

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

*На правах рукописи*

---

*Подпись аспиранта*

---

Устинов Андрей Александрович

*ФИО аспиранта*

---

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОКСООБРАЗУЮЩИХ  
ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

---

*наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)*

---

20.06.01 Техносферная безопасность

---

*отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)*

---

20.06.01\_02 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

---

*наименование направленности (шифр и наименование направления)*

Академическая степень

**Исследователь. Преподаватель-исследователь**

## НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель: д. т. н., доцент, профессор базовой кафедры  
«Пожарная безопасность» ВШТБ ИСИ  
Зыбина Ольга Александровна

---

*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью*

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнен в Высшей школе техносферной безопасности  
Инженерно-строительного Института федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский  
политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: д. т. н., доцент, профессор базовой кафедры  
«Пожарная безопасность» ВШТБ ИСИ  
Зыбина Ольга Александровна

---

*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью*

Рецензент: к.т.н., доцент, полковник внутренней службы,  
начальник НИИПИиИТвОБЖ СПбУ ГПС МЧС  
Мельник Антон Анатольевич

---

*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт–  
Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте  
Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Согласно Государственному докладу МЧС России «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» (далее – Доклад) за 2021-й г. на территории Российской Федерации зарегистрировано 390 859 пожаров, на которых погибло 8 473 чел. и получили травмы 8 403 чел., прямой материальный ущерб причинен в размере 16 млрд 248,7 млн руб. За последние 10 лет число погибших и травмированных при пожарах людей держится в пределах 8 000 – 12 000 человек ежегодно – легко подсчитать, что за этот срок по причине пожара погибло население целого небольшого города, и еще столько же людей оказались временно или постоянно нетрудоспособными. При этом, стабильно высокую долю (34,6% в 2020-м г. и 39% в 2021-м г.) в общем количестве пожаров за год составляют пожары в зданиях и сооружениях, и доля людей, погибших в таких пожарах, составила, например, в 2020-м г. беспрецедентные 95% (по отношению к другим объектам возникновения пожаров). Таким образом, проблема обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений, несомненно, является актуальной; при этом, что немаловажно, куда больше внимания должно уделяться превентивным мероприятиям по повышению огнестойкости строительных конструкций, что будет, в комплексе с другими мероприятиями, способствовать минимизации воздействия опасных факторов пожара на людей; в среднем, на тушение пожара требуется 13 – 15 минут – к этому моменту часть строительных конструкций может обрушиться, заблокировать пути эвакуации и/или способствовать дальнейшему распространению пожара, что приведет к увеличению итогового количества погибших и травмированных людей и объемов материального ущерба. Задача повышения эффективности мер по предупреждению чрезвычайных ситуаций техногенного характера, коими как раз и являются пожары в зданиях и сооружениях, является актуальной и закреплена п. 47, п. п. 19 Указа Президента Российской Федерации № 400 от 02.07.2021 «О Стратегии национальной безопасности Российской Федерации».

Одним из способов реализации превентивных мер пожарной безопасности является применение средств огнезащиты строительных конструкций, которые можно разделить на две группы в зависимости от физического принципа повышения огнестойкости конструкций – конструктивные и вспучивающиеся (интумесцентные, коксообразующие). Наибольший научно-практический интерес вызывают интумесцентные средства огнезащиты, которые представляют собой лакокрасочные материалы (краски, составы, наносимые слоем толщиной менее 3 мм) и различные обмазки, шпаклевки и мастики (наносимые слоем толщиной более

3 мм); принцип их действия, в общем виде, основан на химической реакции, активируемой при воздействии высокой температуры, в результате которой толщина огнезащитного покрытия многократно увеличивается, образуя на обогреваемой поверхности конструкции теплоизолирующий слой вспененного полимерного материала, защищающий конструкцию от нагревания. Тонкослойные интумесцентные покрытия пользуются высоким спросом, поскольку не утяжеляют строительные конструкции и не ухудшают их эстетический вид.

Технология интумесцентных покрытий включает в себя: изготовление, нанесение на строительные конструкции, огневые испытания с целью установления огнезащитной эффективности и диагностику состояния нанесенных на объекте покрытий в процессе их эксплуатации. При этом, на каждом из этих этапов существуют свои специфические проблемы: технология изготовления огнезащитных составов является обширной и малоизученной темой, которая может стать предметом отдельного ряда исследований и в данной работе будет рассмотрена лишь постольку, поскольку соприкасается с вопросами технологии применения данного класса материалов; методические подходы к контролю качества, а именно к оценке эксплуатационных свойств интумесцентных покрытий, не учитывают многих факторов, сопровождающих процесс термолитического синтеза теплоизолирующего (пенококсового) слоя и напрямую влияющих на эксплуатационную эффективность последнего – таким образом, результаты сертификационных испытаний интумесцентных составов зачастую являются некорректными или невозпроизводимыми; подходы к диагностике состояния огнезащитных покрытий во многом являются неактуальными и не предоставляют реальной картины изменения свойств покрытия при его эксплуатации; а также отсутствует общий подход к созданию и модификации рецептур огнезащитных составов, что негативно сказывается на качестве итогового продукта, и в свою очередь, на общем уровне защищенности населения от пожаров и их последствий. Текущая же ситуация такова, что доля контрафактной продукции (то есть, не отвечающей заявленным характеристикам или являющейся подменой известного бренда) в сегменте интумесцентных материалов крайне велика; заместитель главного инженера по развитию АО «ТИЗОЛ» Е.Б. Кузнецов, на основании данных из открытых источников, в докладе «Актуальные особенности оборота средств огнезащиты в современных условиях» в рамках конференции «Пожарная безопасность объектов капитального строительства» 21.04.2022, привел неутешительно низкое значение доли качественных огнезащитных материалов на российском рынке к апрелю 2022-го г. – 5,4%. Более тщательное регулирование всех аспектов технологии применения интумесцентных составов позволит сориентировать рынок на насыщение более качественными материалами. Таким образом, диссертационное исследование является актуальным и отвечает

потребностям практики применения огнезащитных интумесцентных композиций, а также общему направлению стратегии развития пожарной безопасности на государственном уровне.

### **Цель и задачи исследования**

Целью диссертационного исследования является совершенствование и унификация технологии применения интумесцентных огнезащитных материалов для повышения их эффективности.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. усовершенствовать огневые методы оценки огнезащитной эффективности интумесцентных покрытий для защиты стальных конструкций;
2. разработать и апробировать информативные лабораторные методы оценки и диагностики состояния интумесцентных покрытий, согласующиеся с методами огневых испытаний;
3. усовершенствовать подходы к идентификации интумесцентных покрытий, эксплуатирующихся на объектах;
4. провести апробацию результатов исследований и разработать практические рекомендации по совершенствованию технологии применения интумесцентных материалов для огнезащиты строительных конструкций.

**Научная новизна** выполненного исследования состоит в разработке положений, совокупность которых способствует решению проблем, существующих в рамках технологии применения интумесцентных материалов:

1. усовершенствован подход к проведению контрольных огневых испытаний по методу ГОСТ 53295-2009, предложено осуществлять испытание не на одном образце стальной пластины размерами 600х600 мм, а одновременно на четырех образцах размерами 300х300 мм, что повышает точность и воспроизводимость результатов;
2. разработаны и практически апробированы новые методики оценки эксплуатационных свойств интумесцентных покрытий в лабораторных условиях, в частности, методики определения огнезащитной эффективности и адгезии пенококса к металлической подложке, которые в совокупности способны характеризовать огнезащитные свойства интумесцентного материала и согласуются с результатами огневых испытаний, что позволяет направленно регулировать свойства интумесцентных композиций при их создании;
3. доказано, что существующие подходы к идентификации интумесцентных материалов методами термического анализа целесообразно дополнить методом кислородной микрокалориметрии, поскольку методы термического

анализа не регистрируют некоторые стадии термолиза интумесцентной композиции, отвечающие за разложение полимерного связующего, а также дополнительные каталитические эффекты, связанные с изменением физико-химической структуры огнезащитного материала, происходящим в результате внедрения добавок или связывания химических соединений из окружающей атмосферы.

**Теоретическая и практическая значимость** работы заключается в том, что полученные результаты будут способствовать созданию огнезащитных материалов с повышенной эффективностью как с точки зрения составления более качественных рецептур, так и с точки зрения унификации и повышения информативности методов оценки их эксплуатационных характеристик.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении связи между характеристиками интумесцентных материалов, определяемыми методами термического анализа и кислородной микрокалориметрии, и их огнезащитной эффективностью.

Практическая значимость работы заключается в:

1. разработке комплекса лабораторных методик оценки эксплуатационных характеристик интумесцентных покрытий, включающего в себя методику оценки огнезащитной эффективности на образцах стальных трубок, методику оценки огнезащитной эффективности на образцах стальных пластин малого размера, методику оценки адгезионно-когезионных характеристик пенококсового слоя способом обратного удара;
2. разработке и внедрении в производство ООО «ФНПП «Гефест» нового огнезащитного состава интумесцентного типа на основе органических растворителей «Гефест ОСМ-1 «Р» (ТУ 20.30.11-01770631050-2017) и получении сертификата соответствия на систему покрытий, включающих огнезащитный состав «Гефест ОСМ-1 «Р» и специально подобранное грунтовочное покрытие (сертификат соответствия № RU С- RU.ПБ68.В.00960/22).

### **Апробация работы**

Основные результаты работы доложены и опубликованы в материалах следующих научно-практических конференций:

- IV Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне», 22-23 марта 2018 г.
- Всероссийская научно-практическая конференция «Безопасность в чрезвычайных ситуациях», 19-21 апреля 2018 г.

- V Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии функциональных материалов», 10-12 октября 2018 г.
- International scientific conference on energy, environmental and construction engineering (EECE-2018), Санкт-Петербург, 19-20 ноября 2018 г.
- 9<sup>th</sup> International Seminar on Fire and Explosion Hazards, Санкт-Петербург, 21-26 апреля 2019 г.
- IX Международная конференция «Полимерные материалы пониженной горючести», 20-24 мая 2019 г., Минск, Беларусь.
- 15<sup>th</sup> International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science», Санкт-Петербург, 28-31 октября 2019 г.
- VII Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне», 14-16 апреля 2021 г.
- Национальная научная конференция для молодых ученых «Биотехнологии и безопасность в техносфере», 21-22 апреля 2021 г.
- X Юбилейная Международная конференция «Полимерные материалы пониженной горючести», 15-17 сентября 2021 г., Кокшетау, Казахстан.
- VII Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне», 13-15 апреля 2021 г.
- Всероссийская научно-техническая конференция «Пожарная безопасность объектов капитального строительства. Нормативы, проектирование, устройство и эксплуатация», 21 апреля 2022 г.

Результаты работы также были сформированы в виде предложений и направлены в секретариат Технического комитета 274 «Пожарная безопасность» с целью внедрения в новую редакцию Межгосударственного стандарта «Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие технические требования. Методы испытаний. (EN 13381-4:2013, NEQ), (EN 13381-8:2013, NEQ)».

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Рекомендации по совершенствованию методов натуральных огневых испытаний стальных конструкций.
2. Комплекс лабораторных методов и установок для определения эксплуатационных показателей огнезащитных коксообразующих полимерных композиционных материалов.
3. Результаты идентификации интумесцентных материалов комплексом методов термического анализа и кислородной микрокалориметрии.

## **Содержание работы**

Настоящая работа состоит из четырёх разделов. Первый раздел посвящен анализу текущего положения интумесцентных композиций на рынке огнезащитных материалов и предъявляемых к ним требованиям с точки зрения подтверждения соответствия. Во втором разделе обозначены проблемные вопросы существующих подходов к установлению соответствия (огневым испытаниям) интумесцентных композиций для металлоконструкций и предложены пути совершенствования этих подходов. В третьем разделе, на основе данных огневых испытаний, предложен и экспериментально апробирован комплекс лабораторных методик оценки эксплуатационной эффективности интумесцентных покрытий. Четвертый раздел посвящен определению идентификационных характеристик интумесцентных композиций с помощью комплекса методов термического анализа и внедрению в данный комплекс метода кислородной микрокалориметрии с целью повышения информативности результатов идентификации.

### **Объект, предмет и методы исследования**

**Объектом исследования** являются огнезащитные коксообразующие (интумесцентные) покрытия для огнезащиты строительных конструкций.

**Предметом исследования** является повышение эксплуатационной эффективности интумесцентных покрытий, применяющихся для огнезащиты строительных конструкций.

Для решения поставленных задач проводились теоретические и экспериментальные исследования. Теоретические исследования основаны на анализе отечественных и зарубежных публикаций по тематике огнезащиты строительных конструкций, анализе российской и зарубежной базы нормативных документов. Экспериментальные исследования включали в себя проведение натурных огневых испытаний разработанных огнезащитных материалов, выполнение экспериментов в рамках разработанных лабораторных методик, проведение экспериментальных исследований инструментальными методами. Исследования проводились на базе: предприятий (ООО «ФНПП «Гефест», ООО «Завод «ВДМ Пигмент»), научно-исследовательских лабораторий и научных центров (Лаборатория нейтронных физико-химических исследований ФГБУ ПИЯФ им. Б.П. Константинова, Высшая школа прикладной математики и вычислительной физики ИПММ СПбПУ Петра Великого, Высшая школа промышленно-гражданского и дорожного строительства ИСИ СПбПУ Петра Великого, Центр химической инженерии НИУ ИТМО, Исследовательский центр экспертизы пожаров ФГБОУ ВО СПбУ ГПС МЧС России). Огневые испытания стальных конструкций проводились на базе Научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности (ФГБОУ ВО СПбУ ГПС МЧС НИИПИиИТвОБЖ).

### **Степень достоверности результатов работы.**

Достоверность полученных автором результатов обусловлена применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования (термогравиметрического анализа, дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, кислородной микрокалориметрии) согласованностью полученных экспериментальных данных, и подтверждена результатами масштабных огневых испытаний в аккредитованных испытательных центрах. Результаты диссертационного исследования апробированы в ходе практической деятельности автора, внедрены на производственных предприятиях и отражены в научных публикациях, технических условиях, технологических регламентах, научно-технических отчетах. Материалы данной работы докладывались и обсуждались на многочисленных всероссийских и международных конференциях.

По теме диссертации опубликовано 21 печатных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 7 в изданиях, индексируемых в Scopus, 11 статей и тезисов докладов, проиндексированных в базе РИНЦ.

### **Результаты и их обсуждение**

**Во введении** обоснована актуальность выбора темы научно-квалификационной работы, необходимость совершенствования технологии применения интумесцентных огнезащитных составов и реализации новых подходов к повышению их эксплуатационной эффективности.

**В первой главе** рассматривается состояние рынка огнезащитных материалов, обозначается наличие высокого спроса на интумесцентные огнезащитные композиции и, одновременно с этим, ряд проблем в технологии их применения, а также приводится программа экспериментальной части настоящей работы.

Огнезащитные материалы различной природы с каждым годом внедряются в систему противопожарной защиты всё более активно. Растущее применение огнезащитных материалов в широком спектре отраслей, таких как строительство, нефтегазовая отрасль, транспорт, производство электроэнергии, химическую, горнодобывающую промышленность и т. д., будет способствовать росту рынка этих материалов. В последние годы наблюдается значительный рост в строительном секторе, особенно в проектах жилой и коммерческой инфраструктуры, из-за увеличения населения мира. В 2020-м году по оценкам экспертов рынок огнезащитных материалов составил 6 млрд. долларов, и его рост в 2021-2027 гг. ожидается на уровне ~6,6%. Спрос на материалы для пассивной огнезащиты в ближайшем будущем резко возрастет из-за их исключительной способности замедлять распространение тепла и дыма, что как следствие, снижает ущерб от пожара и увеличивает продолжительность эвакуации при пожаре. Спрос

на продукцию будет постепенно расти, поскольку правительства вводят стандарты безопасности, а страны по всему миру строят современную инфраструктуру. Пассивные противопожарные материалы обеспечивают повышенную прочность и стабильность при повышенных температурах, полностью удовлетворяя требованиям для использования в автомобильной и аэрокосмической промышленности. Автомобильная промышленность уделяет особое внимание установке средств пассивной противопожарной защиты в легковых и большегрузных транспортных средствах для обеспечения безопасного времени эвакуации пассажиров.

На Североамериканский регион в последние годы приходится наибольшая доля рынка огнезащитных материалов. Строительная отрасль США является одной из крупнейших отраслей промышленности в мире. По данным Бюро переписи населения США, расходы на строительство в феврале 2022 года оценивались в 1 704,4 млрд долларов США по сравнению с 1 533,3 млрд долларов США в феврале 2021 года. При этом, в США наиболее широко используются интумесцентные покрытия, за которыми следуют цементные покрытия, а также герметики и мастики.

Азиатско-Тихоокеанский регион является самым быстрорастущим и ожидается, что рынок огнезащитных материалов в этом регионе значительно вырастет до 2027 г. Вслед за Азиатско-Тихоокеанским регионом Латинская Америка оказалась вторым самым быстрорастущим регионом с точки зрения рыночных доходов. Правительственные инициативы в области охраны труда будут способствовать дальнейшему увеличению спроса на огнезащитную продукцию и расширению применения этой продукции в различных отраслях промышленности. Быстро растущий спрос на автомобили в Азиатско-Тихоокеанском регионе из-за роста населения и улучшения социально-экономических факторов впоследствии приведет к увеличению доли рынка противопожарных материалов. Страны, включая Индию, Китай, Индонезию и Южную Корею, инвестируют в коммерческие строительные проекты, что будет стимулировать спрос на продукцию в регионе. На данный момент, на рынке Азиатско-Тихоокеанского региона доминируют такие огнезащитные материалы, как стекловата, минеральная вата, пенопласт, стекловолокно, пенополиуретан. Однако разработка сланцевых запасов в Китае, вероятно, приведет к активизации разведки нефти и газа в ближайшем будущем, что в свою очередь может привести к развитию интумесцентных материалов для режима углеводородного горения.

Интумесцентные покрытия занимали приличную долю рынка в 2020 году, и ее рост до 2027 г. ожидается со скоростью более 7,5%. Они демонстрируют высокую эффективность в различных отраслях, включая строительство, нефтегазовую отрасль, автомобилестроение, аэрокосмическую промышленность,

складское хозяйство. Вспучивающиеся покрытия обеспечивают экономичную, быструю и качественную отделку для защиты деревянных и стальных конструкций по сравнению с традиционными защитными покрытиями от огня, что положительно влияет на общий размер рынка. Расширение деятельности по разведке нефти и газа в Азиатско-Тихоокеанском регионе и Северной Америке, вероятно, повысит спрос на вспучивающиеся покрытия в ближайшем будущем.

Российские же потребители относятся к интумесцентным составам с некоторым недоверием, предпочитая более «надежные» конструктивные средства огнезащиты, которые, по распространенному мнению, точно сработают. Однако спрос на интумесцентные огнезащитные материалы и в настоящий момент достаточно высок благодаря комплексу их уникальных свойств, которыми не обладают средства конструктивной огнезащиты; при этом в стремлении удовлетворить этот спрос, производители переполняют рынок некачественными огнезащитными составами, либо же контрафактом, который представляет собой обычную краску. Общая ситуация, согласно докладу МЧС за 2021 г., такова, что Федеральным государственным пожарным надзором было в течение года устранено свыше 730 тыс. нарушений противопожарных требований. Неизвестно, сколько случаев из вышеназванного количества приходится на сегмент огнезащитных материалов и огнезащитных работ, поскольку данные нарушения не категорируются (что является отдельной проблемой); однако, становится очевидным, что система технического регулирования в области пожарной безопасности требует совершенствования – ведь даже одно из 730 тысяч нарушений в случае его несвоевременного устранения может обойтись слишком дорого.

Интумесцентные материалы, наряду с другими средствами обеспечения пожарной безопасности, являются объектом технического регулирования: применение средств огнезащиты для обеспечения требуемых значений огнестойкости и класса пожарной опасности строительных конструкций, регламентировано ст. 58 Федерального Закона №123 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»; соответственно, существует целый ряд нормативных документов – сводов правил, государственных стандартов, ведомственных методик и т.д., – которые устанавливают требования к интумесцентным огнезащитным материалам и регламентируют их применение для повышения огнестойкости строительных конструкций.

Любой огнезащитный материал, в том числе интумесцентный, может применяться только в том случае, если его огнезащитная эффективность позволит строительной конструкции достичь требуемого нормативным документом предела огнестойкости. Параметр огнезащитной эффективности определяется в рамках испытаний, условия которых регламентированы государственными стандартами, и

для разных типов строительных конструкций он трактуется по-разному: например, ГОСТ Р 53295-2009 определяет огнезащитную эффективность материала для огнезащиты стальной конструкции как время от начала огневого воздействия до наступления предельного состояния конструкции (500 °С). Стоит, однако, учесть, что стандартные огневые испытания являются трудоемкими и дорогостоящими, и при этом, зачастую, из-за противоречивости или неочевидности их условий, или же из-за несоблюдения последних (что, как показывает опыт, происходит повсеместно), результаты огневых испытаний могут оказаться некорректными; что способствует выводу на рынок некачественных материалов.

Данная проблема видится сложнее, если учесть, что в литературе и опыте технологической практики в целом отсутствует информация о влиянии технологии применения и нанесения огнезащитных составов на огнезащитную эффективность. Есть лишь сведения о высокой степени разброса результатов (~20%) огневых испытаний одного и того же материала в разных сертификационных центрах. При этом последние не участвуют в нанесении средства огнезащиты на образец – в центры поставляются уже готовые для испытаний образцы, что не позволяет в полной мере идентифицировать нанесенный материал и по сути является нарушением требования нормативных документов. Но вопрос технологии нанесения – это отдельная обширная тема, по которой в рамках данной работы будут сделаны лишь некоторые наблюдения.

На сегодняшний день многие серьезные заказчики интумесцентных материалов не доверяют результатам сертификационных испытаний и проводят оценку их свойств на своих площадках или в аккредитованных лабораториях под собственным контролем, вплоть до того, что разрабатываются внутренние нормативные документы по оценке и приемке интумесцентных материалов. Все это говорит о том, что существующая система сертификации огнезащитных материалов не оправдывает себя и по сути является формальной. Чтобы приблизиться к решению этой проблемы, в рамках данной работы был решен ряд задач, что будет рассмотрено ниже.

Учитывая трудоемкость натуральных огневых испытаний, их высокую стоимость, а также обозначенные выше проблемы их воспроизводимости, целесообразным является проведение предварительных испытаний образцов еще на этапе их разработки – в лабораторных условиях и на малых образцах. Однако методики таких испытаний отсутствуют как в нормативных документах, так и в общепринятой технологической практике, а их разработка должна отталкиваться от результатов натуральных огневых испытаний и показателей, определяемых в ходе последних. В рамках данной работы был разработан комплекс лабораторных методик, который будет рассмотрен в соответствующем разделе.

Свойства огнезащитных материалов контролируются не только в процессе производства и выпуска на рынок – существует система мониторинга состояния огнезащитных покрытий в процессе их эксплуатации, которая включает в себя ряд методов, таких как визуальная оценка покрытия, определение его огнезащитной эффективности в рамках регламентированных испытаний, оценка сохранения огнезащитной эффективности покрытия с помощью термического анализа и т.д. Применение данных методов регламентируется Сводом Правил 432.1325800.2019. Однако вызывает вопросы как целесообразность использования некоторых из этих методов, так и способы их реализации, что связано с их оторванностью от реальной картины, описывающей механизмы внешнего воздействия на огнезащитные покрытия в процессе эксплуатации и влияния этого воздействия конкретно на огнезащитную эффективность покрытия.

Многие проблемы, возникающие в ходе разработки, оценки и эксплуатации интумесцентных материалов, связаны с существующими на данный момент не очень внятными представлениями о механизме их термолитического синтеза, хотя в последнее время усилиями ряда исследователей было внесено больше ясности в этот процесс. Анализ патентных источников, а также накопленный опыт показывают, что одной из наиболее широко распространенных интумесцентных систем является трехкомпонентная система: меламин – пентаэритрит – полифосфат аммония; исследования, направленные на уточнение механизмов, протекающих в ходе термолитического синтеза такого интумесцентного покрытия, особенно в присутствии функциональных добавок, а также направленные на уточнение и унификацию технологии их изготовления и нанесения, бесспорно являются актуальными; все перечисленные выше аспекты вносят значительный вклад в огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия. Однако в рамках данной работы этим вопросам будет уделено меньше внимания и будут сделаны лишь некоторые наблюдения, поскольку для начала необходимо решить более «грубые» проблемы огневых испытаний, что позволило бы внести свой вклад в сохранение интумесцентных материалов в обращении на рынке. Для этого, в рамках настоящей работы, было сделано следующее.

Была разработана базовая рецептура интумесцентного состава, включающая в себя интумесцентную триаду меламин-пентаэритрит-полифосфат аммония в соотношении 1:1:3. На основе базовой рецептуры был разработан ряд интумесцентных материалов, которые использовались в дальнейших исследованиях; материалы известного состава использовались для того, чтобы контролировать их характеристик и иметь возможность взаимного сравнения их свойств. Были проведены огневые испытания составов в разных сертификационных центрах и выполнено сравнение результатов. Была предложена и реализована программа огневых испытаний по модифицированному контрольному методу с

целью повышения его воспроизводимости. Из полученных результатов были выведены те параметры, которые критически влияют на огнезащитную эффективность покрытий и являются наиболее информативными; на основе этих параметров предложили комплекс методик их оценки в лабораторных условиях. Сравнили между собой результаты лабораторных испытаний и испытаний по модифицированному контрольному методу, сделали вывод об их сходимости. Внедрили в один из разработанных составов ряд функциональных добавок и отметили повышение огнезащитной эффективности при использовании некоторых из них. Также были сделаны наблюдения о значительном влиянии полимерного связующего на огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия, причем химический состав компонентов интумесцентной триады (их происхождение) оказывает куда меньшее влияние, что является важным в условиях переориентирования на менее традиционные рынки импорта. Обнаруженные отличия являются принципиальными в случае идентификации огнезащитных материалов, поэтому было проведено исследование последних методами термического анализа. Однако для объяснения наблюдаемых отличий, показателей термического анализа оказалось недостаточно (можно увидеть, что композиция является интумесцентной, что материал рабочий и что показатели  $\pm$  одинаковые при соответствующей огнезащитной эффективности, но при этом отсутствует сходимость с результатами огневых испытаний и некоторые эффекты в материале никак не регистрируются). Для расширения идентификационных показателей был применен метод кислородной микрокалориметрии, позволивший зарегистрировать каталитические эффекты в образцах и в целом те процессы в материале, происходящие при его термическом разложении и не регистрируемые методами термического анализа.

#### **Выводы по главе:**

- в ходе анализа текущего состояния рынка огнезащитных материалов в ряде регионов и стран, а также прогнозов исследователей на ближайшие годы, выявлен существенный интерес потребителей к интумесцентным огнезащитным материалам, обоснованный рядом их уникальных свойств и расширением области применения;
- определены основные проблемы, препятствующие повсеместному внедрению интумесцентных материалов в России, а именно несогласованность условий проведения сертификационных огневых испытаний с самой природой интумесцентных материалов и реальными условиями их эксплуатации; невнятные представления о механизме термолитического синтеза пенококсового слоя, что отрицательно сказывается на эффективности разрабатываемых материалов; неполнота существующих инструментальных методов оценки и идентификации интумесцентных материалов, а также отсутствие в повсеместной практике легкорезализуемых и достоверных

методик контроля характеристик интумесцентных покрытий в лабораторных условиях;

- на основании выявленных проблем составлена программа исследования, направленного на совершенствование и унификацию подходов к оценке эксплуатационных характеристик интумесцентных огнезащитных материалов с целью повышения общего уровня их качества, заинтересованности в таких материалах со стороны потребителей, и как следствие, развитие области огнезащиты строительных конструкций в целом.

**Во второй главе** экспериментально установлены недостатки существующих методов огневых испытаний интумесцентных покрытий для металлоконструкций и выработаны предложения по совершенствованию метода контрольных огневых испытаний, исходя из необходимости повышения воспроизводимости получаемых результатов.

Для возможности коммерческой реализации, огнезащитный состав должен пройти сертификационные испытания в рамках стандартных методов с присвоением группы огнезащитной эффективности. Огнезащитная эффективность интумесцентных покрытий, применяемых для защиты стальных строительных конструкций, определяется по методам, закрепленным в ГОСТ 53295-2009.

Основной метод определения огнезащитной эффективности (далее в этом разделе – основной метод) подразумевает нанесение огнезащитной композиции на два одинаковых образца - стальные колонны двутаврового сечения профиля N 20 по ГОСТ 8239 или профиля N 20Б1 по ГОСТ 26020. Высота образцов должна составлять  $(1700 \pm 10)$  мм. На образец с нанесенным огнезащитным составом монтируются термопары в количестве 3 штук, производится замер толщины огнезащитного покрытия, и образец помещается в установку для теплофизических испытаний, где подвергается огневому воздействию. В процессе испытания фиксируются:

- время наступления предельного состояния образца;
- изменение температуры в печи согласно ГОСТ 30247.0;
- поведение средства огнезащиты (вспучивание, обугливание, отслоение, появление трещин, выделение дыма, продуктов горения и т.д.);
- изменение температуры металла опытного образца.

За предельное состояние принимается достижение металлом опытного образца критической температуры, равной  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (среднее значение по показаниям трех термопар). Огнезащитная эффективность интумесцентного покрытия выражается как время от начала испытания до наступления критической температуры  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в стандарте закреплено 7 групп огнезащитной эффективности,

в порядке ее убывания от 150 мин (1-я группа) до 15 мин (7-я группа); результаты испытаний с показателями менее 15 мин не рассматриваются.

В ходе изучения текста ГОСТ 53295-2009 (и его новой редакции в формате межгосударственного стандарта под названием «Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие технические требования. Методы испытаний»), был сделан ряд замечаний. Во-первых, из текста стандарта следует, что: «Испытания проводят без статической нагрузки, при четырехстороннем тепловом воздействии до наступления предельного состояния опытного образца»; однако, как именно должно выполняться требование о четырехстороннем тепловом воздействии, из текста не ясно; возникают вопросы – каким образом должен располагаться в испытательной печи образец двутавровой конструкции; должна ли осуществляться теплоизоляция верхней кромки образца двутавровой конструкции; должна ли осуществляться теплоизоляция основания образца двутавровой конструкции; какой, при необходимости, должен использоваться теплоизоляционный материал, и каковы должны быть толщина и площадь теплоизоляционного слоя? Возникновение данных вопросов явно говорит о недоработках, имеющихся в стандарте.

Во-вторых, в приложении А к действующему ГОСТ 53295-2009, на рисунке А1 приведена схема установки для огневых испытаний стержневых металлоконструкций; на данной схеме относительно подробно обозначены габариты печи и способ расположения в ней образца стержневой металлоконструкции (рис. 1)

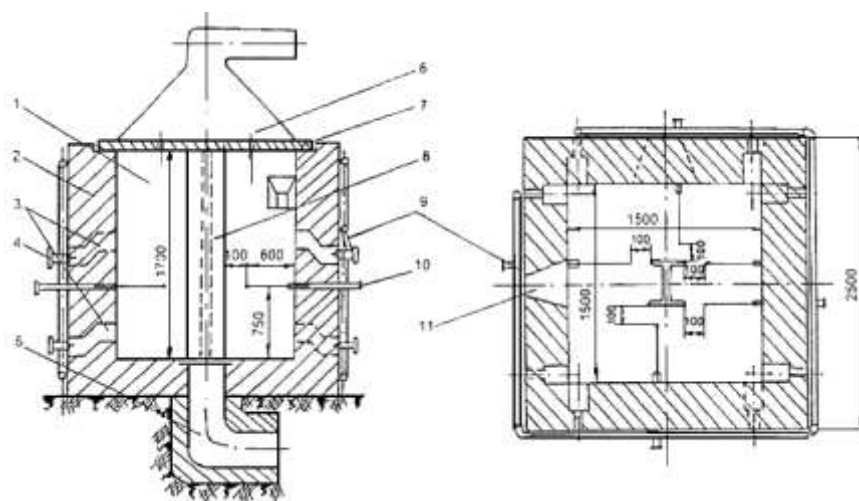


Рисунок 1. ГОСТ 53295-2009, приложение А - Установка для огневых испытаний малогабаритных образцов стержневых конструкций

В новой редакции стандарта на этом же рисунке, а именно на виде печи сверху, присутствуют изменения – не указаны габариты внутренних стен печи (на схеме в действующем ГОСТ 53295-2009 они составляли 1500x1500 мм) и длина

внешней стены печи (в действующем ГОСТ 53295-2009 она составляла 2500 мм) – рис. 2.

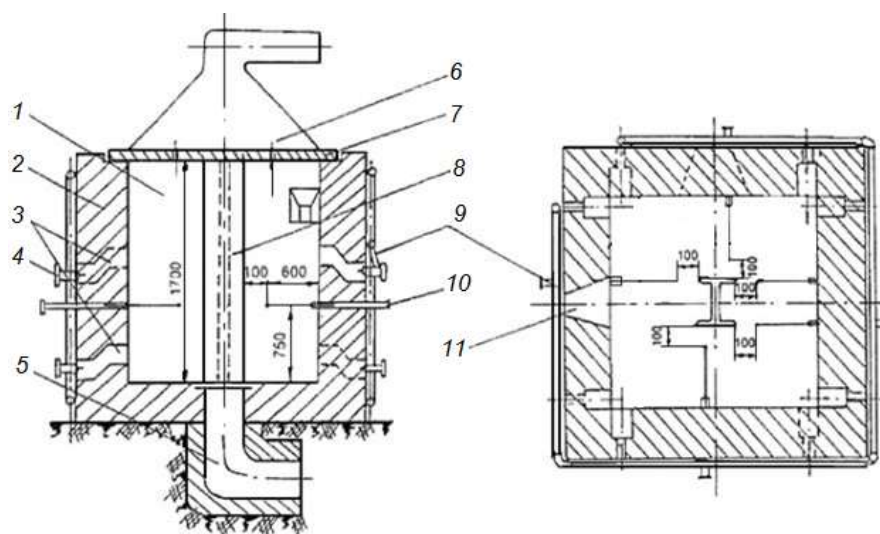


Рисунок 2. Проект МГС, приложение А - Установка для огневых испытаний малогабаритных образцов стержневых конструкций

Если данное изменение в новой редакции стандарта было сделано сознательно, то это может привести к тому, что конструкции печей будут слишком сильно различаться между собой. Из опыта предыдущих работ известно, что даже в настоящее время имеются конструктивные отличия между печами в разных сертификационных центрах (что будет показано ниже), соответственно образцы стержневых конструкций также располагаются в них по-разному. Все это влияет на распределение тепловых потоков в печи, а значит и на результат огневого испытания. Согласно вектору развития, заданному Указами Президента РФ в рамках реализации стратегии повышения гражданской безопасности, нормативная база в области пожарной безопасности должна совершенствоваться, а значит должны производиться уточнение и унификация всех условий стандартных испытаний пожарно-технической продукции, но на деле, как оказывается, происходит наоборот. Озвученные выше замечания и предложения были направлены в адрес Технического комитета №274 «Пожарная безопасность».

Для экспериментального подтверждения обозначенных положений провели ряд огневых испытаний по основному методу ГОСТ 53295-2009. В качестве материалов для исследования, во-первых, использовали сертифицированный воднодисперсионный состав для металлоконструкций производства ООО «ФНПП «Гефест» – «Гефест ОСМ-1», а во-вторых, разработали базовую рецептуру интумесцентной композиции на основе триады компонентов меламина-пентаэритрит-полифосфат аммония в соотношении 1:1:3. На основе базовой рецептуры разработали 3 композиции (табл. 1), которые отличались типом полимерного связующего, растворителя, реологических добавок и т.д.

Таблица 1. Интумесцентные композиции, применявшиеся для исследования

№ композиции	Полимерное связующее	Растворитель
Гефест ОСМ-1	Сополимер винилхлорида и винилацетата	Вода
1	Сополимер винилхлорида и винилацетата	Ксилол+Ацетон
2	Поливинилбутираль	Изопропиловый спирт+Бутанол
3	Изобутилметакрилат	Ксилол+Ацетон

На первом этапе, для общей оценки эффективности разработанных составов, провели огневые испытания трёх разработанных составов (№1, 2 и 3) на образцах двутавровых балок по основному методу ГОСТ 53295-2009 в одном аккредитованной лаборатории. Составы наносились методом безвоздушного распыления, итоговая толщина покрытий после сушки составила 1 мм. Составы наносились поверх слоя грунта ГФ-021 «Экспресс» (изготовитель ООО «ВДМ «Пигмент», ТУ 2312-035-94691231-2009) толщиной 0,05 мм. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения огнезащитной эффективности разработанных составов в рамках сертификационных испытаний по основному методу ГОСТ 53295-2009

№ состава	Результат испытания 1-го образца, мин	Результат испытания 2-го образца, мин	Огнезащитная эффективность состава, мин	Группа огнезащитной эффективности
1	27	30	29	7
2	44	47	46	5
3	18	19	19	7

Интумесцентный слой, образованный огнезащитными покрытиями №2 и 3, оказался неизотропным по своей структуре, неравномерной толщины и имеющим неудовлетворительные показатели адгезии, проявившиеся как отслоения с защищаемой поверхности. Неравномерность толщины пенококса может быть связана с дополнительным механическим напряжением изгиба, возникающим в покрытии на изогнутых участках двутавра (что показывает важность предварительных испытаний огнезащитных покрытий на прочность при изгибе).

Испытания в одном сертификационном центре, безусловно, позволяют сравнить свойства различных покрытий между собой и выбрать наилучшее; по идее, состав №2 подтвердил свое соответствие 5-й группе огнезащитной эффективности и может вводиться в производство. Однако, учитывая недобросовестность некоторых сертификационных центров по отношению к конструкции печи и условиям самих испытаний, было предложено, в качестве второго этапа исследования, провести сличительные испытания состава №2 в еще двух сертификационных центрах. Практика таких испытаний отсутствует в нормативных документах, при этом она позволила бы, при необходимости, сравнить процесс проведения испытания, конструкцию печей и способы размещения в них образцов, а также определить степень воспроизводимости

результатов огневых испытаний одного огнезащитного состава, полученных в разных сертификационных центрах.

Перед проведением испытаний в каждом из центров зафиксировали расположение образцов в печах (рис. 3 а-в) и внешний вид самих печей (рис. 4 а-в). Для сохранения конфиденциальности, наименования сертификационных центров заменены номерами от 1 до 3, где центр №3 – тот, в котором производили первоначальные огневые испытания составов №1, 2 и 3

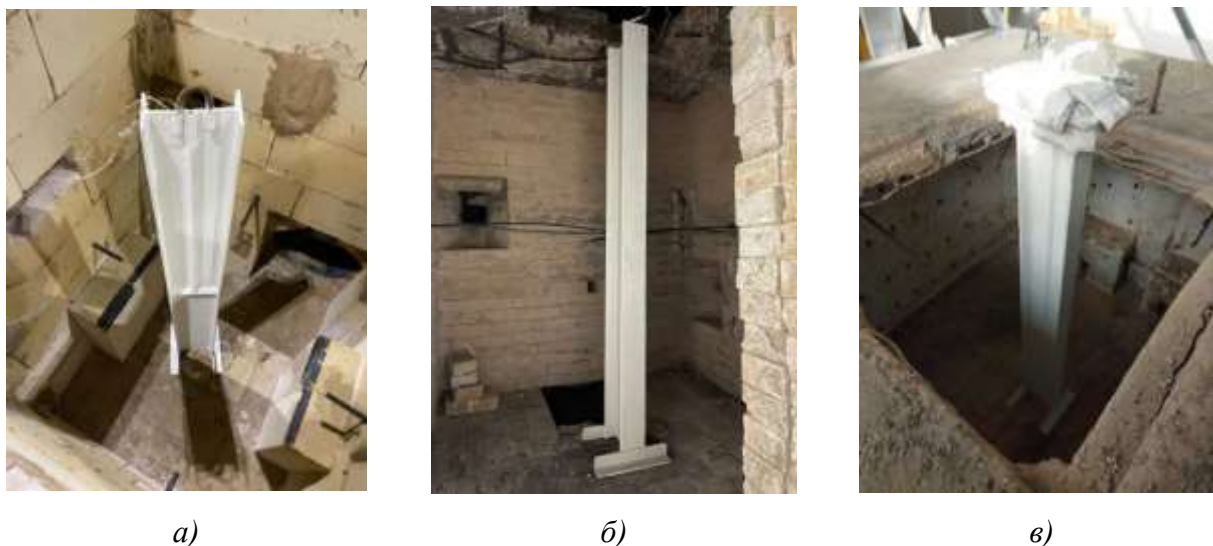


Рисунок 3. Образцы двутавровых конструкций внутри печей в трех разных сертификационных центрах: а - №1, б - №2, в - №3

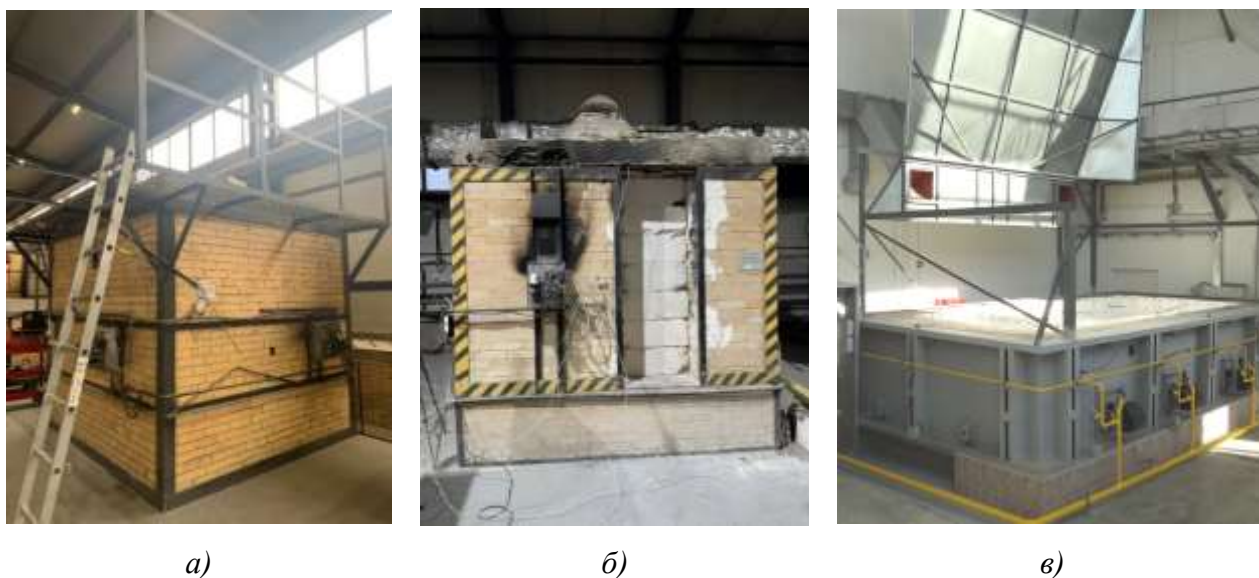


Рисунок 4. Фотографии испытательных печей согласно приложению А1 МГС в трех разных сертификационных центрах: а - №1, б - №2, в - №3

Отметили, что в сертификационном центре №3 была произведена теплоизоляция верхней части балки (рис.3, в), а в центрах №1 и 2 конструкция печи не обеспечила примыкания верхней части образца к своду, а также не была

выполнена теплоизоляция верхней части образца (рис. 3, а, б) – таким образом, испытания проводились с прямым нарушением ГОСТ 53295-2009, поскольку на образец оказывалось пятистороннее тепловое воздействие. Подобное нарушение по умолчанию ведет за собой некорректные значения огнезащитной эффективности, а полученный в таких условиях результат не может считаться корректным. Очевидная разница в конструкции печей подтверждает высказанное ранее положение о необходимости более ясного и наглядного ее описания в нормативных документах.

Провели огневые испытания, результаты которых представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения огнезащитной эффективности состава №11 в рамках огневых испытаний по основному методу ГОСТ 53295-2009, проведенных в разных сертификационных центрах

№ сертификационного центра	Результат испытания 1-го образца, мин	Результат испытания 2-го образца, мин	Огнезащитная эффективность состава, мин	Группа огнезащитной эффективности
1	11	36	24	7
2	33	31	32	6
3	44	47	46	5

В итоге, один и тот же огнезащитный состав, нанесенный на одинаковые образцы двутавровых балок, с одной и той же толщиной покрытия (1 мм), получил три разных группы огнезащитной эффективности по результатам испытаний в трех разных сертификационных центрах. Здесь сразу же стоит отметить критическую разницу результатов 2-х испытаний в лаборатории №1: 11 и 36 минут соответственно. В данном случае огнезащитный состав был нанесен с нарушением технологии – в 2 слоя толщиной 600 мкм; это лишь одно из наблюдений в рамках проблем, существующих в технологии нанесения огнезащитных составов, однако явно говорящее о необходимости посвятить этой теме отдельное исследование.

Можно также отметить, что при огневых испытаниях в центрах №1 и 2 использовалось жидкое топливо, а в центре №3 – газ. Условия ГОСТ 53295-2009 допускают такую вариативность при использовании топлива, главным условием является соблюдение целлюлозного режима пожара; благодаря полученным данным о тепловом режиме, который поддерживался в печах при испытаниях, были построены графики (рис. 5, а-в), на которых продемонстрировано сравнение фактического теплового режима в каждой из печей в сравнении с кривой целлюлозного пожара.

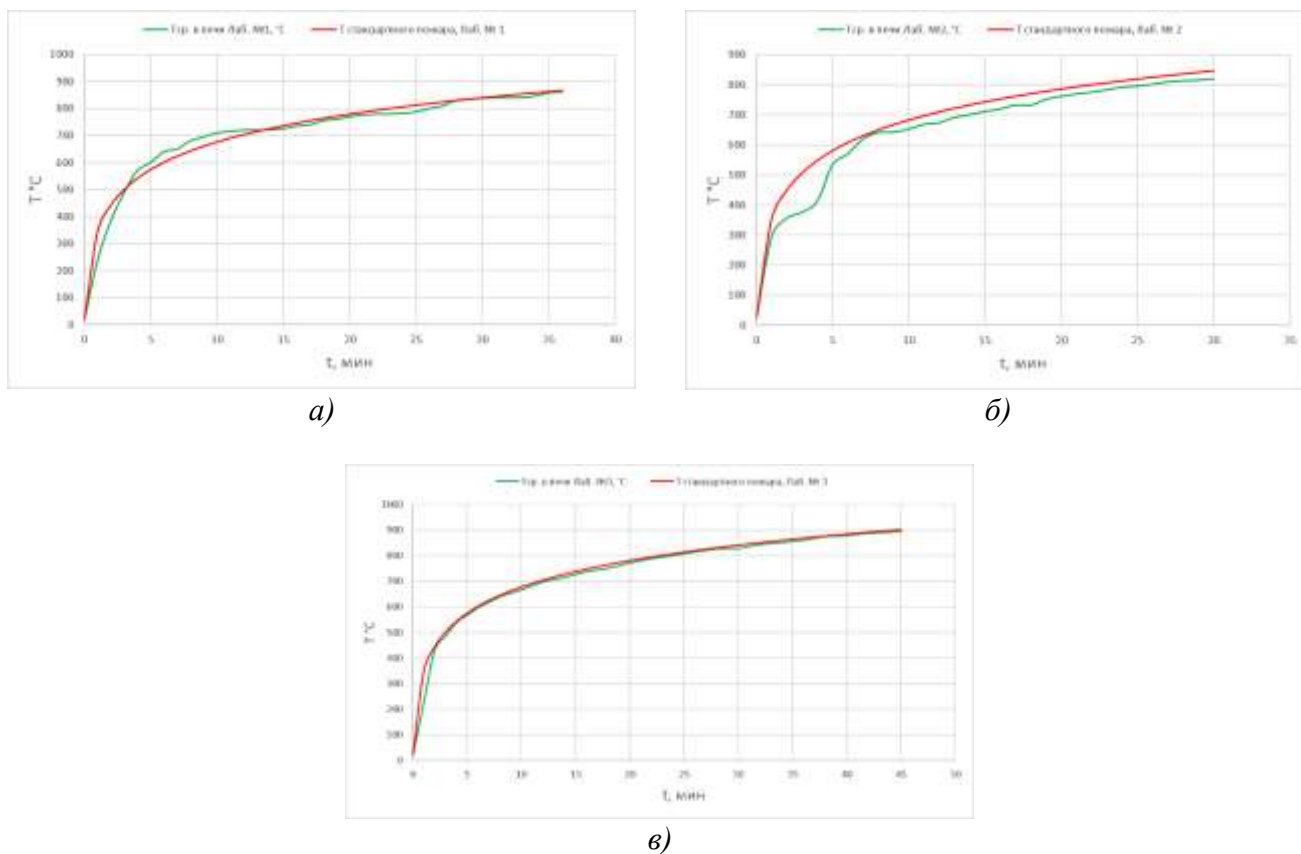


Рисунок 5. Сравнение теплового режима в печах с графиком теплового режима при целлюлозном пожаре: *а* – печь №1, *б* – печь №2, *в* – печь №3

Во всех трёх случаях отклонения от стандартного теплового режима незначительны; наилучшим образом он соблюдается в печи сертификационного центра №3, где в качестве топлива используется газ. Однако, если взглянуть на образцы двутавров после испытаний (рис. 6, *а-в*), можно отметить разницу во внешнем виде пенококсового слоя.

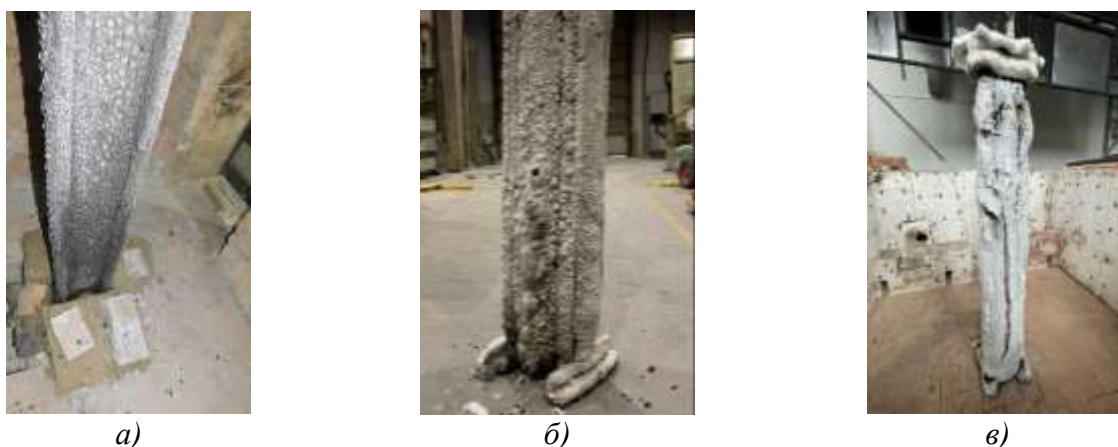


Рисунок 6. Внешний вид образцов после огневых испытаний в печах: *а* – №1, *б* – №2, *в* – №3

С учетом того, что испытанию подвергалось одно и то же огнезащитное покрытие, а тепловой режим пожара во всех трех печах поддерживался примерно на одинаковом уровне, можно сделать вывод о серьезном влиянии геометрии

теплового воздействия на образец и типа используемого топлива. Внешний вид образца после испытаний в печи №3 значительно отличается от остальных, но в целом это можно объяснить большим временем теплового воздействия на этот образец по сравнению с другими – пенококсовый слой начал выгорать с поверхности, однако под слоем выгоревшего пенококса обнаружили мягкий вспененный мелкоячеистый полимерный слой; очевидно, что образцы после испытаний в печах №1 и 2 выглядели бы также, если бы условия испытания позволили им выдержать 45-минутное тепловое воздействие.

Для уточнения причин расхождения результатов испытаний одного и того же состава в разных печах, планируется в целом оценить легитимность использования подобных испытательных печей, что будет сделано на основе моделей печей, построенных с помощью ПО Revit, и дальнейшем моделировании огневых испытаний в каждой из печей в ПО PyroSim с учетом распределения тепловых потоков и расположения горелок, и таким образом планируется установить, существенна ли разница в распределении тепловых потоков в печах при огневых испытаниях и является ли она причиной разнящихся результатов огневых испытаний. Проблемой является то, что подобные данные не закреплены в нормативных документах, а потому произвести некое сравнение с «эталоном» не представляется возможным.

Подобные проблемы актуальны и в рамках огневых испытаний, проводимых по т.н. контрольному методу определения огнезащитной эффективности ГОСТ 53295-2009, который используется при проверке огнезащитной эффективности средств огнезащиты в процессе их производства, а также в рамках проведения инспекционного контроля в период действия сертификата соответствия при их поставках крупными партиями. Сущность метода заключается в тепловом воздействии на опытный образец, который представляет собой стальную пластину размерами 600×600×5 мм с нанесенным огнезащитным материалом, и определении времени от начала теплового воздействия до наступления предельного состояния опытного образца. За результат испытания принимается огнезащитная эффективность одного образца (в отличие от двух образцов в рамках основного метода). Очевидно, что испытание только одного образца одновременно может сказаться на общей воспроизводимости результатов; это актуально как для повторных испытаний одного и того же материала, так и для испытаний разных материалов, причем расхождение в результатах испытаний может наблюдаться даже в рамках одной испытательной установки, что подтверждается как собственным опытом, так и опытом других специалистов.

Для решения данной проблемы была разработана и практически реализована новая методика огневых испытаний в качестве дополнения к контрольному методу ГОСТ 53295-2009; проект методики был также направлен в ТК №274 в качестве

предложения для внесения в новую редакцию межгосударственного стандарта. Описание предлагаемой методики (ссылки в тексте отсылают к соответствующим пунктам ГОСТ 53295-2009):

- Образцы для испытаний

1) Для проведения испытаний изготавливают четыре образца.

2) В качестве образцов используют стальные пластины размерами 300×300×5 мм с нанесенными на них средствами огнезащиты. Допустимые отклонения по ширине и длине стальной пластины не должны превышать ±5 мм, а по толщине – ±0,5 мм.

3) Подготавливается специальная рамка-держатель из нержавеющей стали с 4-мя отверстиями под образцы пластин (рис. 7, а, б).

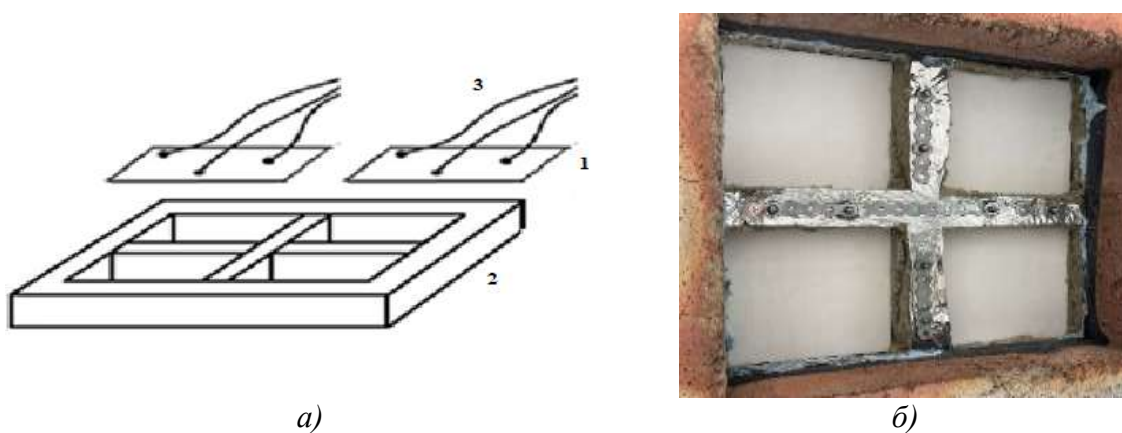


Рисунок 7. а) Схема расположения испытуемых образцов в рамке – держателе: 1 – металлическая пластина 300×300×5мм; 2 – рамка – держатель для 4-х металлических пластин; 3 – термоэлектрические преобразователи; б) вид снизу – рамка-держатель с теплоизоляцией и образцами стальных пластин

4) По всей поверхности рамки монтируется теплоизоляция из негорючего материала с термическим сопротивлением не менее 1,9 м<sup>2</sup> °С/Вт и толщиной не менее 100 мм.

5) Состав, толщина, технология нанесения средств огнезащиты (механизированный способ нанесения или вручную), качество стальной поверхности, на которую наносят покрытие (неокрашенная очищенная поверхность или поверхность, загрунтованная лакокрасочными покрытиями), должны быть идентичными составу, толщине и технологии нанесения, применявшимся при испытаниях по оценке огнезащитной эффективности средств огнезащиты для стальных конструкций.

б) Испытуемые образцы помещаются в отверстия рамки-держателя. Рамка помещается в испытательную установку по аналогии с образцом пластины 600х600х5 мм согласно контрольному методу.

● Проведение испытаний

1) Испытания проводят на установке для теплофизических исследований и испытаний малогабаритных фрагментов плоских конструкций и отдельных узлов их стыковых сопряжений и закреплений. Основные размеры и схема установки приведены на рисунке А.5 (приложение А, ГОСТ 53295-2009).

2) Требования к испытательному оборудованию и средствам измерений, температурный режим – по ГОСТ 30247.0.

3) Подготовка и проведение испытаний – в соответствии с п. 8.1.4 (за исключением 8.1.4.4–8.1.4.8).

4) Температуру на поверхности образца измеряют с помощью термопар (класс допуска 2 по ГОСТ 6616), изготовленных из провода диаметром не более 0,75 мм, которые устанавливаются методом зачеканивания на необогреваемую поверхность образцов в количестве 2 шт. на каждый образец (итого 8 шт. на одно испытание). Термопары устанавливаются на диагонали, «выходящей» из центра рамки держателя; одна из термопар устанавливается на расстоянии  $(140 \pm 5)$  мм от центра, вторая – на расстоянии  $(280 \pm 5)$  мм от центра, а две другие – по диагонали на расстоянии  $(200 \pm 5)$  мм от центра (рис. 8).



Рисунок 8. Расположение рамки держателя вместе с испытываемыми образцами и смонтированными на них термопарами в печи, вид с необогреваемой стороны

5) Температуру металла испытываемых образцов рассчитывают как среднее арифметическое значение показаний термопар, расположенных в установленных местах.

6) В процессе проведения испытаний регистрируются следующие показатели:

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

7) Во время испытаний фиксируют достижение предельного состояния каждого из образцов. Испытания заканчивают, когда последний из образцов достигнет предельного состояния по среднему значению показаний обеих термопар.

8) За предельное состояние принимают достижение металлом опытного образца критической температуры, равной 500 °С (среднее значение по показаниям двух термопар).

- Оценка результатов испытаний

1) За результат принимают время достижения образцом предельного состояния.

2) Для повышения воспроизводимости результатов, может быть проведено повторное испытание по описанной методике с теми же образцами огнезащитных материалов.

3) Результаты последующих испытаний не должны отличаться от результатов испытаний контрольного образца более чем на 20% в сторону уменьшения времени достижения предельного состояния.

4) Результаты испытаний заносят в протокол испытаний в соответствии с 8.1.6.2.

Протокол испытаний в соответствии с 8.5 является приложением к протоколу (отчету) об испытаниях по оценке огнезащитной эффективности средства огнезащиты для стальных конструкций по 8.1.

В рамках данной методики был проведен ряд огневых испытаний. В первую очередь решили оценить огнезащитную эффективность разработанных составов на основе органических растворителей. В качестве дополнения решили также оценить влияние типа интумесцентного сырья на огнезащитную эффективность интумесцентного состава – ведь в условиях экономических санкций возникает необходимость обращаться к новым рынкам в связи с нарушением устоявшихся логистических цепочек и других обстоятельств. Для сравнения выбрали композиции №1 и №2; приготовили 4 образца составов – в составы №1-1 и 2-1 включили компоненты интумесцентной триады китайского производства, а в составы 1-2 и 2-2 – европейского. Модифицированная контрольная методика позволяет в рамках одного испытания произвести отжиг 4-х разных интумесцентных покрытий; в итоге было проведено два аналогичных испытания для оценки сходимости результатов, которые приведены в табл. 4 и на рис. 9 (а, б).

Таблица 4. Результаты огневых испытаний по модифицированной контрольной методике

№ испытания	I				II			
	1-1	1-2	2-1	2-2	1-1	1-2	2-1	2-2
Полимерное связующее	Сополимер винилхлорида и винилацетата		Поливинилбутираль		Сополимер винилхлорида и винилацетата		Поливинилбутираль	
Происхождение сырья	Китай	Европа	Китай	Европа	Китай	Европа	Китай	Европа
Результат испытания, мин	40	31	60	64	36	33	40	62



Рисунок 9. Вид пенококсовых слоев после проведения огневых испытаний по модифицированному контрольному методу ГОСТ 53295-2009

В целом, результаты двух последовательных экспериментов демонстрируют сходимость и позволяют оценить сразу несколько разработанных композиций по ряду критериев. Критических различий в огнезащитной эффективности составов одной рецептуры, включающих интумесцентное сырье разного происхождения, не обнаружено. Покрытия на основе поливинилбутирала продемонстрировали более высокие значения огнезащитной эффективности, чем таковые на основе сополимера ВХ и ВА.

Если вернуться к таблице 4, бросается в глаза значительная разница в огнезащитной эффективности состава №2-1 в двух разных испытаниях (отличие на 20 мин.); эта разница становится объяснимой при взгляде на состояние пенококсов (рис. 9 справа), который частично обрушился и, естественно, прогрев пластины в ходе испытания происходил быстрее. Проблеме адгезионно-когезионных характеристик пенококсов в случае огнезащиты металлоконструкций уделяется довольно мало внимания: хоть ГОСТ 53295-2009 и содержит положение о необходимости визуальной оценки пенококсового слоя после испытания (на предмет отслоения и появления трещин), но количественных методов оценки в нормативных документах не закреплено. При этом, адгезионно-когезионные характеристики пенококсов вносят критически важный вклад в огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия – если в случае развития пожара пенококсовый слой будет сорван или сбит с защищаемой конструкции, он не

выполнит своей основной функцией. И такие важные параметры стоит определять еще на этапе разработки огнезащитных материалов.

#### **Выводы по главе:**

- в ходе анализа нормативных документов выявлены проблемные вопросы и неточности в описании методов огневых испытаний средств огнезащиты для металлоконструкций; экспериментально установлена несогласованность конструкции испытательных печей и условий проведения испытаний в разных испытательных центрах, и в результате сравнительных огневых испытаний выявлено расхождение значений огнезащитной эффективности одного интумесцентного материала, не укладывающееся в рамки погрешности; доказана необходимость конкретизации положений ГОСТ 53295-2009, касающихся конструкции испытательных печей и расположения в них образцов, с целью получения корректных результатов огнезащитной эффективности средств огнезащиты металлоконструкций;
- предложен, описан и реализован новый подход к проведению контрольных огневых испытаний по ГОСТ 53295-2009, в рамках которого возможно одновременно испытывать 4 образца стальных пластин размерами 300x300 мм вместо одного образца размерами 600x600 мм с целью повысить достоверность и воспроизводимость получаемых результатов;
- показано критическое влияние технологии нанесения интумесцентных составов на результаты огневых испытаний стержневых металлоконструкций; по результатам проведенных экспериментов отмечено значительное влияние природы полимерного связующего на теплоизолирующие свойства пенококсового слоя.

**В третьей главе** описаны разработанные методики оценки эксплуатационной эффективности интумесцентных покрытий в лабораторных условиях и произведена их практическая апробация на основе ранее полученных результатов огневых испытаний.

В рамках широкой практической работы с различными интумесцентными составами для металлоконструкций было выявлено, что далеко не все такие составы образуют пенококсовые слои с удовлетворительными адгезионно-когезионными характеристиками. Эти характеристики, в свою очередь, напрямую зависят от однородности и плотности пенококсового слоя (в том случае, когда внутри пенококса формируются пустоты, большие воздушные полости, или если пенококсовый слой представляет собой «корку», под которой вообще не образуется карбонизированная масса, и полость между этой коркой и поверхностью металла заполнена воздухом – то когезионные связи в пенококсе будут, естественно, слабы), непосредственно от рецептуры интумесцентного состава (например, большое влияние на качество пенококса и, соответственно, на его адгезионно-

когезионные характеристики, оказывает полимерное связующее, что будет рассмотрено ниже), а также от природы грунтовочного состава (который в случае температурного воздействия может начать «стекать» с поверхности металла, увлекая за собой пенококсовый слой).

С учетом перечисленных факторов становится очевидной важность предварительной оценки адгезионно-когезионных характеристик пенококсовых слоев.

Для оценки адгезионно-когезионных свойств пенококса может применяться ряд лабораторных методов, среди которых – методы сдвига, продавливания, сдувания пенококсового слоя, а также ударные методы. В литературе присутствует ряд примеров практической реализации данных методов, но как говорилось выше, данный аспект все же недостаточно освещен.

В рамках исследования была разработана установка, реализующая ударное воздействие на металлическую пластину с пенококсом; схема установки приведена на рис. 10.

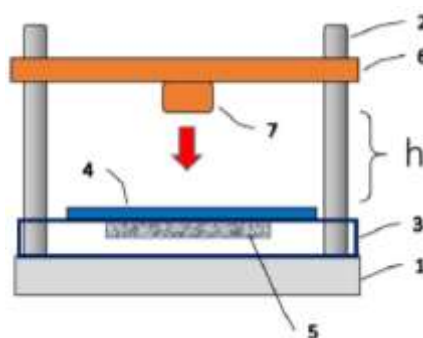


Рисунок 10. Схема разработанной установки по определению адгезионно-когезионных свойств пенококса

В основании (1) установки закреплены направляющие колонки (2), по которым свободно скользит рамка (3) (условно показана контуром) с образцом (4) (стальной пластиной, имеющей размеры  $80 \times 140 \times 4$  мм); слой пенококса (5) на пластине обращён вниз. Над рамкой вдоль колонок также может свободно двигаться (падать) рамка (6) с бойком (7). Таким образом, установка реализует два способа ударного воздействия на пенококс: когда на рамку, в которой закреплен образец, падает рамка с бойком (воздействие бойка); и когда сама рамка с образцом падает на основание (падение рамки). Наличие возможности реализовать два типа ударного воздействия на пластину с пенококсом в рамках одной установки, а также относительная простота ее конструкции, являются достоинствами данной установки. Недостатком является малое расстояние между рамкой, в которой закрепляется образец, и основанием установки; в том случае, когда установка используется в режиме «удар бойка», в этом пространстве должен поместиться весь объем образовавшегося на пластине пенококса, не подвергаясь при этом сдавливанию; однако некоторые огнезащитные композиции при отжиге образуют

сравнительно объемный слой пенококка, не обладающий при этом высокой упругостью (как, например, в случае интумесцентных композиций на основе интеркалированного графита) – такой пенококсовый слой не сможет «свободно войти» в пространство между рамкой и основанием установки. Решением может являться нанесение исходного покрытия с меньшей толщиной.

Высота, с которой боек бьет по образцу (либо высота падения рамки с закрепленным в ней образцом), составляет 14,5 см. Суть методики заключается в регистрировании следующего ряда показателей, которые можно получить путем использования описанной установки и благодаря которым можно оценить адгезионно-когезионные свойства пенококка: количество ударов, которое сможет выдержать пенококсовый слой до первых следов появления когезионного или адгезионного отрыва; масса обрушившегося пенококка после как минимум пяти ударных воздействий; характер отрыва пенококка (адгезионный или когезионный). В случае, если после пяти ударных воздействий не наблюдается следов адгезионного или когезионного отрыва пенококка, производят еще пять ударных воздействий (в сумме десять) и измеряют массу обрушившегося пенококка. Если и в этом случае пенококсовый слой остается в целостности, то в качестве результата в данных условиях принимается его 100%-ная адгезия к подложке и отсутствие когезионного отрыва. Если обрушение пенококка регистрируется, то измеряется масса обрушившегося пенококка (после пяти или десяти ударных воздействий); оставшийся на пластине пенококк срезается ножом и также взвешивается. На основании этих данных рассчитывается коэффициент сцепления ( $K_{cy}$ ) как отношение массы оставшегося на пластине пенококка  $m_{ост}$  к общей массе пенококка  $m_{исх}$  (сумма масс обрушившегося пенококка и пенококка, оставшегося на пластине); величина  $K_{cy}$  принимается как показатель, определяющий адгезионно-когезионные свойства пенококка.

$$K_{cy} = m_{ост} / m_{исх}$$

Методику апробировали в нескольких экспериментах (в частности, оценивали влияние функциональных добавок в интумесцентной композиции на адгезионно-когезионные свойства пенококка – глава 3). Подготовили образцы пластин с нанесенными составами №1-1, 1-2, 2-1 и 2-2, которые участвовали в огневых испытаниях по контрольному методу, произвели их отжиг в муфельной печи и оценили адгезионно-когезионные свойства покрытий на малых образцах вне условий высокой температуры и при применении ударного воздействия (табл. 5).

Таблица 5. Результаты определения коэффициента сцепления разработанных интумесцентных составов

№ состава	$K_{всп}$	$K_{сц}$
1-1	28	77
1-2	35	80
2-1	40	62
2-2	36	93

В целом, результаты огневых испытаний подтвердились и покрытие №2-1 действительно образует пенококсовый слой с худшими значениями адгезионно-когезионных характеристик; это важно понимать еще до проведения огневых испытаний, поскольку в ходе последних пенококсовый слой не в 100% случаев обрушится или отслоится – в одном испытании это произошло, а в другом нет. Но сравнение эксплуатационной эффективности составов еще на этапе разработки не является дорогостоящим мероприятием и может встроиться в технологический процесс разработки огнезащитных материалов, что только позитивно скажется на общем уровне качества выпускаемых материалов.

Учитывая важность определения адгезионно-когезионных характеристик пенококса в лабораторных условиях, до проведения огневых испытаний, актуальным вопросом также становится внедрение лабораторной методики оценки огнезащитной эффективности интумесцентных составов, ведь как говорилось ранее, такая практика ограничивается лишь определением коэффициента вспучивания. В официальных документах отсутствует описание лабораторных методик, позволявших бы оценить огнезащитные показатели интумесцентного покрытия непосредственно в процессе его разработки и скорректировать его рецептуру без необходимости проведения огневых испытаний, которые являются дорогостоящими и трудоемкими. Данное обстоятельство влияет на рынок огнезащитных материалов в целом – наличие закрепленной государственным стандартом экспресс-методики по оценке огнезащитных свойств интумесцентных составов позволило бы значительно снизить объем контрафактной продукции на рынке.

В рамках исследования было разработано две таких методики, сущность которых аналогична таковой у метода определения огнезащитной эффективности ГОСТ 53295-2009 и заключается в определении времени от начала огневого воздействия на образец с огнезащитным покрытием до наступления предельного состояния; отличаются условия самого испытания и вид образцов.

Первая установка (и, соответственно, методика) была разработана на начальном этапе исследования, для дальнейшего понимания назовем установку «асбестовая труба». Оборудование и приборы, необходимые для реализации методики:

1. печь электрическая с нагревом до 750 – 800 °С;
2. термоэлектронный преобразователь с хромель-алюмелевой термопарой для регулирования и контроля температуры нагрева;
3. термометр цифровой модели HI 935005 в комплекте с термоэлектрическим преобразователем HI 766F фирмы Hanna Instruments для измерения температуры внутренней поверхности стенки металлической трубки;
4. электромагнитно-акустический толщиномер А1270;
5. образец для испытаний - металлическая трубка (наружный диаметр 15,4 мм, толщина стенки 1,2 мм) с нанесенным слоем огнезащитного состава; для испытания одного огнезащитного состава изготавливаются два одинаковых образца;
6. таймер.

Установка и образец для испытаний представлены на рис. 11.



Рисунок 11. Установка «асбестовая труба» и образец для испытаний

Установка представляет собой трубу из термостойкого стекла диаметром 12 см, помещенную в теплоизолирующую оболочку из асбеста; между трубой и оболочкой проложен нагревательный элемент, соединенный с регулятором температуры; температурный предел элемента – 700 °С. На наружную поверхность образца (стальной трубки) вручную (кистью) наносился слой огнезащитного состава. Образцы сушились в течение 6 часов при температуре 60 °С и 18 часов при обычной температуре. Производилось измерение толщины огнезащитного покрытия с помощью электронного толщиномера. Затем покрытая огнезащитным составом часть образца устанавливалась в предварительно нагретую до 550 – 600 °С электрическую печь (трубу) на глубину 10 см. Внутри образца устанавливался электронный термометр, включался таймер и производилось измерение показаний температуры внутренней стенки трубки во времени. Фиксировалось время

достижения пороговой температуры внутренней стенки образца (500 °С). По этому показателю проводилась сравнительная оценка огнезащитной эффективности испытываемых интумесцентных составов.

Для реализации второй методики требуются следующие оборудование и приборы:

1. газовая горелка Energy GT-04;
2. термоэлектронный преобразователь с хромель-алюмелевой термопарой для регулирования и контроля температуры нагрева;
3. flash-накопитель, на который в автоматическом режиме записывались показания термоэлектронного преобразователя (зависимость температуры от времени);
4. образцы, изготовленные следующим образом – к одной из сторон стальной пластины с размерами 40×120×3 мм приваривался полый стальной цилиндр высотой 20 мм и с толщиной стенок 2 мм; для испытания одного огнезащитного состава изготавливаются два одинаковых образца;
5. штатив лабораторный.

Установка и образец для испытаний представлены на рис. 12.

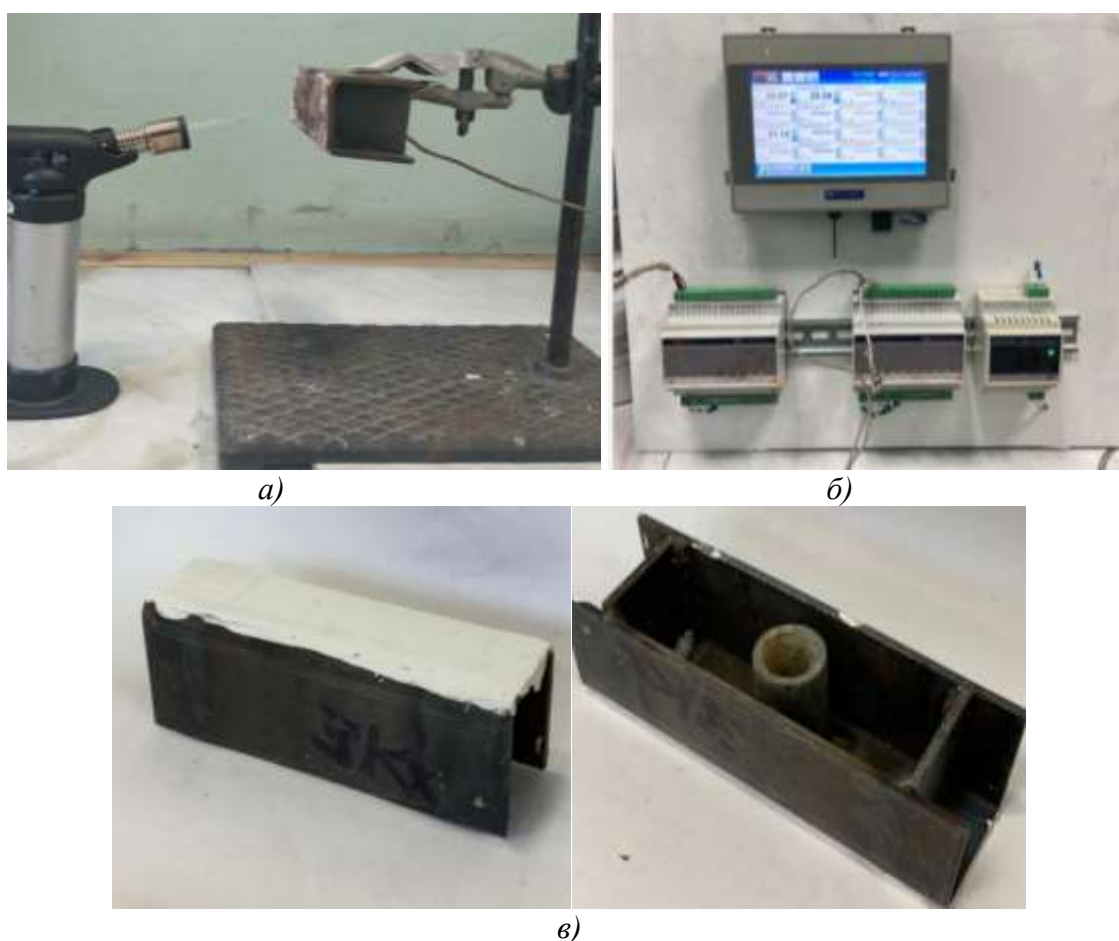


Рисунок 12. Лабораторная установка для испытаний на огнезащитную эффективность: а) пластина с закрепленной термопарой; б) термоэлектрический преобразователь; в) образец для испытаний

Испытания проводятся следующим образом. Огнезащитные составы наносили на ту сторону пластины, на которую не был приварен цилиндр; нанесение производилось аппликатором в 4 слоя по 300 мкм (по мокрому) с послойной сушкой 24 часа. После нанесения последнего слоя образцы выдерживались не менее 7 суток при температуре  $(20\pm 2)$  °С. С необогреваемой стороны к пластине подводилась термопара и фиксировалась теплоизоляционным материалом в полости приваренного цилиндра. Таким образом, благодаря конструкции образца удалось добиться фиксации термопары с необогреваемой стороны и одновременной ее теплоизоляции с целью снижения влияния теплового потока на результат испытания. Образец фиксировался лапкой штатива на высоте 15 см от опорной поверхности штатива. Включалась газовая горелка и пламя воздействовало на покрытую огнезащитным составом сторону образца. Термопара регистрировала температуру необогреваемой стороны пластины в ходе испытания, и с помощью термоэлектрического преобразователя данные записывались на flash-накопитель. В итоге получали массив данных время-температура, который обрабатывали в MS Excel и строили зависимость температуры на необогреваемой стороне образца от времени с начала испытания.

В рамках данной методики, для ее практической апробации, провели испытания тех же 4-х составов, которые ранее испытывались по модифицированной контрольной методике. Получили графические зависимости температуры на необогреваемой стороне испытательного образца от времени испытания. Эти зависимости представлены на рис. 13, кривые показывают средние значения, полученные в результате двух испытаний. В таблице 6 представлены средние численные параметры по результатам данного испытания. Сравнение производилось с контрольным образцом (КО) без нанесенного огнезащитного покрытия.

Таблица 6. Результаты лабораторных испытаний по методике №2

№ образца пластины с нанесенным ОС	Время выхода на «плато», мин	Разница температур с КО на 15 минуте, °С	Значение температуры на 15 минуте, °С
1-1	4:35	140,4	261,98
1-2	3:20	96,88	305,48
2-1	5:46	160,03	242,33
2-2	4:36	130,53	271,83

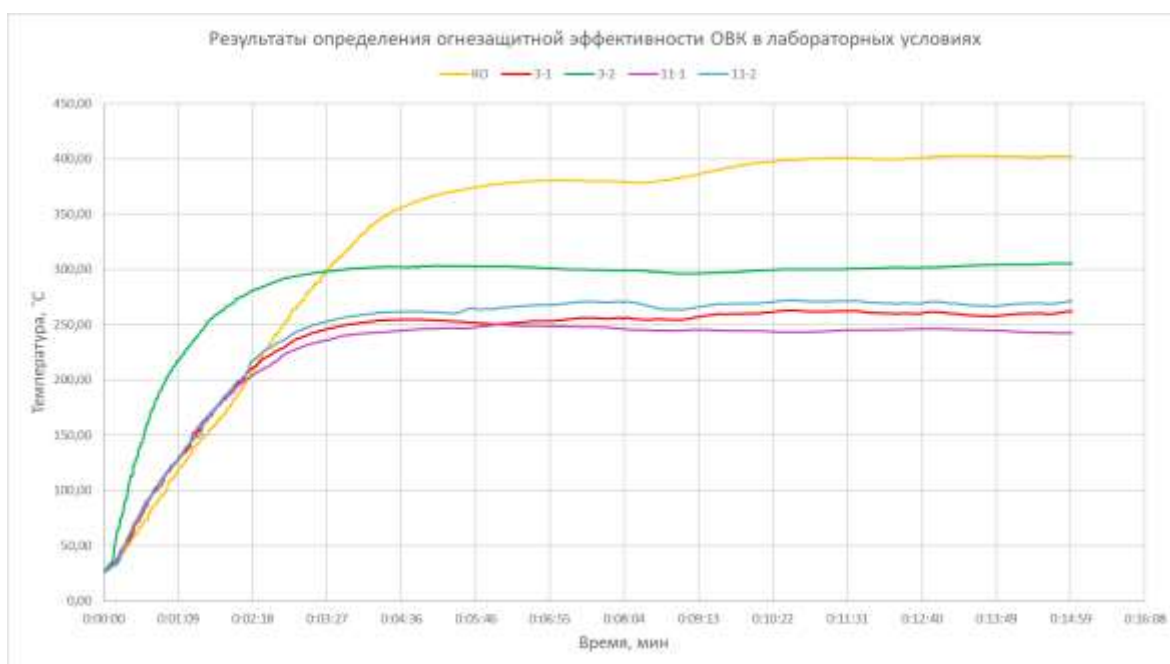


Рисунок 13. График нагрева образцов с использованием газовой горелки «Energy GT-04»

Если соотнести между собой полученные данные, то становится видно, что у композиций на китайском сырье (1-1 и 2-1) время выхода на плато наступает позже, разница температур с КО на 15-й минуте больше, а значение температуры на 15-й минуте ниже, в сравнении с ОВК на европейском сырье; то есть эти покрытия начинают «работать» позже, но в итоге формируют более термостойкий пенококсовый слой. Тенденция также есть в отношении полимерного связующего – образцы 2-1 и 2-2 на основе поливинилбутираля выходят на плато позже аналогичных составов на виниловом связующем, но по значениям температуры они проявляют себя как более термостойкие. Среди всех испытываемых составов выделяется 2-1 со значительно большим по сравнению с другими временем выхода на плато, а также сравнительно лучшими показателями огнезащитной эффективности.

В целом, из результатов, получаемых при реализации предложенной методики, можно извлечь ряд интересных и важных данных, и таким образом значительно расширить представление о характеристиках разрабатываемых составов, качественно оценить покрытия по параметру «хуже-лучше», и отобрать образцы с наилучшими показателями.

Имея на руках как лабораторные данные, так и данные огневых испытаний 4-х пластин по модифицированному контрольному методу, можно определить степень корреляции между этими данными и тем самым дать оценку адекватности данных методов и их совместной применимости. Поскольку порядок данных в лабораторных и огневых испытаниях различается (в рамках лабораторных испытаний измерение температуры производилось с шагом 1 сек, в рамках огневых испытаний – с шагом 2 мин), тем самым, не оставляя возможности рассчитать

коэффициент корреляции напрямую по массиву данных, произвели наложение друг на друга графиков изменения температуры образца в ходе масштабных огневых испытаний и испытаний в лабораторных условиях (рис. 14). Это является возможным благодаря тому, что даже с учетом разных условий нагревания, интумесцентное покрытие в целом ведет себя одинаково – наблюдается зависимость температуры от времени, близкая к параболической, когда на начальном этапе нагревания температура с необогреваемой стороны пластины растет относительно быстро (за счет того, что покрытие еще не начало «работать», т.е. не образовался пенококсовый слой и прогрев пластины идет быстро), а затем зависимость температуры от времени теплового воздействия приобретает практически линейный характер. Такая картина наблюдается как в лабораторных условиях (где зависимость становится линейной начиная примерно с 4й минуты испытания), так и при огневых испытаниях (где наблюдается либо одна линейная зависимость в промежутке с 20-й по 34-ю минуту – для менее термостойких образцов, и два линейных участка – для более термостойких, например, образца 2-2).

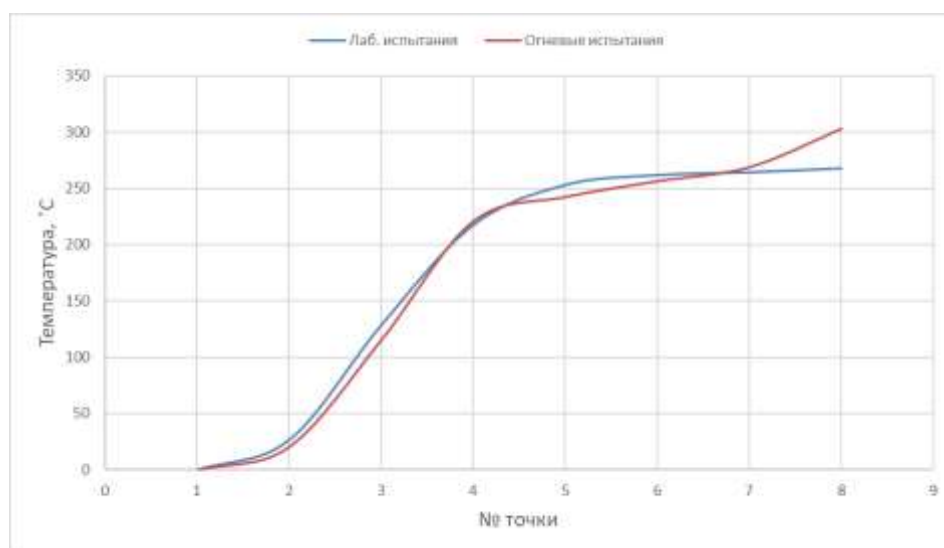


Рисунок 14. Совмещенные графики масштабных огневых испытаний и испытаний в лабораторных условиях образца 2-2

Данные графики имеют близкий вид, а график зависимости температуры при лабораторных испытаниях от температуры при огневых испытаниях практически линейно возрастает (рис. 15).

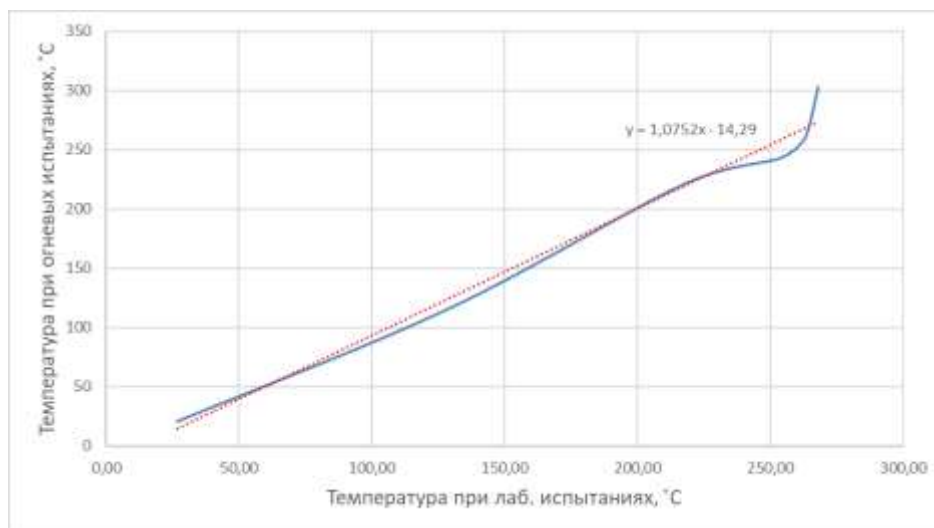


Рисунок 15. Зависимость между двумя рядами данных с наложенной линией линейного тренда

Можно увидеть положительную корреляцию между данными, полученными в ходе определения огнезащитной эффективности в лабораторных условиях и в условиях огневых испытаний.

Таким образом, предложенные методики оценки огнезащитной эффективности и адгезионно-когезионных характеристик пенококса в лабораторных условиях могут быть полезны в рамках общего уровня совершенствования огнезащитных покрытий, а получаемые благодаря им результаты коррелируют с результатами огневых испытаний.

Процесс контроля качества огнезащитных составов не ограничивается только лишь «предварительными» исследованиями, включающими в себя определение лакокрасочных свойств, адгезии, огнезащитной эффективности и т.д. Следующий за этим этап собственно эксплуатации состава также включает в себя процедуры контроля качества, осуществляемые надзорными и мониторинговыми организациями. В процессе эксплуатации огнезащитное покрытие подвергается старению, которое может повлечь за собой механические дефекты; адсорбирует на себе влагу (в случае эксплуатации в экстерьере) или химические соединения (в случае эксплуатации, например, в цеху погрузки или производства органических удобрений); все это ведет к тому, что спустя какой-либо срок с начала эксплуатации покрытие может потерять свои лакокрасочные и/или огнезащитные свойства. Для контроля этих свойств в процессе эксплуатации применяется ряд нормированных методик, которые, однако, не в полной мере справляются с этой задачей, чему посвящена следующая глава.

#### **Выводы по главе:**

- исходя из результатов огневых испытаний, продемонстрировавших критическое влияние адгезионно-когезионных свойств пенококса на итоговую огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия, и на основании существующих подходов, была реализована установка и

разработана соответствующая методика оценки адгезионно-когезионных характеристик пенококсовых слоев в лабораторных условиях, произведена апробация данной методики в ряде предыдущих работ и в рамках данного исследования, показавшая корреляцию с результатами огневых испытаний;

- собраны установки и разработаны методики оценки огнезащитной эффективности интумесцентных покрытий на малых образцах стальных трубок и пластин, реализуемые в лабораторных условиях и апробированные на основе результатов огневых испытаний;
- описанные методики предлагаются как комплекс для лабораторной оценки свойств интумесцентных материалов, которая может проводиться на этапе их разработки и в преддверии сертификационных испытаний для выявления действительно эффективных рецептов, сокращения расходов на огневые испытания и, как следствие, повышение общего уровня качества выпускаемых огнезащитных материалов.

**В четвертой главе** описаны недостатки существующих подходов к идентификации интумесцентных покрытий в процессе эксплуатации, показано несоответствие идентификационных характеристик, получаемых методами термического анализа, результатам огневых испытаний, и предложен метод кислородной микрокалориметрии с целью расширения диапазона определяемых идентификационных характеристик и, соответственно, более полного анализа свойств интумесцентных материалов.

Для контроля технического состояния огнезащитного покрытия, нанесенного на строительную конструкцию, существует комплекс процедур мониторинга, установленный Сводом Правил 432.1325800.2019 «Покрытия огнезащитные. Мониторинг технического состояния».

Согласно п. 5.1.2 СП 432.1325800.2019, мониторинг технического состояния огнезащитных покрытий включает четыре этапа:

- этап I - анализ проектно-технической, исполнительной и эксплуатационной документации и создание структуры базы данных;
- этап II - заполнение базы данных результатами предыдущих обследований (сведения о дефектах, ремонтно-восстановительных работах);
- этап III - создание базы на основе инструментальных обследований. Входными данными являются результаты обследований по оценке внешнего вида огнезащитных покрытий, определению адгезии, толщины покрытий, результатов лабораторных исследований, установлению параметров эксплуатационной среды;
- этап IV - уточнение необходимых данных о техническом состоянии огнезащитных покрытий. На данном этапе назначается обследование

огнезащитных покрытий, определяются методы оценки технического состояния огнезащитных покрытий.

Диагностические процедуры, помимо прочего, направлены на оценку сохранения огнезащитных свойств покрытий в процессе их эксплуатации, и этот аспект диагностики представляет наибольший интерес в рамках данного исследования. Такая оценка, согласно п. 9.4.1 СП 432.1325800.2019, проводится в соответствии с методикой ВНИИПО «Оценка огнезащитных свойств покрытий в зависимости от сроков их эксплуатации». Данная методика включает в себя процедуры отбора образцов, визуальной оценки, измерения толщины огнезащитных покрытий, определения их коэффициентов вспучивания, а также термический анализ отобранных образцов (выполняемый в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 53293-2009 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа»). Помимо этого, п. 9.5 СП 432.1325800.2019 гласит, что «Для контроля сохранности огнезащитного покрытия в процессе эксплуатации рядом с готовой конструкцией в удобном с точки зрения эксплуатации здании или сооружении месте, но в условиях, аналогичных условиям эксплуатации защищаемых конструкций, должны помещаться контрольные пластины по ГОСТ Р 53295. Количество контрольных пластин определяется исходя из заявленного гарантийного срока эксплуатации (не менее четырех пластин на каждые 10 лет эксплуатации)». Хотя данное понятие и не закреплено в нормативных документах, но далее по тексту такие контрольные образцы (пластины), служащие для оценки сохранения огнезащитных свойств покрытий, будем называть «образцы-свидетели».

Итак, процесс оценки сохранения огнезащитных свойств огнезащитных покрытий включает в себя два методологических направления – аналитическая идентификация образцов огнезащитных покрытий методами термического анализа и проведение огневых испытаний контрольных пластин с огнезащитным покрытием (образцов-свидетелей) согласно ГОСТ 53295-2009.

Методы термического анализа (ТА) включают себя следующие: термогравиметрический (ТГ); термогравиметрический по производной (ДТГ); дифференциально-термический анализ (ДТА) или дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК). В случае огнезащитных материалов, ГОСТ 53293 устанавливает две группы идентификационных характеристик – значимые и качественные. Идентичность исследуемого образца образцу-эталону определяется совпадением основных (значимых) ДТГ-максимумов и при условии, что экспериментальные значения  $t$ - и  $F$ -критериев для каждой значимой характеристики ТА меньше теоретических значений. Методика ВНИИПО, опирающаяся на положения ГОСТ 53293, гласит, что, во-первых, критерием

снижения огнезащитной эффективности интумесцентного материала является уменьшение коэффициента вспучивания, определяемого визуально после ТА исследований; и, во-вторых, критерием сохранения огнезащитной эффективности покрытия в ходе эксплуатации служит выполнение следующего ряда условий:

«- зависимости ТГ, ДТГ, а в оговоренных случаях ДТА или ДСК имеют подобный вид:

1) соответственно совпадает количество интервалов деструкции;

2) совпадает количество пиков ДТГ, ДТА или ДСК;

- среднеарифметические значения идентификационных ТА параметров ОЗП укладываются в доверительный интервал аналогичных параметров эталона (условие идентичности свойств).

В случае частичной (допустимой) потери свойств расхождения среднеарифметических значений ТА идентификационных параметров (в диапазоне 150 - 550 °С) для испытываемого образца и эталона (для соответствующих видов ОЗП) не должны превышать 25 %».

Сомнения вызывают оба критерия: во-первых, коэффициент вспучивания сам по себе не определяет огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия, что было показано в Главе 3; это, несомненно, один из важных критериев, однако в условиях реального пожара, когда в дело вступает не только фактор повышенной температуры, но также воздействие открытого пламени совместно с турбулентными газоздушными потоками и возможные механические воздействия на строительную конструкцию, более важным становится критерий сохранности пенококса на защищаемой конструкции (его адгезионные свойства); также, методика ВНИИПО учитывает лишь фактор изменения абсолютного значения коэффициента вспучивания, не принимая во внимание структуру пенококса и его механическую прочность (которые, как известно, вносят свой значительный вклад в огнезащитную эффективность).

Во-вторых, ограничиваясь применением лишь методов ТА, невозможно с полной уверенностью судить о том, что интумесцентное покрытие потеряло свою огнезащитную эффективность в процессе эксплуатации. Естественно, что кривые ТА, соответствующие материалу-эталону и материалу, бывшему в эксплуатации, будут различаться; к этому приводит масса факторов – старение связующего полимера в составе огнезащитного покрытия, адсорбция на покрытии химических соединений в случае эксплуатации в агрессивной среде, миграция и вымывание огнезащитных компонентов в случае применения водно-дисперсионных составов и т.д. В исследованиях О.В. Беззапонной подробно рассмотрены факторы, влияющие на неидентичность кривых ТА, и, в частности проведен эксперимент по замене одного из компонентов ОЗМ на отечественный аналог с целью определить влияние такой замены на поведение материала и соответственно – на вид кривых ТА.

Эксперимент показал значительные различия вида кривых ТА для двух исследуемых материалов, то есть замена лишь одного компонента ОЗМ приводит к тому, что материалы по результатам ТА уже будут неидентичны; но при этом, говорить о том, что материал с замененным компонентом будет иметь меньшую огнезащитную эффективность, или пытаться предсказывать его поведение в случае реального пожара по одним лишь результатам ТА – нецелесообразно; ведь, как говорилось выше, условия ТА не учитывают многих факторов, которые воздействуют на ОЗМ в случае пожара.

В рамках настоящего исследования также активно применялись методы ТА, поскольку они безусловно расширяют представления о свойствах интумесцентных композиций. В частности, было проведено ТА-исследование образцов тех же огнезащитных составов, которые подвергались огневым испытаниям, описанным в Главе 2. Исследование проводилось в ИЦЭП НИИПИИИТвОБЖ на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Провели две серии исследований, соответствующие двум проведенным ранее огневым испытаниям составов по модифицированному контрольному методу (табл. 4). На рис. 16-18 представлены результаты ТА-исследования (соответствие наименований образцов на графиках: ОВП1 – 1-1; ОВП2 – 1-2; ОВП3 – 2-1; ОВП4 – 2-2); приведены усредненные показатели по результатам 3-х измерений для каждого образца.

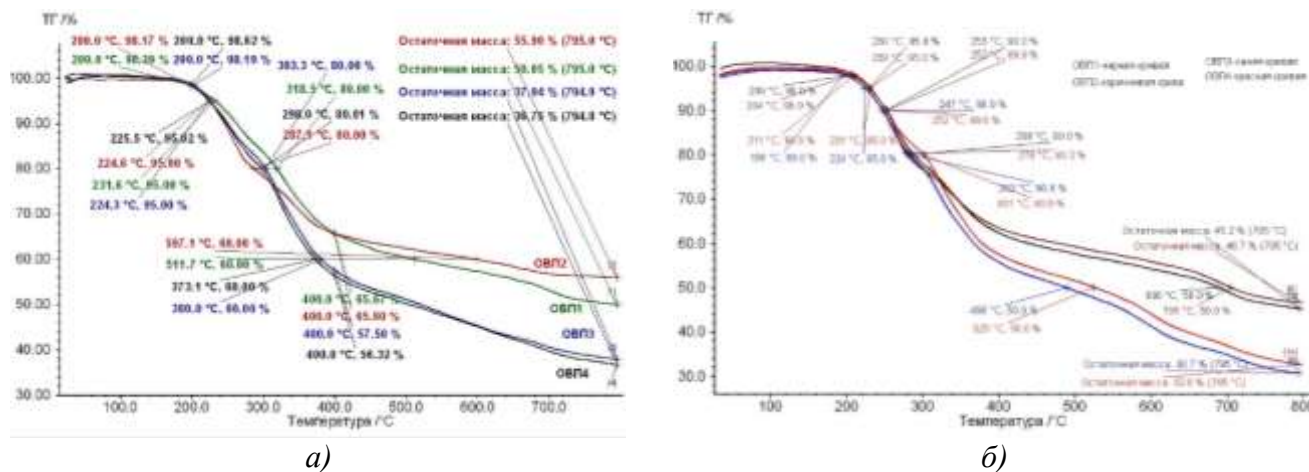
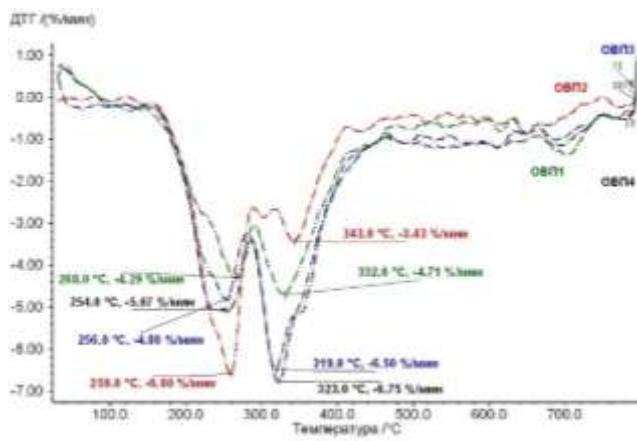
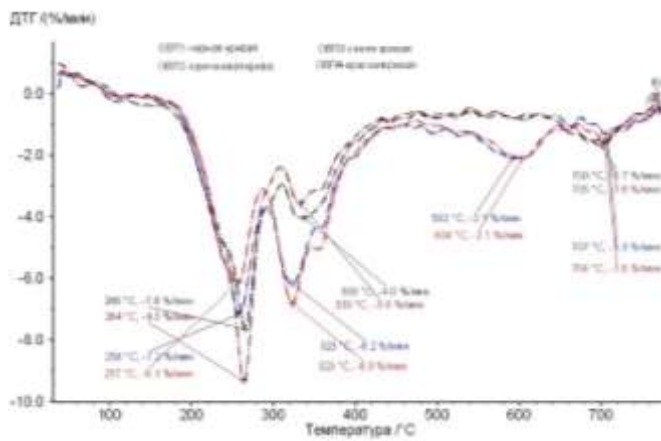


Рисунок 16. ТГ-кривые исследуемых огнезащитных составов: а) серия 1; б) серия 2

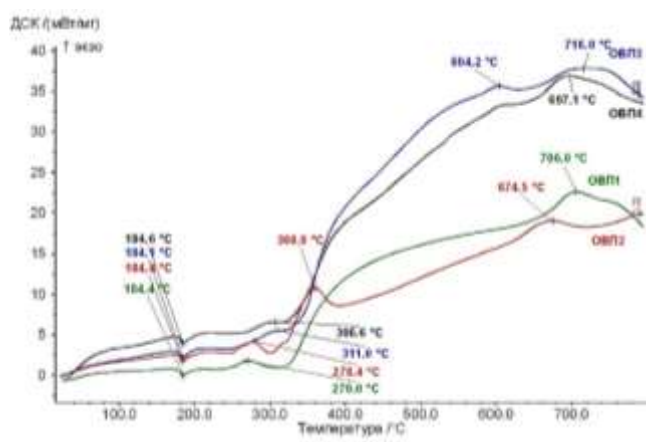


а)

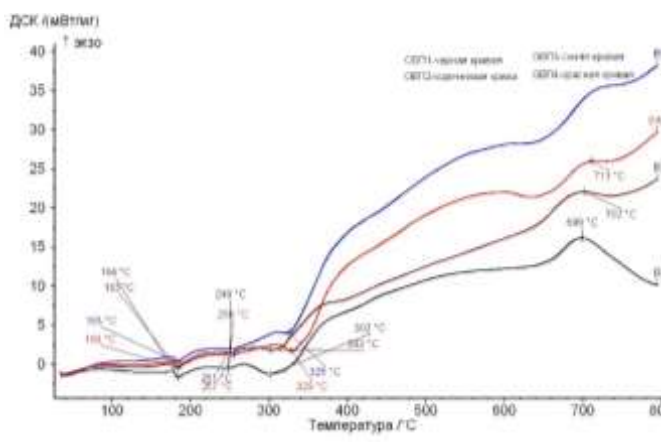


б)

Рисунок 17. ДТГ-кривые исследуемых огнезащитных составов: а) серия 1; б) серия 2



а)



б)

Рисунок 18. ДСК-кривые исследуемых огнезащитных составов: а) серия 1; б) серия 2

В таблице 8 представлены усредненные показатели термоаналитического исследования образцов интумесцентных составов.

Таблица 8. Термоаналитические показатели образцов интумесцентных составов

Образец	ДСК-эндоэффект, °С			Скорость потери массы при температуре (ДТГ), %/мин				Зольность при 800 °С, %
	1	2	3					
ОВП1 (1-1)	184	249	302	7,6 (266)	4,0 (338)	-	1,7 (700)	45,2
ОВП2 (1-2)	183	250	303	9,3 (264)	3,6 (333)	-	1,6 (705)	46,7
ОВП3 (2-1)	183	251	325	7,2 (258)	6,2 (323)	2,1 (592)	1,3 (707)	30,7
ОВП4 (2-2)	183	257	329	6,1 (257)	6,8 (323)	2,1 (604)	1,6 (704)	32,6

Также зафиксировали вид исследуемых образцов после проведения ТА-исследования, который представлен на рис. 19-22.



Рисунок 19. Образец ОВП1 после ТА



Рисунок 20. Образец ОВП2 после ТА



Рисунок 21. Образец ОВП3 после ТА



Рисунок 22. Образец ОВП4 после ТА

По ТГ кривым зольный остаток (при 800 °С) образцов ОВП1 (45,2 %) и ОВП2 (46,7 %) больше почти на 15%, чем у образцов ОВП3 (30,7%), ОВП4 (32,6%). При дальнейшем сравнении термических характеристик образцов обнаружено, что образец ОВП1 схож с образцом ОВП2, а образец ОВП3 схож с образцом ОВП4.

При анализе ДСК кривых видно, что температура первого эндотермического пика, связанного, вероятнее всего, с морфологическим переходом пентаэритрита для всех образцов ОВП1-4 схожа и составляет около 183 °С. Температура второго эндотермического пика, связанного, очевидно, с термолизом пентаэритрита и полифосфорной кислоты, отличается незначительно и составляет около 250 °С. Температура третьего эндоэффекта для образцов ОВП1-4 значительно отличается. Для образцов ОВП3, ОВП4 она почти на 22-27 °С выше, чем у образцов ОВП1, ОВП2.

На ДТГ кривой образцов ОВП1-4 имеются два интенсивных пика в области 200-300 °С и в области 300-400 °С. Температуры максимумов скоростей потери массы образцов ОВП1,2 в области 200-300 °С выше на 6-9 °С, чем у образцов ОВП3,4, при этом скорости потери массы образцов ОВП1-4 отличаются незначительно. У образцов ОВП3,4 присутствует дополнительный максимум на ДТГ кривой в области 550-650 °С (592 и 604 °С). Кроме того, у всех образцов ОВП1-4 присутствует пик на ДТГ-кривой в интервале температур 650-750 °С, характеризующий процесс выгорания пенококса.

Как видно из рисунков 19-22, внешний вид образцов ОВП1-4 отличался друг от друга. Образцы ОВП1 и ОВП2 по внешнему виду (объем, структура, кратность пенококса) схожи. По объему остаток образцов ОВП1 и ОВП2 после исследования меньше, чем остаток образцов ОВП3 и ОВП4. Объем образовавшегося пенококса у

образцов ОВПЗ и ОВП4 больше, чем у образцов ОВП1 и ОВП2, а величина зольного остатка соответственно меньше.

Не наблюдается сколько-нибудь значимой разницы между образцами, содержащими одно полимерное связующее и разное интумесцентное сырье. При этом, разница между образцами №1,2 и 3,4 существенна, и ее причина, очевидно, заключается в разной природе полимерных связующих. Поливинилбутираль, являющийся связующим в композициях №3 и 4, разлагается при температуре выше 160 °С на воду и бутаналь; наличие в системе дополнительного источника альдегидов (помимо пентаэритрита), усиливает процесс пенообразования (которое происходит при взаимодействии альдегидов с меламинам в присутствии полифосфата аммония), что может объяснять более стремительную потерю массы образцов №3 и 4, больший выход пенококса и меньшие показатели зольного остатка, чем у образцов №1 и 2; сравнительно низкие значения зольного остатка у образцов №3 и 4 в большей степени свидетельствуют о более полном превращении твердых компонентов состава во вспененный карбонизат (обладающий, естественно, меньшей массой, чем исходный интумесцентный состав в отвержденном виде), чем о более низкой термостойкости образующегося пенококса (контролируемый температурный режим и отсутствие пламени в камере анализатора не способствуют быстрой сублимации пенококса). В итоге получается, что данные ТА не согласуются с данными огневых испытаний, соответственно, судить о каких-либо теплоизолирующих свойствах пенококса по данным ТА некорректно; это же положение можно перенести в те обстоятельства, когда огнезащитное покрытие, бывшее в эксплуатации, подвергается мониторингу состояния – скорее всего, вид ТА-кривых и значения ТА-параметров такого образца будут отличаться от таковых у эталонного образца, однако это может совсем не значить уменьшение огнезащитной эффективности покрытия. Полученные результаты, помимо прочего, снова и явно показывают прямую зависимость свойств интумесцентного материала от типа полимерного связующего.

Если вернуться к вопросу возможной неидентичности двух проб одного и того же огнезащитного материала, один из которых был в эксплуатации, а другой является запрошенным от производителя образцом-эталонном, то в расчет нужно брать тот факт, что за время эксплуатации материала производитель мог произвести замену некоторых компонентов в рецептуре на аналоги; соответственно, запрошенный через 5 лет или даже через год образец-эталон хоть и будет иметь ту же рецептуру, но различия в свойствах используемых компонентов могут внести свой вклад в неидентичность ТА-кривых. Изменения в рецептуре огнезащитных составов – это повсеместная практика; проводить пересертификацию интумесцентного состава при каждой замене какого-то из компонентов на аналог – экономически нецелесообразно, особенно в рамках

существующих методик испытаний; методика ВНИИПО не подразумевает того, что при нанесении состава должны быть сохранены его образцы для последующей диагностики во время эксплуатации. И производитель с малой долей вероятности будет использовать ту же компонентную базу для производства этого состава, что и в момент нанесения исследуемого огнезащитного покрытия. Например, ООО «ФНПП «Гефест», производящее выпуск водно-дисперсионных составов для металлических, деревянных конструкций и кабельной продукции, в период с 2018 по 2022 г. использовало следующие марки компонентов интумесцентной триады (табл. 9).

Таблица 9. Марки интумесцентного сырья, использованные ООО «ФНПП Гефест» в период 2018-2022 гг., и значения их температуры плавления

<b>Полифосфат аммония</b>	
Марка	Температура плавления (разложения), °С
Exflam APP 201	286
Exolit APP 422	>275
Antiflame APP-2	225
<b>Меламин</b>	
Марка	Температура плавления (разложения), °С
Melafine	354
MMRU 99	354
<b>Пентаэритрит</b>	
Марка	Температура плавления (разложения), °С
Microlon 98 «М-40»	240 (фактич. 257)
Charmor PM40	260
PMRU 99	180

В качестве критерия различия данных компонентов выбрали только температуру их плавления (разложения), однако и этого критерия вполне достаточно, ведь температура разложения основных компонентов интумесцентной триады напрямую влияет на процесс термолитического синтеза пенококсового слоя, что, в свою очередь, будет отражаться на ТА-кривых двух разных материалов, идентичность которых не сможет быть доказана. И здесь даже излишне будет упоминать о различии в качестве сырья разных производителей, что в свою очередь влияет на массу других свойств компонента, помимо его температуры плавления; подобные исследования были ранее проведены для еще одного важного компонента интумесцентных составов – диоксида титана – и было показано, как различная природа поверхностной обработки его частиц влияет на термоаналитические показатели интумесцентных покрытий и их коэффициент вспучивания. Например, разница в коэффициенте вспучивания двух композиций, содержащих диоксид титана в разных модификациях и с разной поверхностной

обработкой, составила 44%; при этом их термоаналитические характеристики близки и лежат в пределах доверительного интервала. Однако заявлять, что это два одинаковых материала все же нельзя, ведь заранее известно о замене одного из важных компонентов состава.

В работе С.В. Уткина и Н.В. Семеновой методами ТА исследовался ряд образцов интумесцентных покрытий от разных производителей. При этом, образцы подвергались искусственному старению на 3 и 6 лет. Вид термоаналитических кривых для несостаренного образца и образцов, подвергшихся искусственному старению, подобен за некоторыми незначительными исключениями. То есть, в некоторых случаях методы ТА вообще не предоставляют показательных результатов об изменениях, происходящих в ОЗМ за определенный срок его эксплуатации; в заключении работы прямо сказано, что «...установить качество огнезащитной обработки, изменения огнезащитной способности покрытия в процессе его эксплуатации данным методом невозможно, однако можно провести идентификацию огнезащитного состава при наличии его характеристик в базе данных прибора». Под идентификацией здесь понимается именно определение того, является ли исследуемый материал огнезащитным, с чем методы ТА как раз и справляются и на что их применение и должно быть в основном направлено (контроль материалов, поступающих на огневые испытания; контроль со стороны надзорных органов перед нанесением материала на объекте, и т.д.).

Применение инструментальных методов, в рамках которых исследуется малый объем навески интумесцентного материала, с одной стороны, кажется выгодным (т.к. не требуется производить трудоемких процедур нанесения интумесцентного состава), а с другой стороны – ограничиваться лишь методами ТА, как было показано выше, зачастую чревато некорректной интерпретацией свойств исследуемых материалов. С учетом этих факторов, еще на ранних этапах исследования возникла идея применения метода кислородной микрокалориметрии (КМК) в качестве дополнения к методам ТА. Принцип КМК заключается в разделении процесса горения полимерного материала на две стадии: пиролиз материала в отсутствие кислорода и последующее окисление летучих. Как и в более традиционном методе термогравиметрического анализа, испытуемый образец (достаточно малый, чтобы исключить наличие значительного перепада температуры внутри образца) подвергается нагреву с постоянной скоростью роста температуры в атмосфере инертного газа. Отличие от ТГА заключается в том, что газообразные продукты пиролиза затем смешиваются с кислородом и полностью окисляются в камере сгорания, в которой поддерживается высокая температура (около 900 °С). При этом измеряется расход кислорода, поглощаемого при окислении летучих, а измеренный сигнал синхронизируется с динамикой роста температуры образца с учётом времени перемещения газовой смеси вдоль камеры

сгорания. По измеренному расходу кислорода определяется мощность тепловыделения, имеющего место при окислении летучих. В экспериментах регистрируется зависимость удельной мощности тепловыделения от температуры образца  $\dot{q}(T)$ , где  $T=T_0 + \beta t$ ,  $\beta$  – скорость нагрева.

Возникла идея провести исследование образцов интумесцентных покрытий на органической основе и сопоставить полученные результаты с данными ТА с целью установления их согласованности и дальнейшего понимания возможности их совместного применения для оценки степени утраты огнезащитных свойств покрытия в процессе эксплуатации.

В первую очередь, провели исследование методом КМК тех же 4-х разработанных составов: 1-1, 1-2, 2-1 и 2-2. Целью было получение ряда данных об этих образцах, сравнение их с аналогичными данными ТА для установления степени соответствия двух методов и заключение о целесообразности применения метода КМК совместно с методами ТА; далее будет проведено сравнение параметров искусственно состаренных образцов интумесцентных покрытий с использованием тех же методов и будет сделан вывод о степени чувствительности метода КМК к физико-химическим изменениям в материале при его старении.

На рис. 23 и в табл. 10 приведены результаты исследования вышеуказанных композиций методом КМК (пиролиз производился в атмосфере азота).

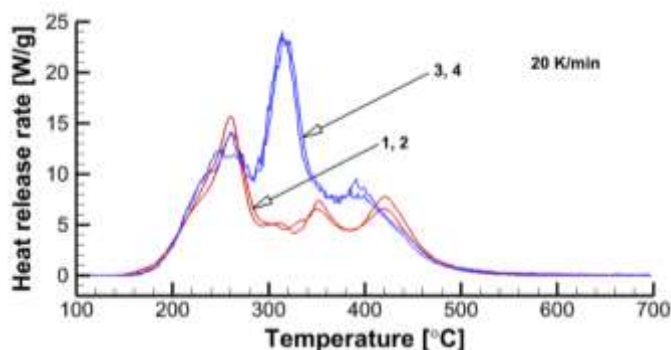


Рисунок 23. Результаты измерений КМК для образцов 1-4 при скорости нагрева 20 К/мин

Таблица 10. Результаты обработки измерений методом КМК для образцов 1-4

№ образца	T10%, °C	T50%, °C	T90%, °C	Макс. мощность тепловыделения, Вт/г	Макс. скорость реакции, 1/с	Пик T, °C	Теплота сгорания, кДж/г исх. вещества	Теплота сгорания, кДж/г летучих	Массовая доля кокса
1	224.3	304.9	434.5	13.93 ± 0.02	0.00254	261 ± 3	5.48 ± 0.2	10.7 ± 0.9	0.501 ± 0.027
2	226	301.6	435.3	15.69 ± 0.23	0.00288	260 ± 1	5.45 ± 0.3	12.2 ± 0.7	0.552 ± 0.001
3	234	315.7	415.8	23.38 ± 0.69	0.00296	315 ± 3	7.90 ± 0.5	14.4 ± 0.9	0.453 ± 0.003
4	233.7	314.2	414.4	24 ± 2	0.00304	318 ± 4	7.89 ± 0.3	14.7 ± 0.7	0.465 ± 0.001

И графическая, и табличная формы представления результатов дают четкое понимание, что парах образцов, имеющих в основе одно и то же полимерное связующее (образцы 1 и 2, 3 и 4), при пиролизе в условиях КМК протекают одинаковые процессы; при этом факт использования разного сырья для приготовления каждой пары образцов практически никак не определяется в рамках КМК, что подтверждает ранее озвученные положения – заранее известно, что образцы по своему составу неидентичны, но инструментальные методы не могут показать четких различий между ними. Образцы 3 и 4 на основе поливинилбутирала оказываются более калорийными, чем образцы на основе сополимера ВХ/ВА; мощность тепловыделения при окислении летучих продуктов пиролиза образцов 3 и 4 также выше; можно предположить, что это вносит свой вклад в более высокую огнезащитную эффективность композиций на основе поливинилбутирала – на окисление летучих продуктов их пиролиза требуется больше кислорода, который соответственно поглощается из зоны горения.

Очевидно, что благодаря методу КМК можно определить, помимо прочего, те же параметры материала, что и в методах ТА – температуры основных ступеней потери массы, массовую долю коксового остатка и скорость реакции пиролиза образца; соответственно, можно попытаться наложить друг на друга результаты ТА и КМК; это позволит оценить степень сходимости получаемых результатов в случае применения двух разных температурных режимов пиролиза (в атмосфере воздуха при скорости нагрева 20 °С/мин в случае ТА; в атмосфере азота при скорости нагрева 20 К/мин в случае КМК); на рис. 24-27 представлены совмещенные кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и КМК; в табл. 11 представлены более детально обработанные результаты ТГА из табл. 8.

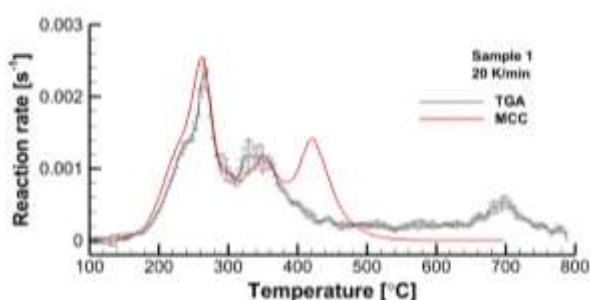


Рисунок 24. Образец 1 (1-1)

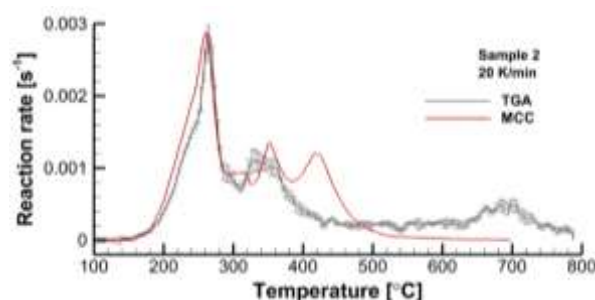


Рисунок 25. Образец 2 (1-2)

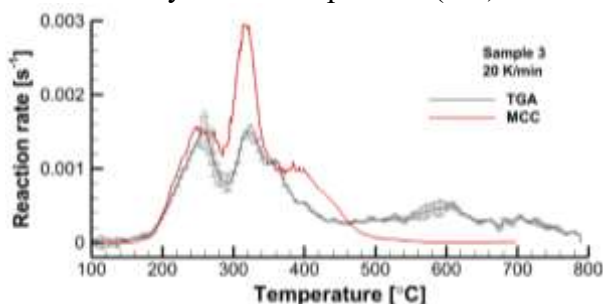


Рисунок 26. Образец 3 (2-1)

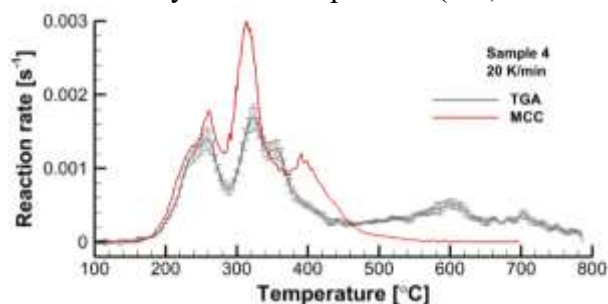


Рисунок 27. Образец 4 (2-2)

При сравнении образцов 1 и 2 следует отметить хорошее совпадение для первых двух пиков и сильное отличие в области высоких температур (выше 400 °С). Возможное объяснение заключается в том, что в первом пике выделяется большая часть горючего газа, и теплота сгорания этого газа близка к среднему значению. Далее (третий пик КМК) выделяется газ с большей теплотой сгорания, чем в первом пике, хотя и в меньшем количестве. При высокой температуре (более 500 К) продолжается выход летучих, но этот газ негорючий (теплота сгорания практически равна нулю). Для образцов 3 и 4 следует отметить сильное отличие расчётных значений скорости реакции начиная со второго пика. Возможное объяснение заключается в том, что в первом пике выделяются летучие, теплота сгорания которых близка к среднему значению, в то время как далее выделяется газ с гораздо большей теплотой сгорания. Потеря массы при высокой температуре (более 500 К) не связана с образованием горючего газа.

Таблица 11. Результаты обработки измерений методом ТГА для образцов 1-4

№ образца	T10%, °С	T50%, °С	T90%, °С	T90 - T10%, °С	Макс. скорость реакции, 1/с	Пик Т, °С	Массовая доля кокса
1	231.3	328.5	677.3	446	0.00232 ± 0.00024	267 ± 2	0.465 ± 0.011
2	232.8	324.9	674.1	441.3	0.00286 ± 0.00027	265 ± 2	0.459 ± 0.013
3	237.1	346.6	649.5	412.4	0.00152 ± 0.00057	320 ± 2	0.310 ± 0.011
4	239.7	348.4	651.4	411.7	0.0017 ± 0.00034	323 ± 2	0.335 ± 0.007

Значение массовой доли углистого остатка по результатам ТГА составляет в среднем  $0.46 \pm 0.01$  для образцов 1-2 и  $0.32 \pm 0.01$  для образцов 3-4. В методе КМК зарегистрированы более высокие значения ( $0.53$  для образцов 1-2 и  $0.46$  для образцов 3-4). Причина этого – окисление углистого остатка в потоке воздуха при проведении термогравиметрического исследования (что, естественно, более приближенно к условиям пожара).

Также произвели сравнение стабильности скорости нагрева в методах ТГА и КМК. На рис. 28 (а, б) представлены графики изменения скорости нагрева при измерениях методами ТГА и КМК при номинальном значении скорости 20 К/мин (красная линия) и измеренный сигнал (синяя линия).

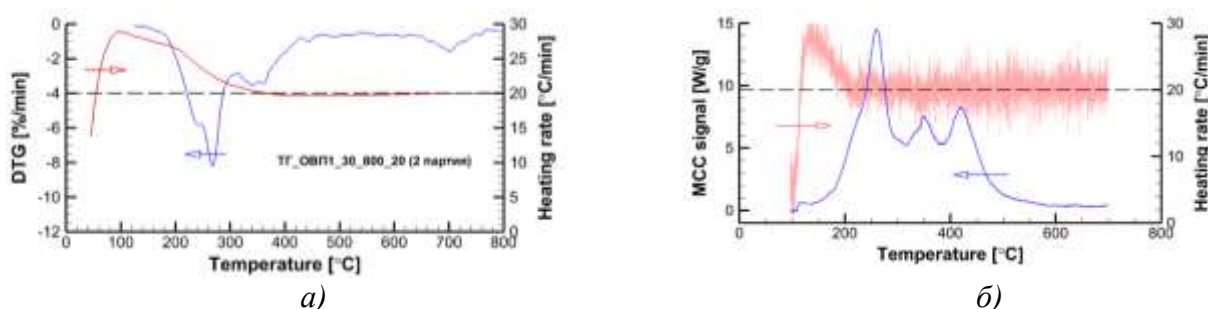


Рисунок 28. Сравнение фактической и номинальной скоростей нагрева в методах: а) термогравиметрии; б) кислородной микрокалориметрии

В случае ТГА, фактическая скорость нагрева стабилизируется при температуре образца более 300 °С. До этого момента значительная часть массы разлагается при скорости нагрева, существенно превышающей номинальное значение. Главный пик измерен при завышенной скорости. Номинальная скорость нагрева устанавливается уже после главного пика. В случае КМК, фактическая скорость нагрева стабилизируется при температуре образца более 200 °С. До этого момента лишь незначительная часть массы разлагается при скорости нагрева, существенно превышающей номинальное значение. Начиная с первого пика скорость соответствует номинальной. Таким образом, метод КМК обеспечивает более стабильный температурный режим пиролиза образцов. Для установления согласованности результатов, получаемых методами ТГА и КМК, необходимо в первую очередь добиться близкого температурного режима нагревания образца. Однако, учитывая разные базовые условия пиролиза образца в двух разных методах, метод КМК может служить дополнением к методам ТА в рамках идентификации интумесцентных материалов, поскольку, как показал опыт, метод КМК не определяет различий между разными марками интумесцентного сырья, а в первую очередь определяет теплофизические характеристики разложения связующего полимера. Это укладывается в обе парадигмы – замена компонентов интумесцентного состава на аналоги с близкими свойствами в рамках непрерывающегося производственного процесса; и факт физико-химического старения связующего полимера в процессе эксплуатации покрытия.

Также, в целом, становится понятной обратная зависимость между огнезащитной эффективностью покрытия и массой коксового остатка после проведения инструментальных исследований: вероятно, химические реакции образования вспененного полимера и его последующего разложения протекают более полно, с образованием большего объема пенококса и соответствующим уменьшением массы материала; также, судя по всему, подбор полимерного связующего для интумесцентного состава следует производить также и с учетом параметра его теплоты сгорания, поскольку при термическом разложении связующий полимер с большей теплотой сгорания будет забирать из зоны горения дополнительный объем кислорода, выступая тем самым в том числе и как антипирен.

Таким образом, данные, полученные методом кислородной микрокалориметрии, позволяют обосновать применение в качестве полимерных связующих в огнезащитных интумесцентных составах соединений со сравнительно большими значениями теплоты сгорания, которые вносят дополнительный вклад в огнезащитную эффективность покрытия.

### **Выводы по главе:**

- экспериментально определено отсутствие корреляции между данными, получаемыми в ходе огневых испытаний интумесцентных покрытий, и данными термического анализа; показано, что более высокая термическая стабильность образца, продемонстрированная в рамках термоаналитического исследования, не означает, что он также будет обладать и большей огнезащитной эффективностью;
- практически обосновано применение метода кислородной микрокалориметрии как дополнения к методам термического анализа в рамках идентификации интумесцентных материалов, поскольку при наложении друг на друга кривых термогравиметрии и кислородной микрокалориметрии обнаруживается, что микрокалориметр регистрирует пики теплоты сгорания летучих продуктов пиролиза, не регистрируемые методом термогравиметрии; при соответствующей калибровке обоих приборов станет возможно более достоверное сравнение этих данных, и по результатам микрокалориметрии можно будет дополнительно судить об изменениях, происходящих в огнезащитном материале в процессе эксплуатации;
- данные, полученные методом кислородной микрокалориметрии, позволяют обосновать применение в качестве полимерных связующих в огнезащитных интумесцентных составах соединений со сравнительно большими значениями теплоты сгорания, которые вносят дополнительный вклад в огнезащитную эффективность покрытия.

## Заключение

Огнезащитные материалы интумесцентного типа являются, действительно, уникальной разработкой и значительным достижением в деле защиты людей от пожаров и их последствий. Однако, будучи еще относительно новым и недостаточно изученным типом огнезащитных материалов, интумесцентные покрытия вызывают своеобразное недоверие и скепсис со стороны потребителей, особенно в России. Как удалось выяснить в ходе выполнения данного исследования (а также основываясь на уже имеющемся опыте), это недоверие во многом произрастает из неверной интерпретации характеристик интумесцентных покрытий и тех возможностей по обеспечению огнестойкости строительных конструкций, которые изначально заложены природой этих материалов. Несовершенство нормативной базы, призванной регламентировать процесс подтверждения соответствия интумесцентных материалов требованиям нормативных документов, приводит к нарушению условий проведения огневых испытаний; трудоемкость и высокая стоимость сертификационных огневых испытаний, отсутствие регламентированных и повсеместно применяемых методов предварительной оценки характеристик этих материалов на малых образцах, а также назначение интумесцентным покрытиям тех задач огнезащиты, которые они по факту не могут выполнить, заставляют производителей получать сертификаты соответствия незаконным путем. Все вышеперечисленное ведет к выпуску на рынок материалов, которые в реальности не обладают теми свойствами, которые присвоены им в результате сертификационных испытаний. Отдельным вопросом является установление идентичности характеристик интумесцентного материала, определенных на этапе сертификации, и характеристик этого же материала, бывшего в эксплуатации, поскольку методы термического анализа, применяемые для этого, во-первых, зачастую оказываются неинформативными в рамках определения физико-химических изменений в материале при его старении, а во-вторых, сам процесс идентификации может быть нецелесообразен из-за вносимых производителем допустимых изменений в компонентный состав выпускаемого материала с сохранением огнезащитной эффективности на должном уровне и при отсутствии необходимости в пересертификации такого материала – при этом, идентификационные характеристики такого измененного материала с некоторой вероятностью уже не будут соответствовать эталонным характеристикам, полученным на этапе сертификации.

Исходя из вышеперечисленных проблем, в рамках настоящего исследования был решен ряд задач, направленных на повышение общего уровня эксплуатационной эффективности интумесцентных огнезащитных материалов

## **Выводы:**

1. По результатам сличительных огневых испытаний одного интумесцентного покрытия на стержневых металлоконструкциях по методу ГОСТ 53295-2009, проведенных в 3-х разных испытательных центрах, установлено различие между наибольшим и наименьшим значением огнезащитной эффективности, составившее более 30%. Показано, что при совпадении всех прочих условий на огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия значительно влияет конструкция печи, способ установки в ней образца стержневой конструкции и его теплоизоляции. Таким образом, доказана необходимость уточнения условий огневых испытаний, закрепленных в ГОСТ, а также унификации конструкции испытательных печей и соблюдения условий правильного расположения в них образца. По результатам огневых испытаний сделан сопутствующий вывод о критическом влиянии правильного регламента нанесения интумесцентного покрытия на его огнезащитную эффективность.
2. Разработан и реализован новый подход к проведению контрольных огневых испытаний по ГОСТ 53295-2009, позволяющий проводить одновременные испытания 4-х образцов стальных пластин размерами 300x300 мм вместо одного образца размерами 600x600 мм. Данный подход позволяет провести сравнительные испытания разных интумесцентных покрытий и в целом повышает точность результатов, что немаловажно в связи с отсутствием практики сравнительных контрольных испытаний и имеющихся данных о расхождении результатов одного состава, полученных в рамках последовательных испытаний одной пластины, достигающего 20%.
3. На основании результатов огневых испытаний показано критическое влияние адгезионно-когезионных характеристик пенококса на итоговую огнезащитную эффективность покрытия. Выполнены разработка и апробация комплекса методик по оценке эксплуатационных свойств интумесцентных покрытий – огнезащитной эффективности и адгезии пенококса – в лабораторных условиях. Результаты, полученные в рамках применения обеих методик, согласуются с результатами огневых испытаний.
4. Экспериментально установлена несогласованность идентификационных характеристик интумесцентных материалов с результатами огневых испытаний. Установлено, что метод кислородной микрокалориметрии в рамках идентификации интумесцентных материалов позволяет получить новые информативные данные о поведении образца при пиролизе, в частности величину тепловыделения при его окислении, что способствует более точной интерпретации функционального состояния образца в процессе

эксплуатации, а также совершенствованию рецептурных принципов построения интумесцентных композиций.

5. В качестве сопутствующих выводов, которые были сделаны при решении основных задач исследования, можно отметить значимость подбора полимерного связующего при создании интумесцентных композиций из-за обнаруженного в ходе исследования критического его влияния на структуру пенококсового слоя и, как следствие, на итоговую огнезащитную эффективность. В свою очередь, отмечено куда менее значимое влияние качества компонентов интумесцентной триады (меламин, пентаэритрит, полифосфат аммония) на огнезащитную эффективность, что открывает возможность снижения себестоимости огнезащитных интумесцентных покрытий и повышение их привлекательности для потребителя.

## Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

### ВАК:

1. Исследование влияния диоксида титана различных марок на характер термоллиза интумесцентных огнезащитных покрытий/ А.А. Устинов, О.А. Зыбина, О.Э. Бабкин//Лакокрасочные материалы и их применение. – 2018. – № 5. – С. 32-35.
2. Модификация огнезащитных вспучивающихся композиций добавками на основе фталоцианиновых комплексов переходных металлов/ А.С. Томахова, А.А. Устинов, О.А. Зыбина// Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). –2019. – № 48(74). – С. 126-129.
3. Разработка лабораторных методов оценки эксплуатационных показателей интумесцентных покрытий/ И.А. Виролайнен, А.В. Мартынов, А.А. Устинов, О.А. Зыбина// Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). –2019. – № 48(74). – С. 130-133.

### Scopus:

1. A. Ustinov, O. Zybina, L. Tanklevsky, V. Lebedev, A. Andreev, Intumescent coatings with improved properties for high-rise construction, E3S Web of Conferences 33, 02039 (2018) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183302039>
2. Nikitina M., Ustinov A., Kiseleva V., Babikov I., New fire retardant compositions for fire-resistant automatic curtains, International scientific conference on energy, environmental and construction engineering (EECE-2018), "MATEC Web of Conferences" 245:11004 (2018) 10.1051/matecconf/201824511004
3. Ustinov A., Zybina O., Tomakhova A., Pavlov S., The enhancement of operating properties of intumescent fire-protective compositions, International scientific conference on energy, environmental and construction engineering (EECE-2018), "MATEC Web of Conferences" 245:11004 (2018) 10.1051/matecconf/201824511008
4. A.A. Ustinov, O.A. Zybina, A.V. Andreev, On the Impact Caused by Titanium Dioxide of Different Trademarks on the Properties of Intumescent Fire-Protective Coatings, Materials Science Forum, Vol. 945, pp. 212-217, 2019
5. Virolainen, I., Martynov, A., Ustinov, A., Andreev, A. Development of laboratory techniques for assessment of operating properties of intumescent fireproofing coatings, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 666(1), 012087

6. A. Ustinov, O. Zybina and E. Kruglov, Intumescent coatings with improved properties for fireproofing of wooden building constructions, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 986 (2020) 012032 doi:10.1088/1757-899X/986/1/012032
7. Andrei Ustinov, Anastasiia Babikova, Ol'ga Zybina, Denis Lobov, Marya Printseva, Irina Klapyuk, and Mikhail Shkitronov, Improvement of Methodology for Assessing Fire Protective Efficiency of Intumescent Coatings Applied on Metal Constructions, E3S Web of Conferences 320, 02009 (2021) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202132002009>

### **РИНЦ:**

1. Зыбина О.А., Устинов А.А., Гавахунова Р.А., Полякова В.И. Создание высокоэффективных интумесцентных композиций для огнезащиты объектов железнодорожного транспорта // ТРАНСПОРТ РОССИИ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ – 2016. Материалы Международной научно-практической конференции. 2016. С. 242-245.
2. Устинов А.А., Гавахунова Р.А., Полякова В.И. Способы повышения огнезащитной эффективности вспучивающихся покрытий для защиты строительных конструкций // Материалы Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной году российского кино. 2017. С. 211-214.
3. Гавахунова Р.А., Устинов А.А., Зыбина О.А. Повышение эксплуатационной эффективности вспучивающихся огнезащитных покрытий для строительных конструкций // СОВРЕМЕННЫЕ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ. Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной Году гражданской обороны. 2017. С. 44-49.
4. Гавахунова Р.А., Устинов А.А., Зыбина О.А. Модификация интумесцентных составов углеродными каркасными структурами // СОВРЕМЕННЫЕ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ. Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной Году гражданской обороны. 2017. С. 163-168.
5. Устинов А.А., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Томахова А.С., Виролайнен И.А. Влияние микро- и нанодобавок на эксплуатационный ресурс огнезащитных интумесцентных покрытий // НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Высшая школа техносферной безопасности. 2017. С. 142.
6. Виролайнен И.А., Устинов А.А., Зыбина О.А. Разработка методов оценки адгезионно-когезионных характеристик огнезащитного пенококсового покрытия // НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ Санкт-Петербург, 10–12 октября 2018 года. С. 72-74.

7. Томахова А.С., Устинов А.А., Зыбина О.А. Модификация огнезащитных интумесцентных композиций добавками на основе металлфталоцианинов // НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ Санкт-Петербург, 10–12 октября 2018 года. С. 56-58.
8. Виролайнен И.А., Устинов А.А., Зыбина О.А., Андреев А.В. Совершенствование системы контроля качества огнезащитных покрытий // БЕЗОПАСНОСТЬ В ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЯХ. Сборник научных Всероссийской научно-практической конференции. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого. 2018. С. 3-6.
9. Устинов А.А., Зыбина О.А., Лебедев В.Т., Бабкин О.Э. Исследование свойств интумесцентных композиций, модифицированных углеродными добавками // ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В ДИЗАЙНЕ. Тезисы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых. 2018. С. 34-35.
10. Устинов А.А., Томахова А.С., Ясавеева А.Р. Проблемы оценки огнезащитных показателей интумесцентных покрытий // BIOTECHNOLOGIES AND SAFETY IN TECHNOSPHERE Материалы Всероссийской конференции. СПбПУ Петра Великого. 2021. С. 87-90.
11. Энс М.А., Устинов А.А., Томахова А.С. Сравнение методики испытаний огнезащитных составов для металлоконструкций в России и европейских странах // BIOTECHNOLOGIES AND SAFETY IN TECHNOSPHERE Материалы Всероссийской конференции. СПбПУ Петра Великого. 2021. С. 100-101.

Аспирант

(подпись)

\_\_\_\_\_  
ФИО