведенной зависимости, а фактическое – по результатам проведенных огневых испытаний.

Таблица 3.18 – Экспериментальные ($\tau_{\text{эксп}}$) и расчетные ($\tau_{\text{расч}}$) данные огнезащитной эффективности

№ ОЗС	$\tau_{\text{эксп}}$, МИН	$\tau_{\text{расч}}$, МИН
1	71	68
2	67	67
3	79	78
4	76	78
5	76	75
6	52	37
7	67	67
8	59	64
9	54	58
10	19	20
11	14	12
12	12	15
13	15	21

Графически результаты экспериментальных и расчетных значений огнезащитной эффективности терморасширяющегося огнезащитного состава в условиях углеводородного температурного режима представлены на Рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 – Результаты экспериментальных ($\tau_{\text{эксп}}$) и расчетных ($\tau_{\text{расч}}$) данных огнезащитной эффективности

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что полученная модель множественной регрессии удовлетворительно описывает динамику времени достижения критической температуры стальной конструкцией.

Для подтверждения объективности применения предлагаемого метода дополнительно была определена огнезащитная эффективность для терморасширяющегося состава на основе силиконового связующего, не участвующего в вышеуказанных расчетах посредством применения полученного уравнения множественной линейной регрессии. Термограмма анализируемого состава представлена на Рисунке 3.10.

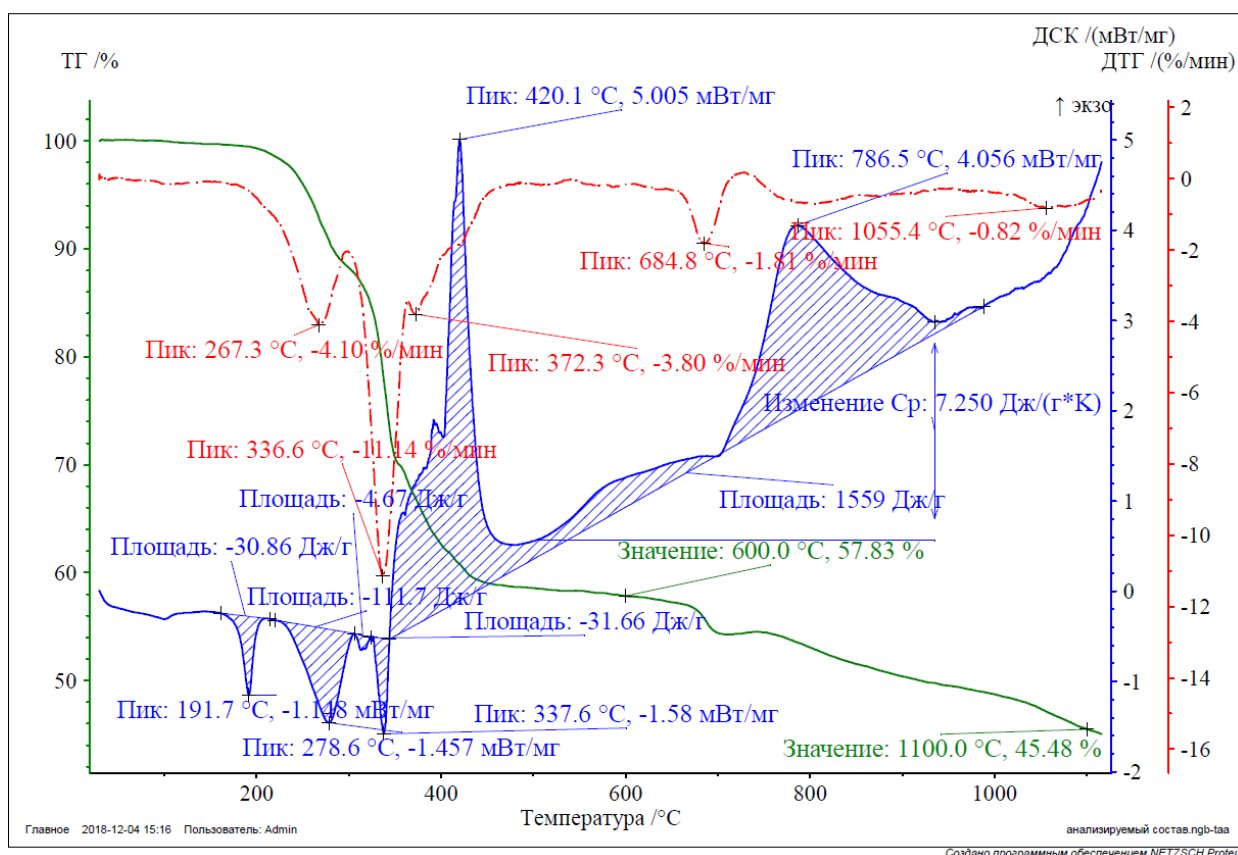


Рисунок 3.10 – Термограмма огнезащитного состава на силиконовой основе (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

Результаты исследования огнезащитного состава методом СТА, расчетные и экспериментальные значения огнезащитной эффективности анализируемого состава в условиях углеводородного температурного режима представлены в Таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Результат применения уравнения множественной линейной регрессии

$3O^{1100}, \%$	$T_{ДТГ}, ^\circ C$	Δc_p (600-900 °C)	$\tau_{расч}, мин$	$\tau_{эксп}, мин$
45,48	1055,4	7,25	78	75

Сравнение расчетных и экспериментальных данных указывает на их удовлетворительное совпадение (относительная погрешность прогноза времени достижения критической температуры 3,8 %), что дает основание использовать

полученное уравнение множественной линейной регрессии для расчетной оценки огнезащитной эффективности огнезащитных составов интумесцентного типа при отсутствии экспериментальных данных этих величин.

3.5. Выводы по главе 3

В результате исследования огнезащитных составов интумесцентного типа разной химической природы методами СТА и оценки огнезащитной эффективности установлено наличие зависимости между параметрами, характеризующими термостойкость огнезащитного материала, полученными методом СТА и временем наступления критической температуры стальной конструкцией при испытаниях по оценке огнезащитной эффективности в условиях углеводородного температурного режима.

В результате корреляционно-регрессионного анализа были отобраны статистически значимые термоаналитические параметры, характеризующиеся тесной корреляционной связью с временным параметром огнезащитной эффективности изучаемых огнезащитных составов, которые в дальнейшем могут применяться в качестве критериев оценки термостойкости:

- зольный остаток при температуре 1100 °С;
- температура максимума ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С;
- изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С.

Для определения количественной связи между огнезащитной эффективностью огнезащитных составов интумесцентного типа в условиях углеводородного температурного режима и термоаналитическими характеристиками данных составов, была построена множественная линейная регрессионная модель, имеющая вид:

$$\tau_{расч} = 0,8x_1 + 0,1x_2 + 1,8x_3 - 87,4, \quad R^2 = 0,96 \quad (3.3)$$

где $\tau_{расч}$ – время достижения критической температуры стальной конструкцией, x_1 – зольный остаток при температуре 1100 °С ($ЗО^{1100}$), x_2 – температура максимума ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С ($T_{ДТГ}$ (700-1100 °С)), x_3 – изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С (Δc_p (600-900 °С)).

Полученное уравнение регрессии является статистически значимым. Сравнение данных, полученных при огневых испытаниях на огнезащитную эффективность огнезащитных материалов интумесцентного типа в условиях углеводородного температурного режима, показывает удовлетворительную сходимость ($\Delta\tau = 3,8 \%$) расчетных и экспериментальных результатов.

Полученное уравнение регрессии позволяет по результатам испытаний огнезащитных покрытий методом СТА прогнозировать огнезащитную эффективность огнезащитных материалов интумесцентного типа в условиях углеводородного температурного режима.

ГЛАВА 4. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА

4.1. Экспериментальные особенности проведения испытаний методом термического анализа применительно к интумесцентным огнезащитным материалам

4.1.1. Влияние материала и типа тиглей

При исследованиях следует учитывать физико-химические свойства образца, поэтому, чтобы не допускать оттока выделяющихся газов в ходе реакции, рекомендуется использовать закрытый тигель.

Материал тигля – сплав платины с родием (10 %) (Pt/Rh), поскольку в результате экспериментальных исследований [133] было установлено, что при проведении испытаний интумесцентных составов в корундовых тиглях появляется экзотермический псевдоэффект, не связанный с экзотермическими процессами, происходящими в анализируемых материалах, а зависящий от особенностей процесса ДСК-исследования для интумесцентных композиций при резком изменении условий теплообмена в системе тигель-образец-сенсор (Рисунки 4.1-4.2).

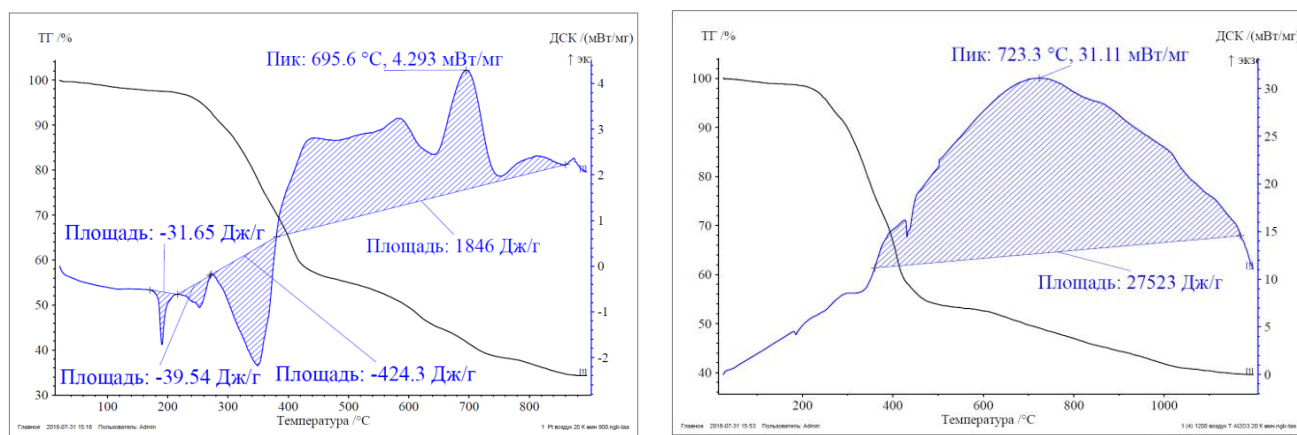


Рис. 4.1. Термограмма вспучивающегося огнезащитного состава
(органоразбавляемой акриловой композиции) в атмосфере воздуха:
(а) – в платиновых тиглях (Pt/Rh), (б) – в корундовых тиглях

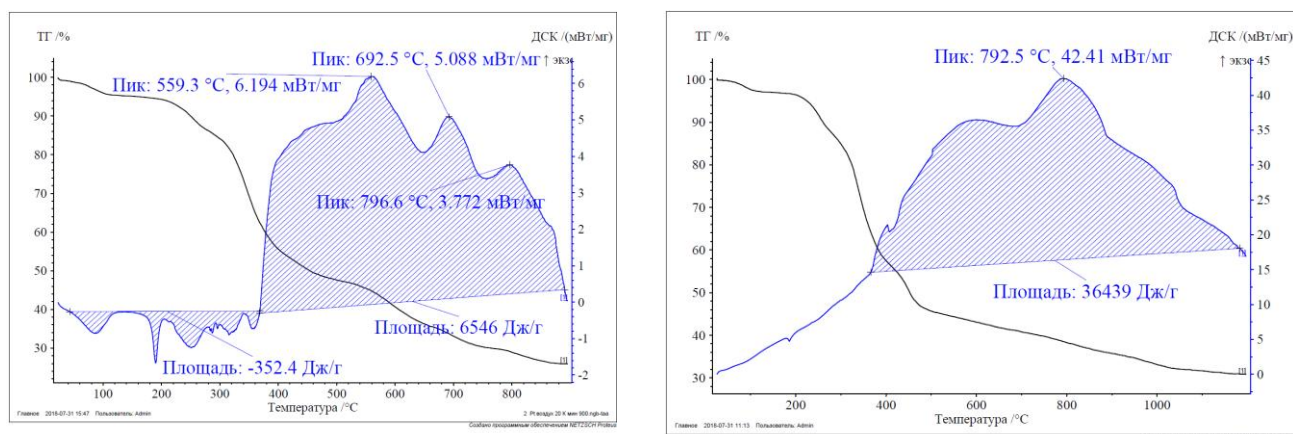


Рис. 4.2. Термограмма вспучивающегося огнезащитного состава (водно-дисперсной винилацетатной композиции) в атмосфере воздуха:
(а) – в платиновых тиглях (Pt/Rh), (б) – в корундовых тиглях

Анализ полученных термограмм свидетельствует о значительном превышении экзотермического теплового эффекта комплексного пика ($T > 400$ °C) при проведении термического анализа в корундовых тиглях по сравнению с тепловым эффектом, полученным в платиновых тиглях (Pt/Rh). Значения тепловых эффектов приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Тепловые эффекты термоокислительной деструкции анализируемых огнезащитных материалов

Материал тигля	Тепловой эффект термоокислительной деструкции $Q_{\text{экзо}}$, Дж/г	
	акриловая композиция	водно-дисперсная винилацетатная композиция
Платина (Pt/Rh)	1846	6546
Корунд (Al_2O_3)	27523	36439

В результате термического анализа установлено повышение экзотермического эффекта в корундовых тиглях для композиции на основе акриловой дисперсии в 14,9 раз, а в случае с водно-дисперсной винилацетатной композиции – в 5,6 раз, при этом уменьшается величина эндотермических

эффектов ($T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), а некоторые эндо-пики из-за изменений в масштабировании на термограмме вообще не прослеживаются. По-видимому, экзотермический псевдоэффект, имеющий место при проведении термоанализа в корундовых тиглях, не связан с экзотермическими процессами, протекающими в исследуемых образцах, а обусловлен особенностями протекания ДСК-эксперимента для терморасширяющихся материалов. Вспучивание образцов приводит к увеличению поверхности образца, участвующей в процессе теплообмена, к резкому изменению условий теплообмена в системе тигель-образец-сенсор, что приводит к значительной положительной разнице температур между измерительной ячейкой и ячейкой сравнения сенсора.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что термический анализ огнезащитных составов интумесцентного типа необходимо проводить в платиновых тиглях. Проведение испытаний в корундовых тиглях приводит к появлению значительного экзотермического псевдоэффекта, что выступает причиной ложных выводов при интерпретации результатов исследований огнезащитных материалов методом термического анализа.

4.1.2. Влияние массы, размера и формы образцов

На основе анализа литературных источников, научно-технической документации [22,24,26, 123, 124, 131-132] и экспериментальных исследований [133-136] были выбраны наиболее оптимальные условия проведения испытаний методом синхронного термического анализа для оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа. В предлагаемой методике конкретизированы рекомендуемые характеристики образцов (масса, форма и размер). В отличие от ГОСТ Р 53293-2009 [24], где рекомендована навеска для вспучивающихся огнезащитных покрытий толщиной от 0,2 до 1 мм и массой от 3 до 20 мг, предложено снизить массу исследуемого образца до 2-6 мг и толщину до 0,2-0,3 мм, поскольку во время испытаний при большей массе или толщине возможен перелив образца из тигля в связи с увеличением его объема. Форма

образца – в виде диска диаметром 3-5 мм для большей площади контакта с дном тигля. Это необходимо для повышения воспроизводимости результата.

4.1.3. Влияние кондиционирования

Кондиционирование необходимо для того, чтобы сбалансировать температуру и влажность образца перед испытанием с температурой и влажностью прибора во время испытаний. Для достижения равновесного состояния образцы. Это означает, что образцы для испытаний находятся в определенной атмосфере или при температуре кондиционирования для достижения температурно-влажностного равновесия между анализируемым образцом и атмосферой или температурой кондиционирования. Отсюда следует, что перед измерением образец следует кондиционировать при температуре $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ и $(50\pm 5)\%$ относительной влажности не менее 3 часов. После кондиционирования образцы подвергаются испытаниям в той же атмосфере, при которой проводилось кондиционирование. В первую очередь это необходимо для получения достоверных и воспроизводимых результатов при исследовании образцов методом СТА. Особенно актуально кондиционирование для гигроскопических огнезащитных составов.

4.1.4. Влияние расхода газа и атмосферы среды испытания

На исследование методом СТА существенно влияет атмосфера среды испытания. Стандартно в термическом анализе используют два режима испытаний: статический и динамический. Предлагаемый режим испытаний – динамический, то есть повышение температуры со временем, атмосфера испытания - окислительная (воздух). Применение кислорода обосновывается тем фактом, что условиям углеводородного горения соответствует воздушная среда. При расходе газа более 100 мл/мин, концентрация выделяемых газов вокруг

образца меняется и сказывается на характере протекающих реакций, что может исказить картину исследования.

4.1.5. Влияние температурных условий проведения испытаний

Начальная температура испытания - от 25 °С до 30 °С или температура окружающей среды, что согласовывается с условиями кондиционирования образца. Конечная температура испытания – 1150 °С, поскольку кривая углеводородного режима пожара достигает 1100 °С (Рисунок 1.1), следовательно, конечная температура испытания предлагается несколько выше – 1150 °С для удовлетворения условиям углеводородного температурного режима.

Для максимального приближения к реальным динамическим условиям протекания пожара (скорости повышения температуры) рекомендуемая скорость нагревания не менее 20 °С/мин. В случае, если прибор позволяет задать более высокую скорость нагревания, все же следует применить рекомендуемые параметры, поскольку чем выше скорость нагревания, тем интенсивнее отклик, измеряемый прибором. Однако при этом наблюдаемые термические процессы становятся более размытыми, а этапы потерь веса часто перекрываются, что делает их недоступными для анализа. Степень разложения образца оказывается выше при более медленном нагревании. Это очень важно при изучении интумесцентных композиций, в которых протекает несколько последовательных процессов.

4.2. Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа

1. Область применения

Методика устанавливает порядок и методы оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа и предназначена для применения при проведении исследовательских и сравнительных испытаний, а также для

прогноза огнезащитной эффективности огнезащитных покрытий в условиях углеводородного температурного режима.

2. Нормативные ссылки

При разработке методики были использованы следующие нормативные документы:

ГОСТ 53293-2009 Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа [24]

ГОСТ 9.715-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры [123]

ГОСТ 9980.2-86 Материалы лакокрасочные. Отбор проб для испытаний [124]

ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87) Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре [125]

ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Часть 2. Альтернативные и дополнительные методы [22]

ГОСТ 12423-2013 (ISO 291:2008) Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб) [132]

3. Термины и определения

3.1. Огнезащитный состав интумесцентного типа (тонкослойное вспучивающееся огнезащитное покрытие) - способ огнезащиты строительных конструкций, снованный на нанесении на обогреваемую поверхность конструкции специальных красок или лакокрасочных систем предназначенных для повышения предела огнестойкости строительных конструкций и обладающих огнезащитной эффективностью. Принцип действия огнезащитной композиции основан на химической реакции, активируемой при воздействии пожара, в

результате которой толщина огнезащитного покрытия многократно увеличивается, образуя на обогреваемой поверхности конструкции теплоизоляционный слой, защищающий конструкцию от нагревания.

3.2. Пенококкс – образующийся в ходе повышения температуры вспучивающийся теплоизоляционный слой, защищающий конструкцию от нагревания.

3.3. Термостойкость огнезащитного состава интумесцентного типа – способность пенококсового слоя сохранять теплозащитные свойства при повышении температуры.

3.4. Образец материала – часть ОЗС, отобранная для анализа и/или исследования его структуры, и/или определения свойств, отражающая его химический состав и/или структуру, и/или свойства.

3.5. Термический анализ (ТА) – группа методов анализа материала, объединяющая термогравиметрию, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию и ряд других методов.

3.6. Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью.

3.7. Термогравиметрия по производной – метод, позволяющий получить первую или вторую производную термогравиметрической кривой по времени или температуре.

3.8. Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод, позволяющий регистрировать разность температур исследуемого вещества и вещества, используемого в качестве эталона, в зависимости от температуры или времени.

3.9. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) – метод, позволяющий регистрировать энергию, необходимую для выравнивания температур исследуемого вещества и вещества, используемого в качестве эталона, в зависимости от температуры или времени.

3.10. Углеродородный температурный режим - режим, установленный в ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 [6] характеризуется следующей зависимостью:

$$T = 1080[1 - 0,325e^{-0,167t} - 0,675e^{-2,5t}] + 20, \quad (4.1)$$

где T – время, прошедшее с момента начала испытания, мин; t – требуемая средняя температура в испытательной печи, °C.

3.11. Стандартный температурный режим - режим, установленный в ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 [6] характеризуется следующей зависимостью:

$$T = 660[1 - 0,687e^{-0,32t} - 0,313e^{-3,8t}] + 20, \quad (4.2)$$

где T – время, прошедшее с момента начала испытания, мин; t – требуемая средняя температура в испытательной печи, °C.

3.12. Характеристики термического анализа – характеристики ТА-кривых, необходимые для получения информации о термостойкости исследуемого материала.

3.13. Зольный остаток (ЗО %) - остаточный процент массы при температуре окончания процесса деструкции или указанной температуре T , °C.

4. Аппаратура

4.1. Для проведения оценки термостойкости огнезащитного состава интумесцентного типа применяют автоматизированные приборы термического анализа, имеющие соответствующее программное обеспечение для обработки результатов, а также действующее Свидетельство о поверке.

4.2. Тип термопары: ДСК держатель с сенсором типа S, сенсором типа B; ДСК C_p держатель с сенсором типа S (высокой точности).

4.3. Программное обеспечение должно позволять получать автоматическое представление измеряемого сигнала (ТГ, ДТА или ДСК) в виде зависимости «сигнал - температура» или «сигнал - время».

4.4. Температурный диапазон нагревания не менее 1150 °C.

5. Подготовка образцов

Масса, форма и размер навески образцов для испытаний выбираются в зависимости от типа используемого прибора.

5.1. Рекомендуемые характеристики навесок образцов:

5.1.1. Форма – диск (пластина, кольцо).

5.1.2. Толщина – от 0,2 до 0,3 мм (в зависимости от коэффициента вспучивания).

5.1.3. Масса – от 2 до 6 мг (необходимо во время испытаний не допускать перелива образца из тигля из-за увеличения объема образца).

5.2. Перед измерением образец следует кондиционировать при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и $(50 \pm 5)\%$ относительной влажности в течение 3 ч*.

* Примечание – кондиционирование необходимо для того, чтобы привести температуру и влажность образца для испытания в состояние равновесия с установленной температурой и влажностью.

6. Условия испытания для температурного режима углеводородного горения**

6.1. Рекомендуемое количество параллельных испытаний от трех до пяти, но не менее трех.

6.2. Начальная температура испытания - от 25°C до 30°C или температура окружающей среды;

6.3. Скорость нагревания – не менее $20^\circ\text{C}/\text{мин}$;

6.4. Атмосфера испытания - воздух с расходом газа от 50 до 100 мл/мин;

6.5. Конечная температура – 1150°C .

6.6. Тигель – закрытый.

6.7. Материал тигля – платина (Pt/Rh)***.

** Примечание – атмосфера испытания окислительная (в среде воздуха), поскольку целесообразно проводить испытания в условиях, максимально приближенных к реальным.

*** Примечание – материал тигля Pt, целесообразно использование подложки из корунда,

чтобы избежать эффекта «приклеивания» платинового тигля к термопаре при нагревании свыше 1000 °С.

7. Обработка и оценка результатов испытаний

7.1. В результате термоаналитических испытаний получают соответствующие графические зависимости. Обработка графических зависимостей проводится с использованием соответствующего программного обеспечения приборов термического анализа.

7.2. В результате обработки графических зависимостей для каждой нормированной точки и нескольких параллельных испытаний определяют:

- потерю массы при 600 °С (Δm_{600});
- зольный остаток при температуре 1100 °С ($ЗО^{1100}$);
- температуру максимума ДТГ пика ($T_{ДТГ}$) в интервале температур 700÷1100 °С****;
- изменение удельной теплоемкости (Δc_p) в интервале температур 600÷900 °С.

**** Примечание – на ДТГ-кривой температура максимума ДТГ пика характеризуется ДТГ-пиком в интервале температур 700÷1100 °С, показывающим интенсивность потери массы и свидетельствующим о горении пенококка.

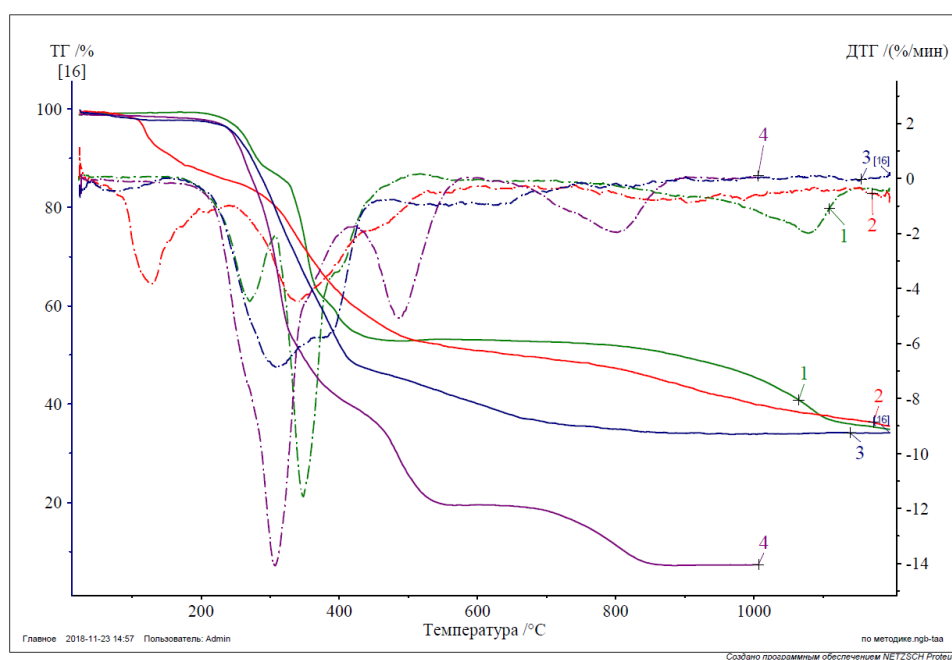
Закключение по оценке термостойкости огнезащитного состава интумесцентного типа дается на основании результатов испытаний методами СТА по перечисленным выше критериям (Таблица 4.2). Общая оценка термостойкости оценивается как среднее значение вышеуказанных критериев.

Таблица 4.2 – Критерии оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа

Критерий оценки	Значение	Степень термостойкости
Зольный остаток, %, при $T = 1100$ °С	≤ 20	5
	21-30	4
	31-40	3

Температура потери массы в интервале температур 700-1100 °С, °С	41-50	2
	> 50	1
	≤ 900	5
	901-950	4
	951-1000	3
	1001-1050	2
	> 1051	1
Изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С, Дж/г К	≤ 0	5
	0-2,0	4
	2,1-3,0	3
	3,1-4,0	2
	> 4,0	1

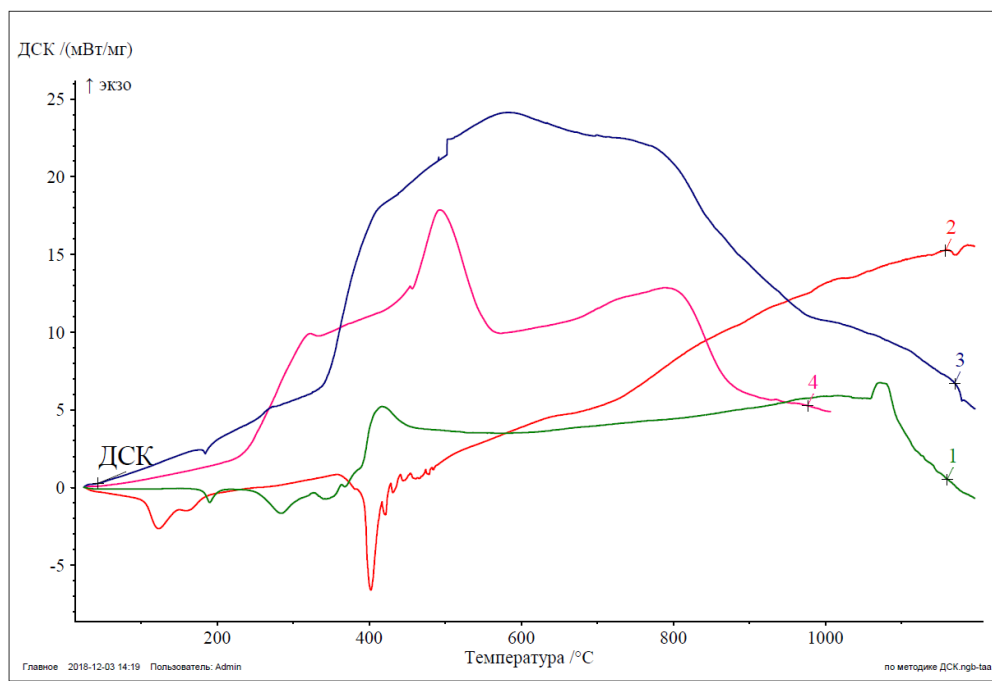
Рассмотрим на примере интумесцентных огнезащитных составов разной химической природы (Рисунки 4.3-4.4). Результаты представлены в Таблице 4.3.



1 – ОЗС на основе силиконового связующего;
2 – ОЗС на основе эпоксидной смолы;

3 – ОЗС на основе акриловой дисперсии;
4 – ОЗС на основе водной дисперсии.

Рисунок 4.3 – Термограммы ТГ и ДТГ анализа ОЗС разной химической природы
(среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)



1 – ОЗС на основе силиконового связующего;
2 – ОЗС на основе эпоксидной смолы;

3 – ОЗС на основе акриловой дисперсии;
4 – ОЗС на основе водной дисперсии.

Рисунок 4.4 – ДСК кривые ОЗС разной химической природы
(среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

Таблица 4.3 – Оценка термостойкости ОЗС интумесцентного типа разной химической природы

Критерий	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4
ЗО ¹¹⁰⁰ , %	38,62 (3*)	38,88 (3*)	29,13 (4*)	9,56 (5*)
Т _{ДТГ} (700-1100 °С), °С	1079,3 (1*)	985,8 (3*)	894,4 (5*)	824,8 (5*)
Δс _p (600-900 °С), Дж/г К	3,1 (2*)	3,8 (2*)	2,4 (3*)	1,9 (4*)
Степень термостойкости	2	3	4	5

* Примечание: в скобках указана степень термостойкости в соответствии с соответствующими критериями.

В соответствии с данными Таблицы 4.3 среди изученных огнезащитных материалов самой низкой степенью термостойкости обладает состав на акриловой основе. Огнезащитные композиции на эпоксидной и силиконовой основе характеризуются второй и третьей степенью термостойкости соответственно, что свидетельствует о более высоких теплофизических свойствах данных составов.

Для того, чтобы сделать выводы по применению анализируемого огнезащитного средства на практике, необходимо провести оценку расчетного времени огнезащитной эффективности ($\tau_{расч}$):

$$\tau_{расч} = 0,8 \times 30^{1100} + 0,1 \times T_{ДТГ} + 1,8 \times \Delta c_p - 87,4, \quad (4.3)$$

В Таблице 4.4 представлена оценка расчетного времени огнезащитной эффективности для рассмотренных выше огнезащитных составов интумесцентного типа разной химической природы.

Таблица 4.4 – Оценка расчетного времени огнезащитной эффективности

Критерий	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4
$\tau_{расч}$, мин	67	59	38	14

На основе полученных расчетных параметров огнезащитной эффективности в соответствии с предложенной методикой, можно сделать вывод, что состав № 4 (на водной основе) не рекомендуется применять для огнезащиты объектов нефтегазовой отрасли. Рекомендуется применение составов на силиконовой и эпоксидной основе, поскольку данные составы обладают лучшими огнезащитными свойствами.

Предлагаемая методика может быть предназначена для оценки термостойкости огнезащитных композиций при проведении исследовательских работ, а также для прогноза огнезащитной эффективности исследуемых огнезащитных материалов.

4.4. Выводы по главе 4

Таким образом, в результате теоретических и экспериментальных исследований выбраны наиболее оптимальные условия проведения испытаний методом СТА для оценки термостойкости огнезащитных составов

интумесцентного типа для условий углеводородного горения. Для практического использования методики конкретизированы параметры образцов для испытаний методом СТА, а также предложены критерии оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для условий углеводородного горения: зольный остаток при температуре 1100 °С ($ЗО^{1100}$), температура максимума горения пенококса в интервале температур 700-1100 °С ($T_{дтг}(700-1100\text{ °С})$) и изменение удельной теплоемкости в период «работы» пенококса в интервале температур 600-900 °С ($\Delta c_p(600-900\text{ °С})$).

Разработана классификация термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа в зависимости от значений критериев оценки термостойкости для условий углеводородного горения: от первой (самой высокой) до пятой (самой низкой) степени.

Разработана методика оценки термостойкости интумесцентных огнезащитных составов, позволяющая прогнозировать время огнезащитной эффективности

Предлагаемая методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для условий углеводородного горения может быть использована для оперативной диагностики огнезащитной эффективности огнезащитных покрытий вспучивающегося типа, а также в целях оценки термостойкости разрабатываемых огнезащитных композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен сравнительный анализ термоокислительной деструкции огнезащитных материалов интумесцентного типа разной химической природы методом термического анализа в интервале температур, характерном для углеводородного горения. Определены термоаналитические параметры, характеризующие закономерности термоокислительной деструкции огнезащитных составов интумесцентного типа различной химической природы. Установлено, что наиболее эффективными огнезащитными составами интумесцентного типа, характеризующиеся большей термостойкостью, являются композиции на основе силиконового связующего и на основе эпоксидных смол.

2. Проведено исследование огнезащитных свойств огнезащитных составов интумесцентного типа методом оценки огнезащитной эффективности в условиях углеводородного температурного режима. Доказана связь термостойкости и огнезащитной эффективности терморасширяющихся огнезащитных составов в условиях углеводородного температурного режима: огнезащитные составы, характеризующиеся большей термостойкостью, с позиции методов СТА, показали и большую огнезащитную эффективность при огневых испытаниях в условиях углеводородного температурного режима.

3. Определены и с помощью статистических методов обоснованы критерии оценки термостойкости огнезащитных терморасширяющихся составов для углеводородного температурного режима методом СТА. В качестве критериев термостойкости предлагается рассматривать:

- зольный остаток при температуре 1100 °С ($ЗО^{1100}$);
- температуру максимума ДТГ-пика ($T_{ДТГ}$) в интервале температур 700-1100 °С ($T_{ДТГ}$);
- изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С (Δc_p);

4. Разработана «Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли», которая может быть

использована для прогноза огнезащитной эффективности исследуемых огнезащитных материалов, а также при разработке новых огнезащитных составов.

5. Дальнейшие исследования по данной тематике целесообразно продолжить в направлении развития научно-методического аппарата для оценки термостойкости огнезащитных кабельных покрытий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОЗС	Огнезащитный состав
ТА	Термический анализ
СТА	Синхронный термический анализ
ТГ	Термогравиметрический метод
ДТГ	Дифференциально-термогравиметрический метод
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
МНК	Метод наименьших квадратов
r_{xy}	Коэффициент корреляции Пирсона
F	F-критерий Фишера
Δm_{200}	Потеря массы при 200 °С, %
Δm_{400}	Потеря массы при 400 °С, %
Δm_{600}	Потеря массы при 600 °С, %
Δm_{800}	Потеря массы при 800 °С, %
Δm_{1000}	Потеря массы при 1000 °С, %
$ЗО^{1100}$	Зольный остаток при температуре 1100 °С, %
$T_{ДТГ1}$	Максимальная температура потери массы ДТГ пика в интервале температур 200-300 °С
$v_{ДТГ1}$	Скорость потери массы ДТГ пика в интервале температур 200-300 °С
$T_{ДТГ2}$	Максимальная температура потери массы ДТГ пика в интервале температур 300-400 °С
$v_{ДТГ2}$	Скорость потери массы ДТГ пика в интервале температур 300-400 °С
$T_{ДТГ3}$	Максимальная температура потери массы ДТГ пика в интервале температур 700-1100 °С
$v_{ДТГ3}$	Скорость потери массы ДТГ пика в интервале температур 700-1100 °С
$T_{ДСК}$	Максимальная температура экзотермического пика при

	температуре выше 800 °C
m/z	Массовое число (масса иона)
а.е.м.	Атомных единиц массы (единицы измерения массовых чисел)
ΣQ	Суммарный тепловой эффект
$\Sigma Q_{\text{экзо}}$	Суммарный экзотермический эффект
$\Sigma Q_{\text{эндо}}$	Суммарный эндотермический эффект
Δc_p	Изменение удельной изобарной теплоёмкости в интервале (600-900 °C)
q	Скорость тепловыделения в интервале температур 400-600 °C
$\tau_{\text{кр}}$	Время достижения критической температуры (500 °C) стальной конструкцией (в минутах)
$\tau_{\text{эксп}}$	Экспериментально полученное время достижения критической температуры (500 °C) стальной конструкцией (в минутах)
$\tau_{\text{расч}}$	Расчетное время достижения критической температуры (500 °C) стальной конструкцией (в минутах)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгих, А.В. Нефтегазовый комплекс России: современное состояние и проблемы / А.В. Долгих // Научный альманах. Экономические науки. – 2016. – № 3-1 (17). – С. 93-96.
2. Кондратьев, С.А. Технология экспертного анализа обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазового комплекса / С.А. Кондратьев, Н.В. Петрова, А.В. Попов // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2014. – № 1(5). – С. 269-273.
3. Баженов, С.В. Определение срока службы огнезащитных покрытий по результатам натурных и ускоренных климатических испытаний / С.В. Баженов, Ю.В. Наумов // Пожаровзрывобезопасность. 2005. – № 6. – С. 59-67.
4. Еремина, Т.Ю. Модель оценки огнезащитной эффективности вспучивающихся водосодержащих составов / Т. Ю. Еремина, Н.М. Бессонов // Пожаровзрывобезопасность. – 2000. – № 3. – С. 17-20.
5. Еремина, Т.Ю. К вопросу оценки коэффициента эффективной теплопроводности вспученных составов / Т.Ю. Еремина, Н.М. Бессонов, П.В. Дьяченко // Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – № 5. – С. 13-18.
6. Еремина, Т.Ю. Нормирование качества огнезащитных вспучивающихся красок / Т.Ю. Еремина, Ю.Н. Дмитриева, М.В. Крашенинникова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 11. – С. 8-11.
7. Зыбина, О.А. Проблемы адгезии огнезащитных вспучивающихся тонкослойных покрытий по металлу / О.А. Зыбина и др. // Химическая промышленность. – 2003. – № 9. – 38-39 с.
8. Зыбина, О.В. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов. дисс. д-ра тех. наук: 05.17.06 / Зыбина Ольга Александровна. – Санкт-Петербург, 2015. – 260 с.
9. Крашенинникова, М. В. Огнезащитные вспучивающиеся материалы на основе органорастворимых пленкообразователей / М.В. Крашенинникова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 12. – С. 14-19.

10. Крашенинникова, М. В. Тенденции и перспективы разработки композиций вспучивающихся огнезащитных покрытий для повышения пределов огнестойкости строительных конструкций / М.В. Крашенинникова // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – № 2. – С. 36-39.

11. Пехотиков, А. В. Расчет огнестойкости конструкций из стали с повышенными показателями огнестойкости для объектов нефтегазовой промышленности / А.В. Пехотиков, В.И. Голованов, В.В. Павлов // Территория «Нефтегаз». – 2007. – № 4. – С. 72-77.

12. Завьялов, Д. Е. Сравнительное изучение поведения фосфатов аммония в огнезащитных вспучивающихся композициях / Д.Е. Завьялов, О.А. Зыбина, В.В. Митрофанов, С.С. Мнацаканов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 1. – С. 157-159.

13. Завьялов, Д. Е. Возможность применения интеркалированного графита в огнезащитных интумесцентных композициях / Д.Е. Завьялов, О.А. Зыбина, С.С. Мнацаканов // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2012» – М.: Издательство МИТХТ, 2012. – 418 с.

14. Молчанов, В.П. Основные принципы обеспечения пожарной безопасности объектов добычи нефти и газа / В.П. Молчанов // Пожарная безопасность. – 2004. – № 1. – С. 29-32.

15. Ямщикова, С.А. Огнезащита металлических конструкций модифицированными вспучивающимися покрытиями / С.А. Ямщикова, В.В. Кравцов // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. – 2009. – №3. – С. 41-43.

16. Ямщикова, С.А. Повышение долговечности интумесцентных покрытий при эксплуатации конструкций в промышленной атмосфере / С.А. Ямщикова, В.В. Кравцов // Коррозия «Территории "Нефтегаз"». – 2009. – №2(13). – С. 14-17.

17. ГОСТ Р ИСО 3183-2009 Трубы стальные для трубопроводов нефтяной и газовой промышленности. Общие технические условия. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 12.10.2017).

18. ГОСТ Р 56001-2014 Арматура трубопроводная для объектов газовой промышленности. Общие технические условия. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 12.10.2017).

19. ГОСТ Р 52079-2003 Трубы стальные сварные для магистральных газопроводов, нефтепроводов и нефтепродуктопроводов. Технические условия. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 12.10.2017).

20. ГОСТ Р 52568-2006 Трубы стальные с защитными наружными покрытиями для магистральных газонефтепроводов. Технические условия. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 12.10.2017).

21. Мокроусов, С.Н. Пирамида нормативной базы: Предложения по совершенствованию регулирования безопасности нефтегазового комплекса / С.Н. Мокроусов // Технадзор. – 2010. – № 9. – С. 12-14.

22. ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Часть 2. Альтернативные и дополнительные методы. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 08.11.2017).

23. EN 1363-2:1999. Fire resistance tests - Part 2: Alternative and additional procedures. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 08.11.2017).

24. ГОСТ Р 53293-2009 Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 08.11.2017).

25. ГОСТ Р 12.3.047-2012 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 08.11.2017).

26. Оценка качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах: руководство. – М.: ВНИИПО, 2010. – 14 с.

27. Оценка допустимого срока эксплуатации тонкослойных огнезащитных покрытий в различных климатических условиях: методика. – М.: ВНИИПО, 2015. – 38 с.

28. Оценка огнезащитных свойств покрытий в зависимости от сроков их эксплуатации: методика. – М.: ВНИИПО, 2015. – 31 с.

29. ГОСТ 30247.0-94 (ИСО 834-75) Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 10.11.2017).

30. ГОСТ 30247.1-94 Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Несущие и ограждающие конструкции. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 10.11.2017).

31. ГОСТ 30247.2-97 Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Двери и ворота. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 10.11.2017).

32. Ненахов, С.А. Проблемы оценки ресурса работоспособности огнезащитных вспенивающихся покрытий / С.А. Ненахов, В.П. Пименова, А.Л. Пименов // Пожаровзрывобезопасность. – 2009. – Т. 18. – № 8. – С. 46-49.

33. DIN EN 1363-1:2012. Fire resistance tests - Part 1: General Requirements.

34. EN 1364-1:1999. Fire resistance tests for non-loadbearing elements – Part 1: Walls.

35. EN 1365-1. Fire resistance tests for loadbearing elements - Part 1: Walls.

36. DIN EN ISO 13943:2008. Fire safety – Vocabulary.

37. Tramm H., Clar C., Kuhnel P., Schuff W. US Pat. 2106938 assigned to Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Feb. 1938.

38. Olsen J.W., Bechle C.W. US Pat. 2442706 assigned to Anaconda Wire and Cable, June 1948.

39. Vandersall, H.L. Intumescent Coating Systems. Their Development and Chemistry/ H L. Vandersall // J. Fire and Flamm. – 1971. – № 2. – С. 97-140.

40. Огнезащитная полимерная композиция: а. с. 452224 СССР, МПК C09 D 5/18. С.И. Таубкин, М.Н. Колганова, Ф.А. Левитес. № 1850166; заявл. 27.11.1972; опубл. 25.07.1976.

41. ГОСТ 25131-82. Покрытие по стали вспучивающееся огнезащитное ВПМ-2. Технические требования. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 5 с.

42. Огнезащитная смесь: а.с. 610851 СССР, МПК5 C09 K3/28, C04 B43/00. П.П. Геденов, Е.В. Лаптев, Н.П. Савкин, В.В. Жутаев, Ю.А. Картель, Г.Д. Окунева. № 2380594; заявл. 05.07.1976; опубл. 15.06.1978.

43. Огнезащитная сырьевая смесь: а.с. 715607 СССР, МПК5 C09K3/28, C04B43/10 . П.П. Геденов, А.М. Савельев, В.Ф. Остапец, А.С. Черный, Ю.И. Рожков, В.А. Ескин. № 2608387; заявл. 19.04.1978; опубл. 15.02.1980.

44. Огнезащитный вспучивающийся состав: пат. 2028348 Российская Федерация, МПК C09D 161/30, C09D 161/24, C09D 5/18, C09D 161/30, C09D 161/10. Р.Г. Амбарцумян Р.Г., С.Д. Кутько. № 92000900/05; заявл. 15.10.1992; опубл. 09.02.1995.

45. Огнезащитный состав: а. с. 372886 СССР, МПК В 27 K3/52, C09 K3/28. С.И. Таубкин, М.Н. Колганова, Ф.А. Левитес. № 1670522; заявл. 07.07.1971; опубл. 18.01.1979.

46. Композиция для огнезащитного покрытия: а.с. 722928 СССР, МПК5 C09K3/28, C04B19/04. П.П. Геденов, В.Ф. Остапец, И.И. Осташев, С.И. Бесидский. № 2585286; заявл. 01.03.1978; опубл. 25.03.1980.

47. Огнезащитный вспучивающийся состав: а. с. 1712380 СССР, МПК C09 D 161/24, 5/18. А.Ф. Левченко, Р.Г. Амбарцумян, С.Д. Кутько, В.Ф. Каминский, Ф.А. Левитес, А.Л. Лейвиман, В.П. Салюк. № 4767360; заявл. 08.12.1989; опубл. 15.02.1992.

48. Огнезащитный вспучивающийся состав: а.с. 286198 СССР, МПК5 C09 D 5/18. С.И. Таубкин, М.Н. Колганова, Ф.А. Левитес, Н.М. Московская. № 1327105/29-33; заявл. 29.04.1969; опубл. 14.01.1979.

49. Состав для теплозащитного покрытия: пат. 213899 Российская Федерация, МПК C09D 123/34, C09D 5/18, C09D 123/34, C09D 127/06. А.Н.

Левичев, С.В. Костиков, Я.Л. Ускач. № 97106114/04; заявл. 16.04.1997; опубл. 20.06.1999.

50. Огнезащитная вспенивающаяся композиция для покрытий: пат. 2185409 Российская Федерация, МПК C09D 161/24, C09D 161/32, C09D 5/18. В.П.Пименова. № 2000120289/04; заявл. 02.08.2000; опубл. 20.07.2002.

51. Огнезащитная полимерная композиция: а. с. 452224 СССР, МПК C09 D 5/18. С.И. Таубкин, М.Н. Колганова, Ф.А. Левитес. № 1850166; заявл. 27.11.1972; опубл. 25.07.1976.

52. Patent № 20110136937 USA. Intumescent material for fire protection / M. Wierzbicki, J.Fernando, K. Packard, K. Miller – Pub. 09.06.2011.

53. Огнезащитный вспучивающийся состав: а.с. 542756 СССР, МПК C09 D 5/18. С.К. Касамбеков, С.И. Таубкин, М.Н. Колганова и Ф.А. Левитес. № 2086795/26; заявл. 24.12.1974; опубл. 15.01.1977.

54. Многослойное огнезащитное вспучивающееся покрытие: пат. 94011771 Российская Федерация, МПК C09D 1/02, C04B 28/26, C04B 22/06, C04B 14/06. И.Б. Долгов, В.Ф. Житков, А.С. Зенков, В.И. Попов, Е.А. Решетников, А.Я. Сваровский, А.Н. Чижов. № 94011771/04; заявл. 31.01.1994; опубл. 10.09.1995.

55. Огнезащитный состав для бетона, металла и дерева «Файрекс»: пат. 2140400 Российская Федерация, МПК C04B 111/28, C09D 5/18, C09K 21/02. Ю.В. Кривцов, И.Р. Ладыгина. № 98122889/03; заявл. 23.12.1998; опубл. 27.10.1999.

56. Огнезащитная вспучивающаяся эмаль: пат. 2177973 Российская Федерация, МПК C09D 127/24, C09D 183/04, C09D 5/18, C09D 127/24, C09D 167/08, C09D 163/00. А.Г. Жученко, Н.Г. Жученко, О.Н. Жученко. № 99114574/04; заявл. 13.07.1999; опубл. 10.01.2002.

57. Огнезащитная вспучивающаяся краска: пат. 2174527 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 131/04, C09D 133/00. Потапова Е.В. № 2001106493/04; заявл. 13.03.2001; опубл. 10.10.2001.

58. Огнезащитная полимерная композиция для покрытий: пат. 2176258 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 163/02, C09K 21/14. С.Г. Шуклин,

А.П. Кузнецов, В.И. Кодолов, В.А. Крутиков, Г.И. Яковлев. № 2000110221/04; заявл. 20.04.2000; опубл. 27.11.2001.

59. Огнезащитная вспенивающаяся композиция для покрытия металлических конструкций: пат. 2199564 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 163/02, C09K 21/14. К.М. Гибов, В.Р. Малинин, А.С. Крутолапов. № 2001125902/04; заявл. 14.09.2001; опубл. 27.02.2003.

60. Огнезащитная вспучивающаяся краска: пат. 2224775 Российская Федерация, МПК C09D 5/18. С.С. Захваткин, В.Н. Фасюра, Е.Ю. Владиславлева. № 2003110927/04; заявл. 17.04.2003; опубл. 27.02.2004.

61. Огнезащитный вспучивающийся состав: пат. 2317274 Российская Федерация, МПК C04B 28/26, C04B 18/00, C04B 14/40. И.С. Суровцев, Т.Д. Никулина. № 2005133522/03; заявл. 31.10.2005; опубл. 10.05.2007.

62. Состав краски огнезащитной водо-дисперсионной: пат. 2313547 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 133/00. Ю.Н. Дмитриева, Т.Ю. Еремина. № 2006132784/04; заявл. 12.09.2006; опубл. 27.12.2007.

63. Огнезащитная атмосферостойкая вспучивающаяся краска: пат. 2313548 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 133/00. М.В. Крашенинникова, Т.Ю. Еремина. № 2006132785/04; заявл. 12.09.2006; опубл. 27.12.2007.

64. Состав для получения огнезащитного покрытия: пат. 2387693 Российская Федерация, МПК C09K 21/14, C09D 5/18, C09D 163/00, C09D 163/02, C08K 3/04, E04B 1/94. И.А. Годунов, Н.Г. Кузнецов, В.Н. Овчинников, В.В. Авдеев. № 2008132986/04; заявл. 13.08.2008; опубл. 27.04.2010.

65. Огнезащитный состав для покрытия: пат. 2427600 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 133/00. Т.Б. Новоселова, Т.А. Бибакова. № 2009146781/05; заявл. 16.12.2009; опубл. 27.08.2011.

66. Способ получения огнезащитной вспучивающейся композиции: пат. 2467041 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 127/24, C09D 131/04, C09D 133/10. С.П. Андреев, Н.С. Чернова, О.А. Зыбина, Е.Н. Костовская, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов, А.В. Карпов, Н.А. Куркин. № 2010135446/05; заявл. 24.08.2010; опубл. 20.11.2012.

67. Огнезащитная вспучивающаяся композиция: пат. 2558602 Российская Федерация, МПК C09D 163/00. В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, А.Г. Степанова. № 2014129355/05; заявл. 16.07.2014; опубл. 10.08.2015.

68. Огнезащитная композиция: пат. 2529548 Российская Федерация, МПК C09K 21/00. И. А. Шубенин. № 2013102973/05; заявл. 24.01.2013; опубл. 27.07.2014.

69. Огнезащитная полимерная композиция: пат. 2612720 Российская Федерация, МПК C09K 21/14, C09D 5/18. А.А. Константинов, Е.В. Москалев. № 2015157448; заявл. 31.12.2015; опубл. 13.03.2017.

70. Intumescent flame-retardant coating compositions: pat. 4009137 USA. МПК C09D 5/18. Franz-Josef Dany, Joachim Wortmann, Joachim Kandler. № 05527446; app. 26.11.1974; pub. 22.02.1977.

71. Inorganic intumescent fire protective coatings: pat. 4888057 USA. МПК C09D 5/18. Dat T. Nguyen, Dwight E. Veinot, James Foster. № 07213116; app. 29.06.1988; pub. 19.12.1989.

72. Composition for an intumescent fire protection coating, fire protection coating, its use and manufacturing process for an intumescent fire protection coating: pat. 20140005298 USA. МПК C09D 5/18. Volker Thewes, Rudolf Hensel. № 13695521; app. 17.03.2011; pub. 02.01.2014.

73. Fireproofing paint composition: pat. 1497118 GB. МПК C09K 21/14, C08K 3/04, C08L 61/06, C09D 5/18, C09D 115/02, C09D 161/06, C09K 21/02. Cheme Linz AG. № 1227175; app. 24.03.1975; pub. 05.01.1978.

74. Intumescent coating materials: pat. 1592946 GB. МПК C08J 9/04, C08G 63/52, C08G 63/682, C08J 9/10, C08K 5/00, C09D 5/18, C09K 21/10, C09K 21/12. British Industrial Plastics Ltd. № 4956776; app. 27.11.1976; pub. 15.07.1981.

75. Intumescent coating compositions: pat. 2121056 GB. МПК C08J 9/32, C09D 5/18, C09D 163/00. Brain George Huckstepp, Christopher Lloyd-Lucas. № 8310699; app. 20.04.1983; pub. 25.05.1983.

76. Intumescent fire protection coatings: pat. 2274459 GB. МПК C09D 5/18. Michael D Swan, Mark R Buckingham. № 9301271; app. 22.01.1993; pub. 17.03.1993.

77. Intumescent coating compositions: pat. WO/2005/000975 GB. МПК C09D 5/18. John Darryl Green, William Allen. № PCT/GB2004/002716; app. 24.06.2004; pub. 06.01.2005.

78. Intumescent coating and use thereof: pat. WO/2006/096112 GB. МПК C09D 5/18. Adrian Harden, Per-Erik Velin. № PCT/SE2006/000266; app. 01.03.2006; pub. 14.09.2006.

79. Water Based Intumescent Coating Formulation Especially Suitable For Structural Steel Components In Civil Engineering: pat. 20100209645 GB. МПК B32B 1/00, B32B 1/08, C09D 5/00, C09K 21/00, C09K 21/02. Christopher Breen, Simon Thompson. № 12596119; app. 16.04.2008; pub. 19.08.2010.

80. Intumescent flame-retardant coating: pat. 104403491 China. МПК C09D 161/24, C09D 129/04, C09D 5/18. Xuefen Sheng. № 01410741194.0; app. 09.12.2014; pub. 11.03.2015.

81. Ultra-thin intumescent fire retardant coating steel: pat. 106147435 China. МПК C09D 133/00, C09D 175/04, C09D 167/08, C09D 7/12, C09D 5/18. Liang Wei. № 102014000655394; app. 17.11.2014; pub. 23.11.2016.

82. Preparation method of intumescent fire-retardant paint: pat. 106147412 China. МПК C09D 123/08, C09D 5/18, C09D 7/12. Chen Donglong. № 102015000157125; app. 05.04.2015; pub. 23.11.2016.

83. Intumescent fire-resistant coating for steel structures and method of preparation: pat. 106065231 China. МПК C09D 125/14, C09D 133/04, C09D 7/12, C09D 5/18. Liang Wei. 201410654123; app. 17.11.2014; pub. 02.11.2016.

84. Павлович, А.В. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия / А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский, С.Л. Кильчицкая // Лакокрасочная промышленность. – 2012. – № 5. – С. 22-27.

85. Огнезащитная композиция холодного отверждения для покрытий и способ ее получения: пат. 2492201 Российская Федерация. МПК C09D 5/18, C09K 21/00, C09K 21/14, C08L 83/04, C08K 5/49. К.А. Петерсон, А.А. Арефьев. № 2012116216/05; заявл. 23.04.2012; опубл. 10.09.2013.

86. Халтуринский, Н.А. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий / Н.А. Халтуринский, В.Г. Крупкин // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20. – № 10. – С. 33-36.

87. Машляковский, Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, Ю.В. Репкин. – М.: Химия, 1989. – 184 с.

88. Фрим, А. Тонкопленочные вспучивающиеся огнезащитные покрытия для конструкционного металла / А. Фрим, Р. Жуков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – №10. – С. 43-49.

89. Антонов, А.В. Горение коксообразующих полимерных систем / А.В. Антонов, И.С. Решетников, Н.А. Халтуринский // Успехи химии. – т. 68 (7). – 1999. – 668 с.

90. Horrocks, A.R. Fire Retardant Materials / A.R. Horrocks, D. Price. – Woodhead Publishing, 2001. – 448 p.

91. Ненахов, С.А. Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П. Пименова, Л.И. Натейкина // Пожаровзрывобезопасность. – 2009. – Т. 18. – № 7. – С. 51–58.

92. Ненахов, С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. Литературный обзор / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – №8. – С. 11-58.

93. Chou, C.S., Lin, S.H., Wang, C.I. Preparation and characterisation of the intumescent fire retardant coating with a new flame retardant / C.S. Chou, S.H. Lin, C.I.Wang // Advanced Powder Technology – 2009/ – № 20. – P. 169-176.

94. Camino, G. Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part II: Mechanism of Action in Polypropylene-Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures / G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli // Polym. Degrad. & Stab. – 1984. – Vol. 7. – P. 25-31.

95. Pagella, C. Differential scanning calorimetry of intumescent coatings / C. Pagella, F. Raffaghello, D. M. De Faveri // Polymers Paint Colour Journal. – 1998. – Vol. 188. – № 4402. – P. 16-18.

96. Бабкин, О.Э. Механизм формирования пенококса при термолизе интумесцентных огнезащитных покрытий / О.Э. Бабкин, О.В. Зыбина, С.С. Мнацаканов, Л.Т. Танклевский // Огнепортал [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ogneportal.ru/articles/coatings/2737>.

97. Цвиркун, С.В. Идентификация теплофизических характеристик огнезащитных материалов по экспериментальным данным огневых испытаний / С.В. Цвиркун, П.Г. Круковский // Промышленная теплотехника – 2004. – Т.26. – № 6. – С. 89-93.

98. Асеева, З.М. Горение полимерных материалов / З.М. Асеева, Г.Е. Заиков – М.: Наука, 1981. – 241 с.

99. Волков, Д.П. Исследование теплопроводности полимерных композиционных материалов / Д.П. Волков, Л.А. Кулиева, М.В. Успенская, А.В. Токарев // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2009. – Т.52. – №1. – С. 75-77.

100. Михайлин, Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.

101. Магарил, Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов / Р.З. Магарил. – М: Химия, 1970. – 224 с.

102. Дробыш, А.С. Результаты исследований горючести и теплостойкости композитных материалов / А.С. Дробыш, В.А. Кудряшов // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. – 2014. – № 1. – С. 193-195.

103. ГОСТ Р 53295-2009 Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 05.02.2018)

104. Шаталин, С.С. Особенности термолиза поливинилового спирта в огнезащитных композициях: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06 / Шаталин Сергей Сергеевич. – Санкт-Петербург, 2015. – 87 с.

105. Мироньев, А.В. Исследование пожарной опасности строительных материалов с помощью методов термического анализа / автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.26.03 / Мироньев Алексей Владимирович. – Санкт-Петербург, 2007. – 22 с.

106. Головина, Е.В. Компонентный состав вспучивающихся средств огнезащиты для металлических конструкций / Е.В. Головина, О.В. Беззапонная // Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций: материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием 20-21 апреля 2017 г. – 2017. – С. 9-11.

107. Ненахов, С.А. Влияние концентрации газообразующего агента на закономерности развития пенококса огнезащитных составов / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. – № 3. – С. 14-26.

108. Павлова, С.С. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С.С. Павлова, И.В. Журавлева, Ю.И. Толчинский. М.: Химия, 1983. – 120 с.

109. Термические методы анализа: учебное пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. СПб.: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. – 40 с.

110. Наймушин, Е.В. Исследование гипса методом синхронного термического анализа для оценки температурного режима нагрева / Е.В. Наймушин, Ф.А. Дементьев, Д.Ю. Минкин // Технологии техносферной безопасности (электронное издание). – 2013. – № 6(52). – с. 1-6.

111. NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.

112. Беззапонная, О.В. Исследование термической стабильности гипса методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии / О.В. Беззапонная, А.Ю. Акулов, М.Ю. Порхачёв, Е.В. Головина, М.А. Красильникова, В.П. Дан // Техносферная безопасность. – 2016. – № 2(11). С. 22-27

113. Groenewoud, W.M. Characterisation of Polymers by Thermal Analysis. Amsterdam-Boston – London – New York – Oxford – Paris – San Diego – San Francisco –Singapore – Sydney – Tokyo: Elsevier Science, 2001. – 396 p.

114. Debbabi, H. Gas chromatography combined with mass spectrometry and flame ionization detection for identifying the organic volatiles from *Stachys arvensis*, *S. marrubiifolia* and *S. ocymastrum* / H. Debbabi, R. Mokni, I. Jlassi, D. Falconieri, A. Piras, M. Mastouri, S. Porcedda, S. Hammami // International Journal of Mass Spectrometry. – 2018. – Volume 432. – Pp. 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.07.007>

115. Темукуева, Ж.Х. Корреляционно-регрессионный анализ как индикатор отбора показателей при проведении факторного экономического анализа / Ж.Х. Темукуева // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – С. 67-69.

116. Фёрстер, Э. Методы корреляционного и регрессионного анализа / Э. Фёрстер, Б. Рёнц. М.: Финансы и статистика, 1983. – 304 с.

117. Кобзарь, А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников / А.И. Кобзарь. М.: Физматлит, 2006. – 816 с.

118. Поттосина, С.А. Экономико-математические модели и методы / С.А. Поттосина, В.А. Журавлев. Мн.: БГУИР, 2003. — 94 с.

119. Гарустович, И.В. Особенности применения огнезащитных вспучивающихся покрытий для объектов промышленного назначения [электронный ресурс] / И.В. Гарустович, О.Н. Шишилов и др. – Режим доступа: <http://www.o3-e.ru/innovations/>

120. Ломакин, С.М. Новый метод снижения горючести полимерных материалов / С.М. Ломакин, Г.Е. Заиков. // Текстильная химия. – 1995. – № 2. – С. 20-33.

121. Цой, А.А. Испытание огнезащитных материалов в условиях углеводородного температурного режима // А.А. Цой, Ф.В. Демехин // Научно-аналитический журнал Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. – 2015. – № 4. – С. 20-24.

122. СТ СЭВ 383-87. Пожарная безопасность в строительстве. Термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 4 с.

123. ГОСТ 9.715-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 21.02.2018).

124. ГОСТ 9980.2-86 Материалы лакокрасочные. Отбор проб для испытаний. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 21.02.2018).

125. ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87) Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 21.02.2018).

126. Гравит, М.В. Вектор стандартизации методов испытаний средств огнезащиты [Электронный ресурс] / М.В. Гравит // Огнепортал. – 2015. – Режим доступа: <http://www.ogneportal.ru/articles/3209>.

127. Дудеров, Н.Г. Применение термического анализа для определения температурных показателей воспламенения твердых материалов. Проблемы предотвращения и тушения пожаров на объектах народного хозяйства / Н.Г. Дудеров, Ю.К. Нагановский, А.Я. Корольченко и др. // Материалы 11-й научно-практической конференции. – Москва. – 1992.

128. Дудеров, Н.Г. Оценка эффективности антипиренов по данным комплексного термического анализа. Современные методы определения пожаровзрывоопасности веществ и материалов / Н.Г. Дудеров, А.Я. Корольченко, Ю.К. Нагановский и др. // Сб. науч. трудов. – М.: ВНИИПО, 1991.

129. Нагановский, Ю.К. Совершенствование методов идентификации и контроля пожароопасных свойств строительных материалов и средств огнезащиты: дисс. ... канд. тех. наук: 05.26.03 / Юрий Кузьмич Нагановский. – М., 2007. – 217 с.

130. Митрофанова, С.Е. Термостойкость лакокрасочных покрытий на основе полимеров и способы ее увеличения / С.Е. Митрофанова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 23. – С. 180-181.

131. Идентификация твердых веществ, материалов и средств огнезащиты при испытаниях на пожарную опасность: инструкция. – М.: ВНИИПО, 2004. – 33 с.

132. ГОСТ 12423-2013 (ISO 291:2008) Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб). Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 21.02.2018).

133. Беззапонная, О.В. Особенности проведения испытаний огнезащитных материалов интумесцентного типа методом термического анализа в условиях углеводородного пожара / О.В. Беззапонная, Е.В. Головина, Т.Х. Мансуров // Техносферная безопасность. – 2017. – № 3 (16). – С. 57-62.

134. Беззапонная, О.В. Применение метода термического анализа для комплексного исследования и совершенствования вспучивающихся огнезащитных составов/ О.В. Беззапонная, Е.В. Головина, Т.Х. Мансуров, А.Ю. Акулов // Техносферная безопасность. – 2017. – № 2 (15). – С. 3-7.

135. Беззапонная, О.В., Головина, Е.В. Оценка влияния минеральных наполнителей на термостойкость и горючесть огнезащитного состава интумесцентного типа на силиконовой основе/ О.В. Беззапонная, Е.В. Головина // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 1. – С. 104-109.

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника института
по научной работе,

полковник внутренней службы к.п.н., доцент

М.Ю. Порхачёв

« 23 » октября 2018 г.

**Акт о внедрении результатов
кандидатской диссертационной работы
Головиной Екатерины Валерьевны**

Комиссия в составе:

председатель: начальник кафедры пожарной безопасности технологических процессов, к.т.н., доцент Сатюков Р.С.

члены комиссии: доцент кафедры, к.т.н., доцент Штеба Т.В.,
доцент кафедры, к.т.н., доцент Кокорин В.В.

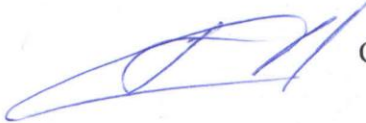
составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Головиной Екатерины Валерьевны «Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли»:

- установленные экспериментальные зависимости термоаналитических характеристик, полученных методом термического анализа, и огнезащитной эффективности для температурных условий углеводородного горения;
- разработанные критерии оценки термостойкости огнезащитных покрытий интумесцентного типа методом синхронного термического анализа;
- разработанная методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли,

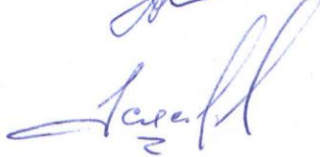
представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук, использованы в учебном процессе на кафедре пожарной безопасности технологических процессов при разработке лекций по дисциплине «Обеспечение пожарной и промышленной безопасности» по направлениям подготовки 20.07.01 Техносферная безопасность и 20.06.01 Техносферная безопасность (профиль подготовки «Пожарная и промышленная безопасность»), а именно при изучении темы 2.4 «Комплексный подход к вопросам обеспечения пожарной и промышленной безопасности на объектах нефтегазовой отрасли».

Использование указанных результатов позволяет: оценить термостойкость анализируемых огнезащитных покрытий и прогнозировать огнезащитную эффективность средств огнезащиты в условиях углеводородного пожара.

Председатель комиссии

начальник кафедры пожарной безопасности
технологических процессов, к.т.н., доцент Сатюков Р.С.

Члены комиссии:

доцент кафедры пожарной безопасности
технологических процессов, к.т.н., доцент Штеба Т.В.доцент кафедры пожарной безопасности
технологических процессов, к.т.н., доцент Кокорин В.В.



**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ХОЛДИНГ «ВМП»**

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 105, +7 (343) 247-92-41, 357-30-97
office@fmp.ru, vmp-holding.ru. Почтовый адрес: 620016, Екатеринбург, а/я 115



УТВЕРЖДАЮ

Вице-президент по

научно-инновационной работе

«ЗАО НПХ ВМП», д.х.н., профессор

Кожевников Д.Н. Кожевников Д.Н.

« 6 » 2018 г.

АКТ

**о внедрении результатов диссертационного исследования
Головиной Екатерины Валерьевны**

Комиссия в составе:

Председатель – Кожевников Д.Н.

Члены комиссии:

Начальник лаборатории огнезащитных материалов

Арефьев И.Г.

Инженер-исследователь лаборатории огнезащитных материалов

Камалов И.А.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Головиной Екатерины Валерьевны «Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли», а именно:

- критерии оценки термостойкости огнезащитных покрытий;
- методика анализа огнезащитных покрытий методом термического анализа для температурных условий углеводородного горения;
- методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли

использованы при оценке термостойкости огнезащитных композиций, разрабатываемых научно-производственным холдингом «ЗАО НПХ ВМП» и прогнозирования их огнезащитной эффективности.

Члены комиссии:

Начальник лаборатории огнезащитных материалов

Арефьев И.Г. Арефьев И.Г.

Инженер-исследователь лаборатории
огнезащитных материалов

Камалов И.А. Камалов И.А.