

УДК 614:84

bezzaponnaya@mail.ru

**ДИАГНОСТИКА ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОЖАРА
НА ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА
МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**DIAGNOSTIC OF FIRE EXPOSURE TEMPERATURE
ON FIRE PROTECTIVE COATINGS OF AN INTUMESCENT TYPE BY
METHODS OF THERMAL ANALYSIS**

*Беззапонная О. В., кандидат технических наук, доцент,
Пискашева А. С.,
Ефимов И. А., кандидат юридических наук,
Выгузова Е. В., кандидат педагогических наук,
Глухих П. А.,
Уральский институт Государственной
противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург*

*Bezzaponnaya O. V., Piskasheva A. S.,
Efimov I. A., Viguzova E. V., Gluhih P. A.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

В статье описан методический подход для оценки термического воздействия на вспучивающиеся огнезащитные покрытия методами термического анализа для определения очага пожара. Установлено, что в качестве критериев для оценки температуры воздействия на огнезащитные покрытия интумесцентного типа целесообразно использовать: количество пиков на кривой дифференциальной термогравиметрии, потерю массы при температуре 500 °С и зольный остаток при температуре 900 °С. Приведены результаты применения методики диагностики температуры воздействия на огнезащитные покрытия интумесцентного типа методами термического анализа для определения очага пожара.

Ключевые слова: температура воздействия, очаг пожара, огнезащитные покрытия, термические методы анализа, термоаналитические характеристики.

The article describes a methodological approach for assessing the thermal effect on intumescent fire retardant coatings by thermal analysis methods and determining the source of fire. It has been established that as criteria for assessing the temperature of exposure to fire retardant coatings of an intumescent type it is advisable to use: the number of peaks on the differential thermogravimetric curve, weight loss at a temperature of 500 °C and ash residue at a temperature of 900 C. The results of applying the methodology for diagnosing the temperature of exposure to fire retardant coatings are presented intumescent type thermal analysis methods to determine the source of the fire.

Keywords: exposure temperature, fire source, fire retardant coatings, thermal methods of analysis, thermoanalytical characteristics.

Независимо от причины возгорания любой пожар несет за собой тяжелые последствия. Наиболее катастрофические

последствия несет разрушение опорных конструкций объектов, поскольку они являются наиболее важными элементами

любого здания. При этом металлические конструкции, быстро нагреваясь при пожаре, уже при 500 °С теряют несущую способность. Для повышения огнестойкости металлических конструкций применяют средства огнезащиты. Одним из наиболее эффективных и доступных способов придания огнестойкости металлоконструкциям является пассивная огнезащита с применением тонкослойных огнезащитных материалов интумесцентного типа. В последние годы в качестве огнезащитных средств для металлических конструкций в различных отраслях промышленности широко применяются вспучивающиеся (интумесцентные) материалы благодаря высоким огнезащитным свойствам, долговечности, относительной «экологичности» (отсутствию выделения токсичных веществ при горении), легкости и скорости монтажа [1]. Основным предназначением такого способа огнезащиты строительных конструкций является создание на поверхности конструкции покрытия, способного защищать конструкцию от нагрева в течение длительного времени.

В настоящее время накоплен значительный объём экспериментальных данных термолитиза лакокрасочных покрытий (ЛКП) различной химической природы (масляных, алкидных (пентафталевых, глифталевых), нитроцеллюлозных, их композиций [2–6]). Значительно меньше внимания исследователями уделено огнезащитным покрытиям (ОЗП) различной химической природы, особенно интумесцентного (вспучивающегося) типа: в открытой печати практически не приводятся результаты исследований термически разрушенных покрытий, что не позволяет проанализировать закономерности термоокислительной деструкции ОЗП в результате воздействия высоких температур пожара и оценить температуру воздействия на огнезащитное покрытие, а также определить очаг пожара. Для решения задачи определения степени тер-

мического поражения материала инструментальным методом необходимо:

- определить для него тестовую характеристику (свойство вещества, параметр структуры, спектра, термоаналитическую характеристику и т. д.), которая объективно отражает степень разрушения материала или отдельных его составляющих под воздействием температуры пожара [2];

- подобрать инструментальный метод, позволяющий эту тестовую характеристику определять количественно [2];

- разработать критерии, объективно отражающие степень термоокислительной деструкции материала, при воздействии на него высоких температур пожара.

Таким образом, для диагностики температуры воздействия и определения очага возгорания необходимо создание базы данных термоаналитических характеристик ОЗП после воздействия на них высоких температур, что в свою очередь подразумевает проведение большого количества исследований. Для определения степени термического воздействия на ОЗП наиболее информативными являются методы термического анализа. В связи с этим целью работы являлось определение температуры воздействия и очага пожара при исследовании огнезащитных покрытий интумесцентного типа методами термического анализа. Для достижения поставленной цели необходимо было определить термоаналитические характеристики (критерии), объективно отражающие степень термоокислительной деструкции материала при воздействии высоких температур пожара; разработать алгоритм действий по определению температуры воздействия на огнезащитные покрытия и очага пожара.

Результаты исследований и их обсуждение

Для получения термограмм исходного и разрушенных при разных температурах ОЗП образцы ОЗП

предварительно подвергались термическому воздействию при заданных температурах (100 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С и 500 °С) в течение 30 минут.

Исследования образцов ОЗП проводили методами термического анализа на приборе Netzsch STA 449 F5 Jupiter в среде воздуха в интервале температур,

характерном для стандартного (целлюлозного) режима пожара (25–900 °С) при скорости нагрева 20 °С/мин, в корундовых тиглях. Термограмма исходного огнезащитного покрытия на основе акриловой дисперсии, полученная в воздушной среде, представлена на рисунке 1.

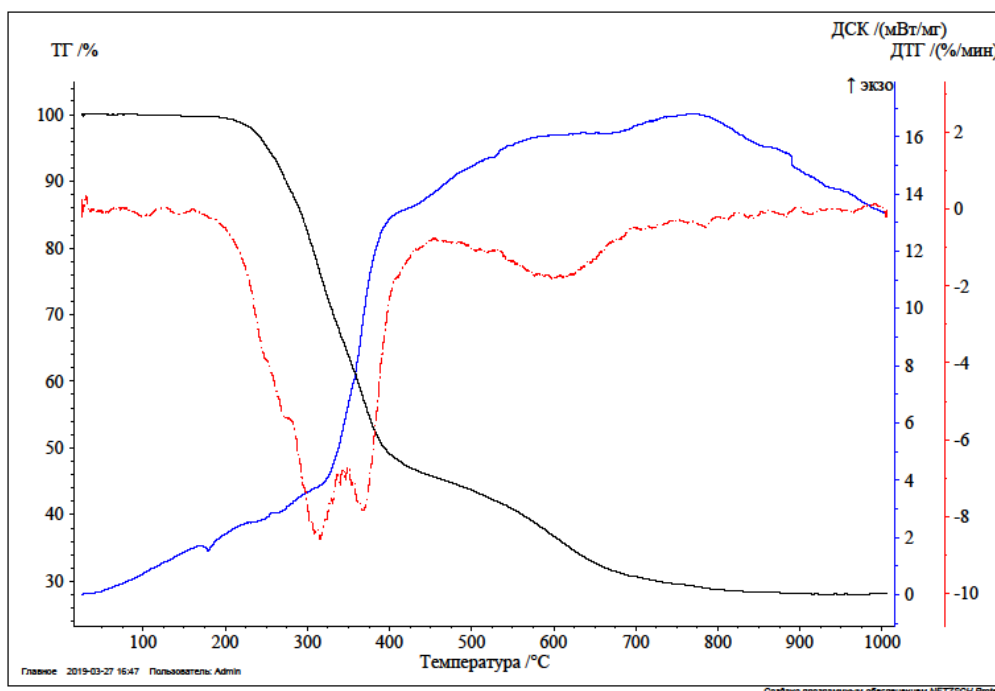
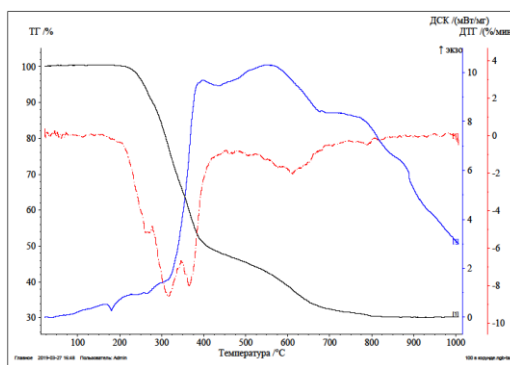


Рисунок 1. Термограмма исходного образца ОЗП на акриловой основе (среда – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

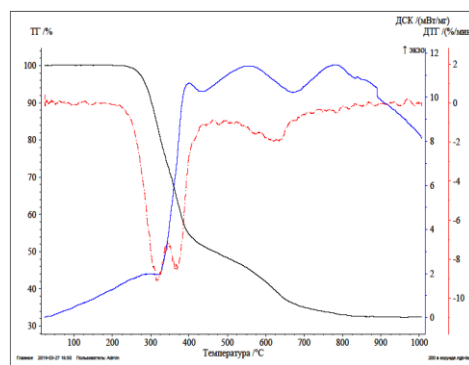
Анализ термогравиметрической (ТГ) кривой свидетельствует о 2-стадийном процессе термолитиза образцов ОЗП (с двумя ступенями на ТГ кривой) и двумя пиками на кривой дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Зольный остаток анализируемого огнезащитного состава составил 28,14 %. Наиболее выраженный комплексный (двойной) ДТГ пик наблюдается в интервале 250–450 °С, свидетельствует об интенсивном протекании процесса интумесценции (терморасширения) с выделением газов и сопровождается интенсивной потерей массы. Максимум

второго ДТГ пика приходится на температуру 597,6 °С и свидетельствует о выгорании связующего компонента огнезащитной композиции.

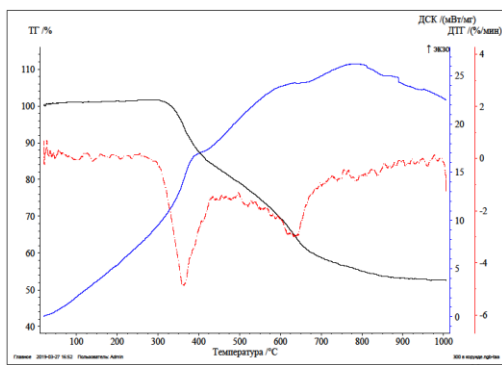
Комплексный экзотермический пик с максимумом при температуре 768,7 °С характеризует протекание сразу нескольких процессов с выделением тепла: горение связующего, отверждение и формирование пенококса, коксование, выгорание пенококса. Термограммы ОЗП на акриловой основе, предварительно подвергнутых термическому воздействию, представлены на рисунке 2 (а–е).



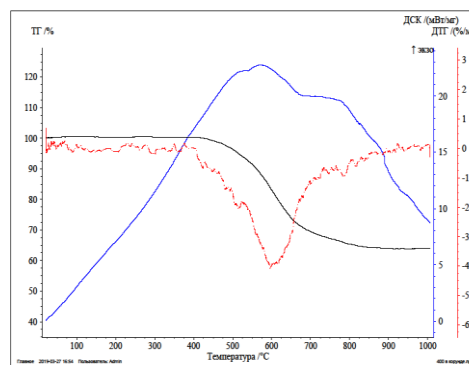
а) $t_{пв} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$



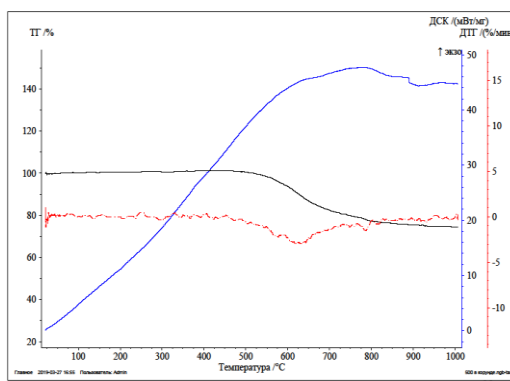
б) $t_{пв} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$



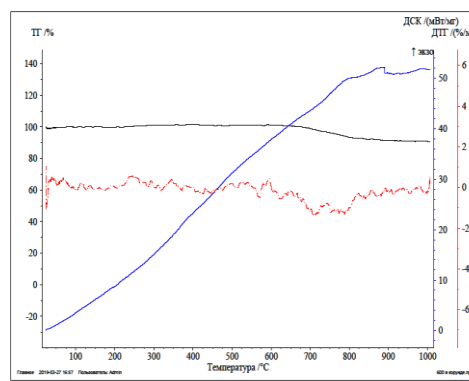
в) $t_{пв} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$



г) $t_{пв} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$



д) $t_{пв} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$



е) $t_{пв} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 2. Термограммы ОЗП на акриловой основе при различных температурах предварительного теплового воздействия $t_{пв}$ (среда – воздух, скорость нагрева $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Анализ представленных термограмм свидетельствует о возможности использования в качестве одного из критериев диагностики степени температурного воздействия на ОЗП и последующего определения очага

пожара – количество пиков на ДТГ кривой: при температурах воздействия выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается только один ярко выраженный ДТГ пик.

Для анализа процесса термоокислительной деструкции, по

мнению авторов статьи, целесообразно использовать величину потери массы образцом ОЗП при температуре 500 °С, так как при этой температуре завершается процесс интумесценции огнезащитной композиции и формирование пенококса. В таблице

приведены значения потери массы при 500 °С после предварительного воздействия высоких температур и значения зольного остатка (ЗО) при температуре 900 °С (максимальной температуре стандартного (целлюлозного) режима пожара).

Таблица. Термоаналитические характеристики огнезащитного состава после предварительного воздействия высоких температур

| Термоаналитические характеристики | Температура предварительного воздействия, $t_{пв}$, °С | | | | | | |
|-----------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 20 °С | 100 °С | 200 °С | 300 °С | 400 °С | 500 °С | 600 °С |
| Δm_{500} , % | 57,33 | 54,55 | 51,68 | 20,91 | 3,56 | 0,00 | 0,00 |
| ЗО, % | 28,14 | 30,14 | 32,40 | 53,22 | 63,94 | 75,51 | 91,64 |

Анализ результатов свидетельствует о значительном снижении величины потери массы и повышении зольного остатка при повышении температуры предварительного воздействия. Таким образом, данные термоаналитические

характеристики могут быть использованы в качестве критериев диагностики температуры теплового воздействия на ОЗП. Зависимость зольного остатка от температуры предварительного воздействия представлена на рисунке 3.

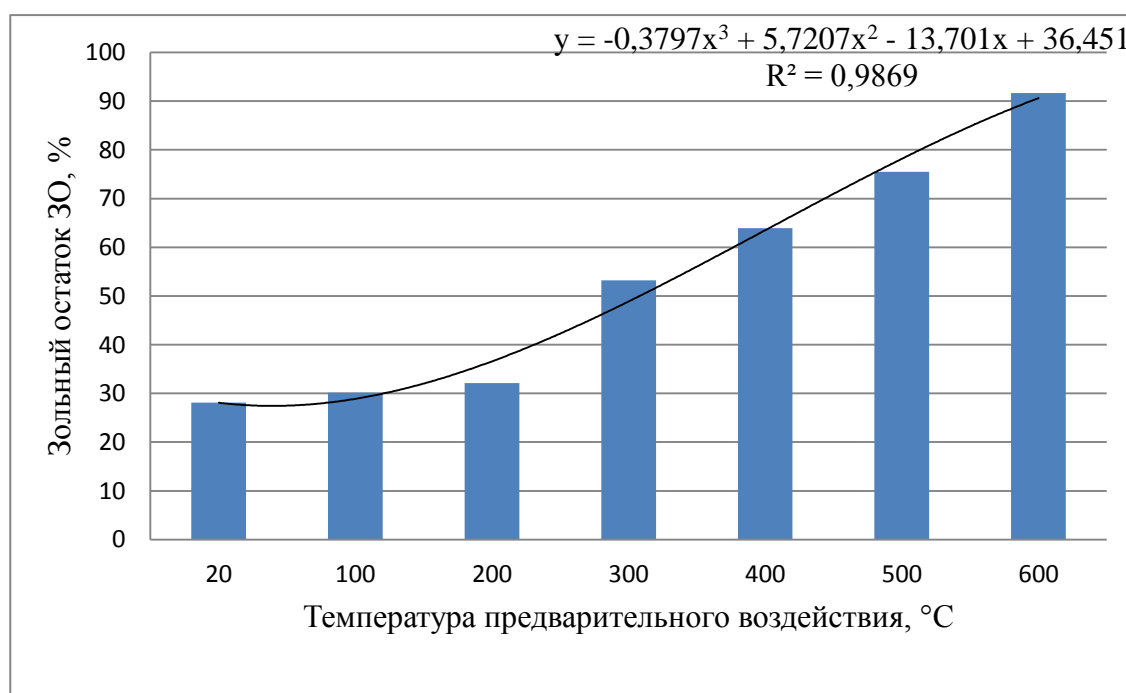


Рисунок 3. Зависимость зольного остатка от температуры предварительного воздействия на ОЗП

Зависимость зольного остатка ОЗП от температуры воздействия удовлетворительно описывается полиномиальной кривой третьего порядка. Полученное уравнение зависимости позволяет прогнозировать

значение потери массы при заданной температуре воздействия на ОЗП.

График, демонстрирующий влияние температуры на величину зольного остатка, приведён на рисунке 4.

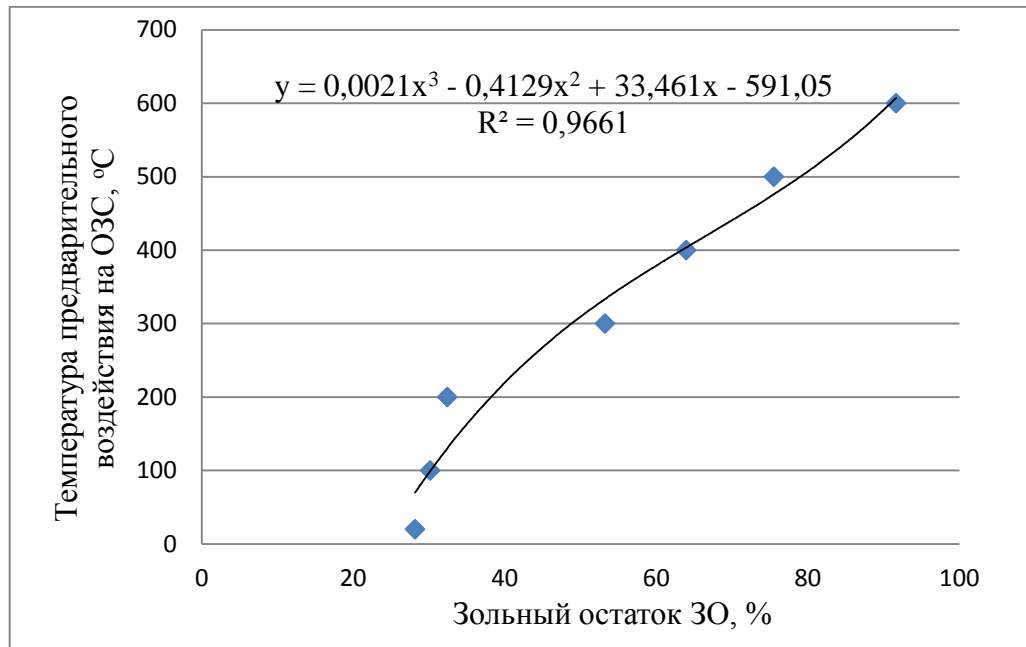


Рисунок 4. Влияние температуры на зольный остаток ОЗП

Получено уравнение полиномиальной зависимости третьего порядка (1) для определения температуры

воздействия t , при известной величине зольного остатка ОЗП ($R^2 = 0,966$):

$$t = 0,0021x^3 - 0,4129x^2 + 33,461x - 591,05, \quad (1)$$

где x – зольный остаток ОЗП при температуре 900 °C, %

массы при температуре 500 °C, приведён на рис. 5.

График, демонстрирующий влияние температуры на величину потери

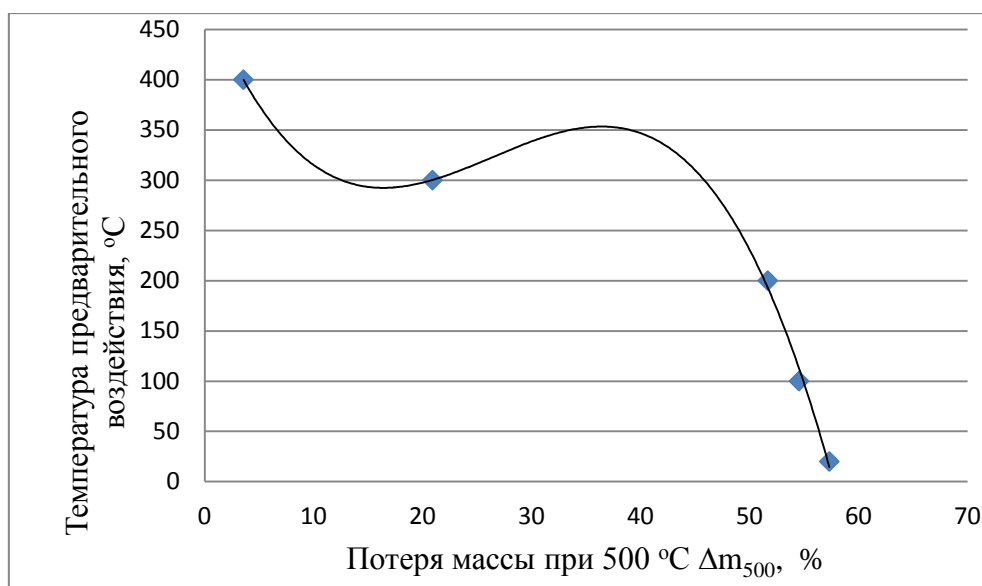


Рисунок 5. Влияние температуры на потерю массы ОЗП

Получено уравнение воздействия t , при известной потере полиномиальной зависимости третьего порядка (2) для определения температуры массы ОЗП ($R^2 = 0,997$):

$$t = -0,0152x^3 + 1,2056x^2 - 27,267x + 482,4, \quad (2)$$

где x – потеря массы ОЗП при температуре 500 °C, %.

Анализ полученных термоаналитических данных позволил сделать следующие выводы:

- на ТГ кривых при повышении температуры предварительного высокотемпературного воздействия потеря массы при 500 °C (Δm_{500}) уменьшается, зольный остаток (ЗО) повышается;

- на ДТГ кривых при 300 °C предварительном температурном воздействии и выше первого ДТГ пика уже не наблюдается;

- на ДСК кривых после предварительного температурного воздействия выше 200 °C эндопиков не наблюдается;

- в качестве критериев оценки температурного воздействия на ОЗП

можно рассматривать следующие термоаналитические характеристики: количество ДТГ пиков, значения потери массы при температуре 500 °C и зольный остаток при температуре 900 °C;

- получены уравнения, позволяющие прогнозировать потерю массы и зольный остаток при заданной температуре воздействия, а также определять температуру воздействия при известной потере массы образцом ОЗП и его зольном остатке.

Для проверки методики оценки температуры воздействия на ОЗП инту-месцентного типа и определения места очага пожара проведены испытания образцов ОЗП, отобранных на объекте NN после пожара. Термограмма одного из образцов ОЗП с места пожара представлена на рисунке 6.

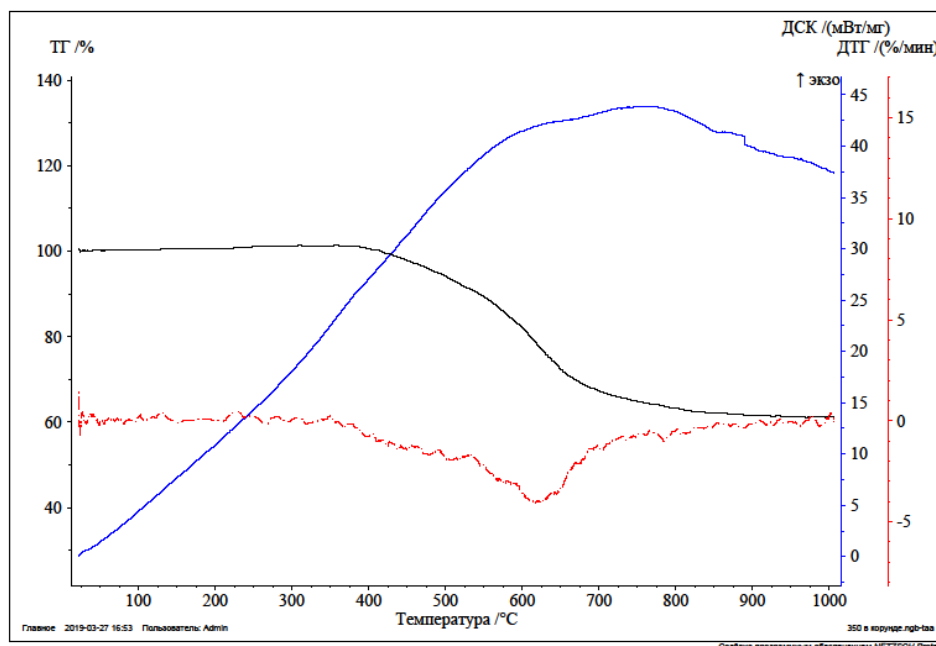


Рисунок 6. Термограмма образца огнезащитного покрытия, отобранного с металлоконструкций на объекте после пожара

По полученной термограмме с помощью программного обеспечения определены:

- количество ДТГ пиков: на термограмме ярко выражен только один ДТГ пик с максимумом при температуре 616,6 °C;
- потеря массы при температуре 500 °C ($\Delta m_{500} = 5,78$ %);
- зольный остаток при температуре 900 °C ($ЗО = 61,59$ %).

Поскольку на термограмме образца огнезащитного покрытия после воздействия высоких температур пожара, ниже 300 °C ДТГ пики отсутствуют, то можно сделать вывод, что температура воздействия пожара на ОЗП превышала 300 °C.

По уравнению (2) находим температуру воздействия пожара на ОЗП по величине потери массы при 500 °C:

$$t = -0,0152x^3 + 1,2056x^2 - 27,267x + 482,4 = 362,14 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

По уравнению (1) рассчитываем температуру воздействия пожара на ОЗП по величине зольного остатка:

$$t = 0,0021x^3 - 0,4129x^2 + 33,461x - 591,05 = 394,18 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Рассчитываем среднее значение температуры воздействия пожара на ОЗП: среднее значение составило 378,16 °C.

Рассчитав по полученным эмпирическим уравнениям значения температур воздействия в различных точках отбора проб ОЗП в помещении, в котором произошёл пожар, по максимально полученной температуре можно установить очаг пожара.

Заключение

Таким образом, в результате экспериментальных исследований определены термоаналитические характеристики, объективно отражающие степень термоокислительной деструкции исследуемого огнезащитного покрытия при воздействии высоких температур пожара. Установлено, что в качестве критериев для оценки температуры воздействия на огнезащитные покрытия интумесцентного типа целесообразно использовать: количество пиков на кривой дифференциальной термогравиметрии, потерю массы при тем-

пературе 500 °С и зольный остаток при температуре 900 °С. Полученные результаты позволили разработать методику диагностики температуры воздействия на

огнезащитные покрытия интумесцентного типа методами термического анализа для определения очага пожара.

Литература

1. Беззапонная О. В. и др. Пути совершенствования огнезащитных терморасширяющихся составов для использования на объектах нефтегазового комплекса // Пожаровзрывобезопасность. 2017. Т. 26, № 12. С. 14–24.
2. Чешко И. Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования). СПб., 1997. 562 с.
3. Чешко И. Д., Голяев В. Г. Исследование обгоревших остатков лакокрасочных покрытий строительных конструкций с целью выявления очаговых признаков пожара. Л., 1988. 65 с.
4. Авторское свидетельство 134032. Способ выявления очагового признака пожара / И. Д. Чешко, В. Г. Голяев, Т. Д. Теплякова. 1987.
5. Чешко И. Д., Голяев В. Г. Исследование лакокрасочных покрытий судна с целью установления очага пожара // Пожарная безопасность водного транспорта: сб. науч. тр. М., 1989. С. 79–84.
6. Комплексное определение параметров нагрева полимерных материалов и металлических изделий, используемых на железнодорожном и авиационном транспорте: методические рекомендации / Н. М. Граненков и др. М., 1991. 66 с.

References

1. Bezzaponnaya O. V. et al. Puti sovershenstvovaniya ognezashchitnyh termorasshiryayushchihsya sostavov dlya ispol'zovaniya na ob"ektah neftegazovogo kompleksa // Pozharovzryvobezopasnost'. 2017. T. 26, № 12. P. 14–24.
2. CHeshko I. D. Ekspertiza pozharov (ob"ekty, metody, metodiki issledovaniya). SPb., 1997. 562 p.
3. CHeshko I. D., Golyaev V. G. Issledovanie obgorevshih ostatkov lakokrasochnyh pokrytij stroitel'nyh konstrukcij s cel'yu vyyavleniya ochagovyh priznakov pozhara: metod. rekomendacii. L., 1988. 65 p.
4. Avtorskoe svidetel'stvo 134032. Sposob vyyavleniya ochagovogo priznaka pozhara / I. D. CHeshko, V. G. Golyaev, T. D. Teplyakova. 1987.
5. CHeshko I. D., Golyaev V. G. Issledovanie lakokrasochnyh pokrytij sudna s cel'yu ustanovleniya ochaga pozhara // Pozharnaya bezopasnost' vodnogo transporta: Sb. nauch. tr. – M., 1989. – P. 79–84.
6. Kompleksnoe opredelenie parametrov nagreva polimernyh materialov i metallicheskih izdelij, ispol'zuemyh na zheleznodorozhnom i aviacionnom transporte: metodicheskie rekomendacii / N. M. Granenkov et al. M., 1991. 66 p.