

УДК 614.84

bezzaponnay@mail.ru

**ИДЕНТИФИКАЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ
ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА****IDENTIFICATION CONTROL OF FIRE-PROTECTIVE COMPOSITIONS
OF THE INTUMESCENT TYPE BY THE METHODS OF THERMAL ANALYSIS**

*Беззапонная О.В., кандидат технических наук, доцент,
Головина Е.В.,
Акулов А.Ю., кандидат технических наук, доцент,
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург*

*Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V., Akulov A.U.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

В статье рассматриваются проблемы, возникающие при проведении идентификационных испытаний огнезащитных составов интумесцентного типа методами термического анализа, а также проблемы качества огнезащиты в целом. Анализируются причины частых случаев неидентичности образцов огнезащитных покрытий идентификатору. Неидентичность анализируемых образцов огнезащитных покрытий идентификатору может быть обусловлена: заменой производителем ОЗС компонентов огнезащитной композиции на отечественные аналоги, процессами окислительной деструкции (старением) ОЗС, применением некачественного сырья производителями средств огнезащиты, нарушением технологии нанесения ОЗС, особенно температурного и влажностного режимов, а также уровнем квалификации испытателя.

Описаны термоаналитические характеристики, свойственные огнезащитным составам интумесцентного типа различной химической природы.

Ключевые слова: идентификация, качество огнезащиты, огнезащитные составы, контрафактная продукция, фальсификат, термический анализ.

The article describes the problems of the identification tests of flame retardants of intumescent type using thermal analysis methods, as well as the quality problems of fire protection in general. The reasons for the frequent cases of non-identity flame retardant coatings to the identifier are analyzed. The identity of the analyzed flame retardant coatings to the identifier may be due to: replacing the components of the flame retardants with domestic counterparts, oxidative destruction processes (aging) of the flame retardants, the use of poor quality raw materials by manufacturers of fire protection, violation of the technology of applying flame retardants, especially temperature and humidity conditions, as well as level test qualifications.

Thermoanalytical characteristics characteristic of intumescent type flame retardants of various chemical nature are described.

Keywords: identification, quality of fire protection, flame retardants, counterfeit products, counterfeit, thermal analysis.

Идентификация огнезащитных составов (ОЗС) методами термического анализа (ТА) применяется для оценки качества огнезащитной обработки и уста-

новления вида применённого материала в соответствии с ГОСТ Р 53293-09 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнеза-

щиты. Идентификация методами термического анализа» [1]. Интерес как производителей ОЗС, так и заказчиков огнезащитных работ для промышленных объектов, а также объектов с массовым пребыванием людей возрос после серии крупных пожаров, повлекших за собой человеческие жертвы и большие материальные убытки, а также с участвовавшими случаями выявления контрафактной и фальсифицированной продукции огнезащитных материалов.

С целью борьбы с контрафактной продукцией в мае 2018 г. вышло Постановление Совета Федерации Федерального Собрания Российской Федерации «... о нормативно-правовом регулировании вопросов надзорной и контрольной деятельности в области пожарной безопасности на объектах с массовым пребыванием людей», в соответствии с которым было принято решение о создании национального реестра огнезащитных материалов, разрешённых к применению в несущих строительных конструкциях, и определение порядка внесения в него изменений. Для борьбы с контрафактом и фальсификатом необходимо формирование эффективной системы контроля качества огнезащиты методами ТА, начиная с сертификационных испытаний и заканчивая контролем термоаналитических характеристик во время эксплуатации огнезащитных покрытий на объекте.

Одним из эффективных способов борьбы с контрафактной продукцией и контроля качества огнезащиты является идентификационный контроль качества огнезащитных материалов в соответствии с ГОСТ Р 53293-09 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа». Сущность методики заключается в сравнении значимых термоаналитических характеристик (идентификационных параметров) образцов покрытий с «эталонными» данными [1]. Под «эталонными» понимаются данные, полученные при первичных испытаниях (сертификационных

испытаниях) образцов огнезащитных материалов. Высокоточный и чувствительный метод термического анализа позволяет выявить любые, даже незначительные, изменения в рецептуре материала.

Идентификация с применением методов термического анализа в соответствии с ГОСТ Р 53293-2009 проводится в два этапа:

1. Исследование огнезащитных покрытий методами термического анализа и получение идентификационных термоаналитических характеристик с использованием статистических методов обработки (вычисления средних величин и дисперсий).

2. Установление идентичности (тождественности) испытываемого объекта идентификатору на основе сравнения дисперсий и средних величин значимых характеристик термического анализа с использованием статистических критериев: Фишера (F) и t -критерия.

Сравниваемые образцы материалов считаются идентичными при выполнении следующих условий:

- совпадает количество основных (значимых) ДТГ-максимумов;

- выполняются следующие условия: $F_{\text{эксп}} < F_{\text{теор}}$, и $t_{\text{эксп}} < t_{\text{теор}}$.

При проведении идентификационных испытаний методом термического анализа важно чтобы испытания проводились:

- на приборах той же точности, что и при сертификационных испытаниях или чтобы эталон исследовался на этом же оборудовании;

- при одинаковых условиях испытаний: среда, расход газа, скорость нагрева, исходная и конечная температуры, материал тигля, масса образца, форма образца, время кондиционирования.

Достаточно часто по результатам идентификационных испытаний образцы огнезащитных покрытий не идентичны идентификатору (идентификация не проходит), даже при анализе средств огнезащиты, приобретённых у добросовестных производителей, соблюдающих техноло-

гию производства и инструкции по нанесению ОЗС.

Одной из причин этому может послужить процесс окислительной деструкции огнезащитного материала с течением времени (старение ОЗС). Окислительная деструкция – это естественный процесс, протекающий при воздействии кислорода воздуха, перепадов температур, высокой влажности, воздействия солнечной радиации. Особенно подвержены окислительной деструкции составы на водной основе (винилацетатной эмульсии) из-за вымывания антипирирующего компонента, а также ОЗС на акриловой основе, так как являются гигроскопичными. Причём эффект огнезащиты может быть утрачен со временем частично или полностью без видимых изменений самого покрытия. Проблема старения полимеров, входящих в состав огнезащитной композиции, приводит к снижению, а со временем и к полной потере огнезащитной эффективности [2].

Разработчики огнезащитных составов заявляют о сроках эксплуатации огнезащитных покрытий в течение 15÷20 лет, а некоторые производители заявляют о просто фантастических 40÷50 и более лет. При этом для контроля состояния покрытия используют чаще всего только визуальный метод, что не даёт объективной информации о сохранении огнезащитной эффективности применяемых материалов. Для подтверждения соответствия покрытий заявленным требованиям пожарной безопасности по истечению времени эксплуатации в зависимости от условий окружающей среды необходимы экспериментальные исследования (методом термического анализа, огневые испытания) [2, 3].

Значительное влияние на стабильность огнезащитных составов на полимерной основе оказывает химическая природа полимерного связующего. По мнению многих исследователей [4-5] наименее стабильными являются огнезащитные композиции на водной основе, так как высокая влажность приводит к

миграции (вымыванию) основных интумесцентных компонентов из огнезащитного слоя, что приводит к нарушению рецептуры ОЗС, а со временем и к полной потере системой интумесцентных свойств. В связи с этим, большинство водно-дисперсионных огнезащитных покрытий применяется для защиты конструкций внутри помещений, где климатические условия наименее агрессивны. Однако, перепады температур и влажности, воздействие света все равно приводят к инициированию и протеканию окислительно-деструктивных процессов. Оценить масштаб, протекающих в огнезащитных покрытиях деструктивных процессов с течением времени, можно только в ходе испытаний, моделирующих искусственное или естественное старение [2].

Значительное влияние на стабильность огнезащитных материалов, то есть сохранение своих свойств с течением времени, оказывает также качество применяемого сырья. Для повышения стабильности полимеров, составляющих 30÷70 % огнезащитных композиций, используют специальные стабилизирующие добавки, что приводит к удорожанию сырья и огнезащитной композиции в целом. Многие производители в целях экономии закупают не стабилизированные полимеры, что в дальнейшем при эксплуатации огнезащитных покрытий приводит к их преждевременному «старению».

Ещё одной из причин неидентичности анализируемых образцов огнезащитных покрытий является замена производителями ОЗС компонентов огнезащитной композиции на отечественные аналоги, так называемый переход на отечественное сырьё (импортозамещение) в связи с экономическими санкциями и снижением курса российской национальной валюты, из-за чего качественное импортное сырьё стало дорогим и недоступным. Однако сложный и сбалансированный интумесцентный процесс крайне чувствителен к любым изменениям в рецептуре, а также технологии производст-

ва и нанесения огнезащитных композиций. Малейшие изменения в рецептуре ОЗС приводят к изменению или нарушению процесса интумесценции и соответственно изменению термоаналитических характеристик состава, которые определяются по термогравиметрическим (ТГ), дифференциально-термогравиметрическим (ДТГ) кривым и кривым дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты замены основных компонентов в огнезащитной композиции можно проследить по термограммам, полученным методом термического анализа, которые несут в себе большой объём

информации и являются «паспортом» исследуемого огнезащитного материала.

Исследование образцов огнезащитных вспучивающихся покрытий проводили методом синхронного термического анализа (Nietzsch STA 449 F5 Jupiter®), со скоростью нагрева 20 К·мин⁻¹. Масса образцов составляла 4÷5 мг, форма – диск диаметром 4 мм, толщина – 0,2÷0,3 мм. На рисунке представлены термограммы ОЗС на эпоксидной основе одного производителя, но разных партий. В качестве эксперимента, один важный для процесса интумесценции компонент ОЗС был заменён на отечественный аналог.

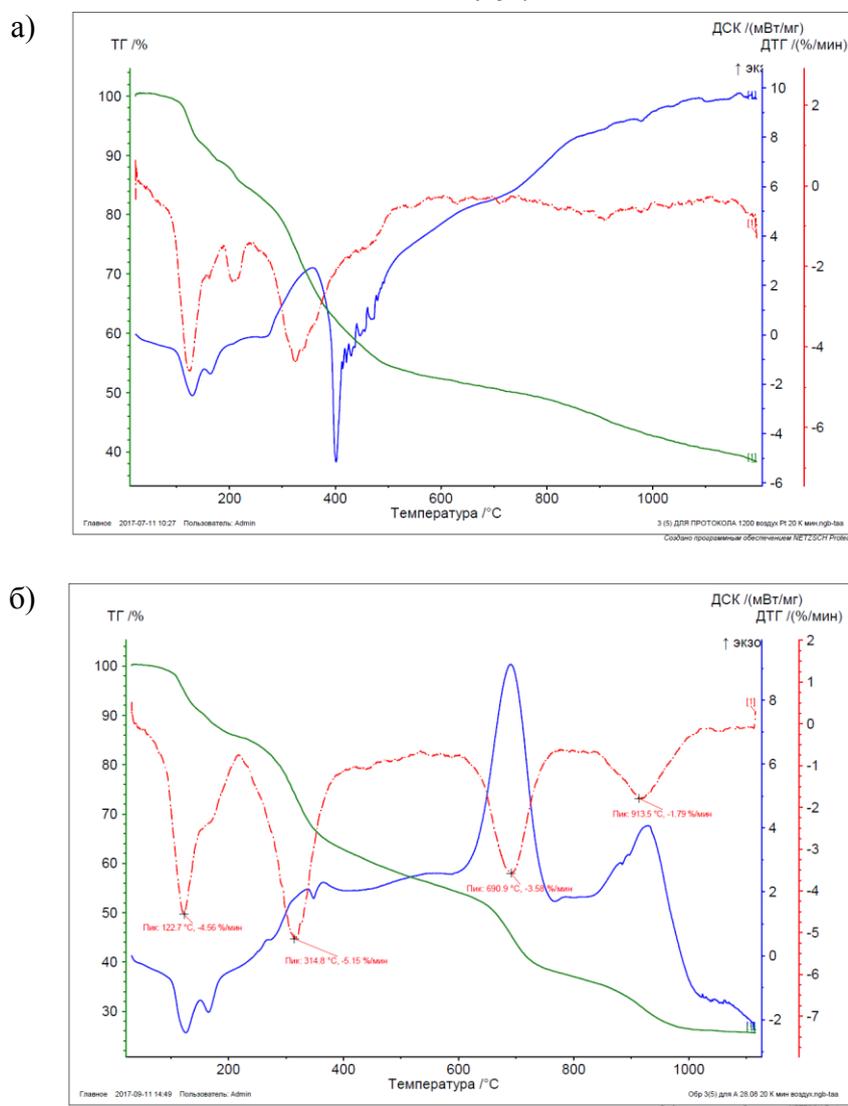


Рисунок. Термограммы ОЗС на эпоксидной основе в среде воздуха:
а – партия № 1; б – партия № 2

Анализ приведённых термограмм свидетельствует о том, что огнезащитные

композиции уже даже по внешнему виду кривых значительно отличаются друг от

друга. Огнезащитный состав партии № 2 отличается меньшей термостойкостью (больше величина потери массы и меньше зольный остаток), меньшим суммарным эндотермическим эффектом и соответственно меньшей прогнозируемой огнезащитной эффективностью. Даже минимальные изменения в рецептуре ОЗС приводят к значительным изменениям термоаналитических характеристик и соответственно неидентичности идентификатору.

Как уже было сказано выше, термограмма ОЗС является его паспортом и несёт большой объём информации. Безусловно, термограммы ОЗС различной химической природы отличаются друг от друга, но характерные закономерности термолиза позволяют определить наличие или отсутствие огнезащитных функций анализируемых материалов. Анализ процесса термолиза огнезащитных составов различной химической природы методом ТА позволил выделить следующие закономерности:

– На термогравиметрической кривой огнезащитных композиций видны 3-4 ступеньки потери массы, что соответствует процессу интумесценции (вспучиванию) с выделением паров и газов (обычно это пары воды, аммиака, азота, углекислого газа). Наибольшая потеря массы обычно наблюдается в интервале температур 250-400 °С, когда процесс интумесценции идёт наиболее интенсивно. Величина зольного остатка (в воздушной среде) составляет 20÷50 % (в зависимости от материала и значения температуры,

при которой определяется зольный остаток), редко превышает 50 %.

– На ДТГ кривой огнезащитных материалов интумесцентного типа ярко выражены 3-4 пика, характеризующие интенсивность потери массы. Пик с максимальной скоростью потери массы наблюдается в интервале температур 250-400 °С.

– На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии выделяются 2-3 эндотермических пика при температурах до 400-450 °С, свидетельствующие о процессах плавления и интумесценции, и большой комплексный экзотермический пик при температурах выше 450 °С, свидетельствующий о выгорании горючих компонентов ОЗС и образовавшегося пенококса (выше 700 °С).

Помимо объективных причин, влияющих на результат идентификации средств огнезащиты, большую роль играют аналитические навыки и опыт испытателя.

Таким образом, неидентичность анализируемых образцов огнезащитных покрытий идентификатору может быть обусловлена: заменой производителем ОЗС компонентов огнезащитной композиции на отечественные аналоги, процессами окислительной деструкции (старением) ОЗС, применением некачественного сырья производителями средств огнезащиты, нарушением технологии нанесения ОЗС, особенно термпературного и влажностного режимов, а также уровнем квалификации испытателя.

Литература

1. ГОСТ Р 53293-09 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа». Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс» (дата обращения: 08.11.2017).
2. Беззапонная О.В. Исследование окислительно-деструктивных процессов, протекающих в огнезащитных составах интумесцентного типа с течением времени, методом термического анализа // Техносферная безопасность. 2018. № 3. С. 66-71.
3. Головина Е.В., Беззапонная О.В., Мансуров Т.Х. Влияние агрессивной среды на термостойкость и горючесть интумесцентного состава на основе силиконового связующего // Техносферная безопасность 2017. № 4(17). С. 44-50.
4. Зыбина О.А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов: дисс. ... на соискание ученой степени доктора технических наук. Санкт-Петербург, 2015. 260 с.
5. Ненахов С.А., Пименова В.П., Пименов А.Л. Проблемы оценки ресурса работоспособности вспенивающихся огнезащитных покрытий // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18, № 8. С. 46-49.

Reference

1. GOST R 53293-09 «Pozharnaya opasnost' veshchestv i materialov. Materialy, veshchestva i sredstva ognezashchity. Identifikaciya metodami termicheskogo analiza». Dostup iz sprav.-pravovoj sistemy «Konsul'tantPlyus». (data obrashcheniya: 08.11.2017).
2. Bezzaponnaya O.V. Issledovanie oksiditel'no-destruktivnyh processov, protekayushchih v ognezashchitnyh sostavah intumescentnogo tipa s techeniem vremeni, metodom termicheskogo analiza // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2018. №3. P. 66-71.
3. Golovina E.V., Bezzaponnaya O.V., Mansurov T.H. Vliyaniye agressivnoy sredy na termostojkost' i goryuchest' intumescentnogo sostava na osnove silikonovogo svyazuyushchego // Tekhnosfernaya bezopasnost' 2017. №4(17). – P. 44-50.
4. Zybina O.A. Teoreticheskie principy i tekhnologiya ognezashchitnyh vspuchivayushchihsya materialov / diss. na soiskaniye uchenoy stepeni doktora tekhnicheskikh nauk, Sankt-Peterburg, 2015 – 260 p.
5. Nenahov S.A., Pimenova V.P., Pimenov A.L. Problemy ocenki resursa rabotosposobnosti vspenivayushchihsya ognezashchitnyh pokrytij // Pozharovzryvobezopasnost'. 2009. T. 18, № 8 – P. 46-49.