
БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ПРОИЗВОДСТВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ЗАЩИТЫ ОБЪЕКТОВ (НА ПРИМЕРЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА)

Д.Е. Завьялов, кандидат технических наук;

О.С. Юнцова, кандидат педагогических наук, доцент.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

О.А. Зыбина, кандидат технических наук, доцент.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Исследована и доказана возможность получения вспучивающихся огнезащитных композиций типа лакокрасочных материалов на основе интеркалированного графита, диспергируемого в полимерном связующем в количестве 5–15 массовых процентов. Показана целесообразность использования в качестве связующего грубых водных дисперсий полимеров, полученных с применением защитных коллоидов.

Ключевые слова: интеркалированный графит, огнезащитная композиция, полимерное связующее, лакокрасочное защитное покрытие

Принятая в настоящее время в мировой промышленной практике концепция огнезащиты вспучивающимися композициями принципиально отличается от существовавшей ранее, еще лет 25–30 назад, которая заключалась в придании материалам пониженной горючести или самозатухаемости посредством введения в них элементов органических или неорганических добавок, выделяющих в процессе термоллиза при повышенных температурах газообразные, противодействующие горению ингредиенты, такие как хлор, бром, хлористый или бромистый водород и тому подобные продукты. Современная концепция практически исключает выделение токсичных веществ, создающих экологическую угрозу, часто большую, чем само горение, пожар. Эта концепция заключена в защите конструкций тонкими слоями композиционных материалов, типа лакокрасочных, обладающих свойством образовывать при повышенных температурах пенококсовые, рыхлые субстанции, по толщине в десятки и сотни раз превышающие исходные толщины нанесенных на поверхности композиций. Эти вспученные субстанции, или как их принято называть на английский манер, интумесцентные покрытия обладают, малой теплопроводностью, что позволяет задерживать начало горения горючих конструкций (дерева, пластмасс, органических материалов и т.п.), а также нагрев металла до недопустимо высоких температур, снижающих конструкционную прочность.

На сегодняшний день наиболее исследованы и распространены огнезащитные материалы, в состав которых в качестве основных компонентов входят меламин, пентаэритрит и полифосфат аммония [1], вступающие при повышенных температурах в реакции с образованием смол и одновременным выделением газообразных соединений, содействующих вспучиванию этих смол [1]. Такие материалы известны уже довольно давно. Более новыми и менее известными в области огнезащитных покрытий являются материалы, в состав которых в качестве вспучивающегося агента входит интеркалированный графит (ИГ). Последний образуется в результате внедрения в исходный продукт определенных веществ, так называемых интеркалантов, – чаще всего это совмещение проводится в присутствии

активаторов (как правило, окислителей) [2, 3]. Механизм проникновения ингредиентов интеркалирования обусловлен спецификой морфологии кристаллической решетки графита: она имеет слоистый характер с достаточно объемными межслойными пространствами (рис).

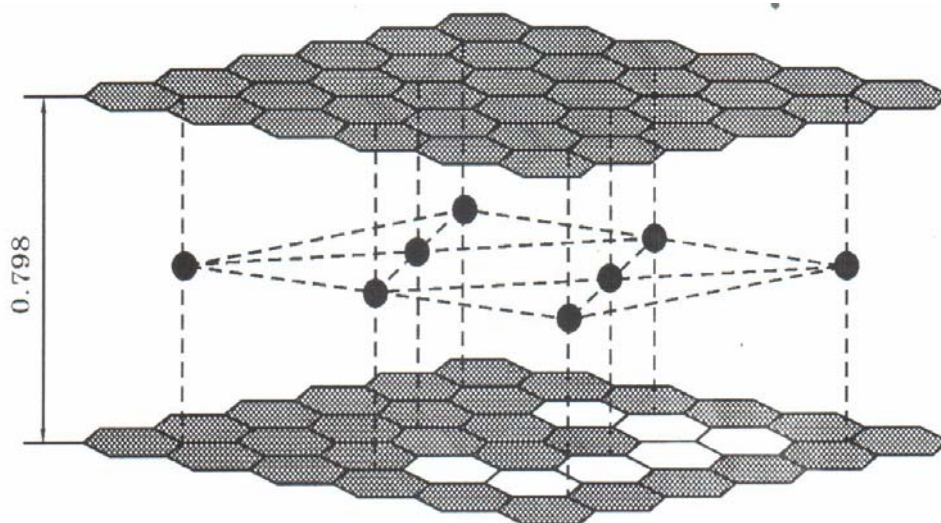


Рис. Кристаллическая решетка нтеркалированного графита

В основном ИГ применяется как расширяющийся уплотнительный материал и используется, например, в качестве [4]:

- электродного материала для литий-ионных перезаряжаемых батарей;
- синтетических проводников;
- катализаторов нефтехимических процессов;
- смазок;
- мембран, в том числе для разделения изотопов и органических реагентов;
- сравнительно недавно ИГ начали применять как основной функциональный ингредиент – основу огнезащитных вспучивающихся (интумесцентных) композиций [5]. Для этих целей выбирают виды ИГ, содержащие ортофосфорную и серную кислоты с последующей их нейтрализацией [4].

На основе ИГ производят гибкие рулонные вспучивающиеся материалы для защиты от термического воздействия тонкостенных изделий (электрических кабелей, воздухопроводов и др.) – эти материалы представляют собой ленты, листы, достаточно тонкие пленки из наполненных ИГ гибкоцепных полимеров [4, 6].

Новым направлением в огнезащите является применение ИГ, которые представляют собой жидкие композиции типа лакокрасочных. Они имеют преимущества перед рулонными, поскольку значительно более просты в технике применения и могут наноситься кистью или валиком и использоваться для покрытия любых поверхностей, то есть практически полностью заменять описанные выше традиционные материалы.

Для разработки такого рода композиций необходимо подобрать подходящую марку окисленного графита и добиться, чтобы ИГ равномерно и необратимо распределялся в массе композиции и со временем не оседал в связующем полимере, то есть чтобы равномерность распределения ИГ в объеме композиции легко восстанавливалась при перемешивании перед применением.

При проведении экспериментов были исследованы наиболее доступные марки графита. Они отличались дисперсностью и применяемым интеркалантом. Основные параметры ИГ приведены в табл. 1.

В качестве связующих для получения наполненных графитом систем были использованы пластифицированная дибутилфталатом дисперсия поливинилацетата марки

Д51С, дисперсия сополимера винилацетата и дибутилмалеината ДПМ-5035, а также латекс бутадиенстирольный DL-950. Выбор связующего определялся по важнейшим техническим параметрам:

- совместимость гидрофобного ИГ с водной дисперсией;
- установление наиболее эффективных соотношений ИГ и дисперсии.

Таблица 1. Основные параметры интеркалированного графита

Марка графита	Содержание графита в образце, масс. %	Коэффициент кратности вспучивания	Коэффициент кратности вспучивания чистого графита (согласно технической документации)	Рекомендуемые температуры эффективного расширения, °С	pH
ADT 2002 5009	5	8	20	190	7
	10	10			
	15	6			
	20	11			
ADT 1002 5009	5	10	35	190	7
	10	15			
	15	18			
	20	13			
ADT 502 5009	5	15	250	180	7
	10	33			
	15	18			
	20	10			

При введении ИГ в бутадиен-стирольный латекс возникли осложнения: частицы графита не распределяются равномерно с получением более или менее гомогенной смеси. Для облегчения введения были использованы такие технологические приемы, как предварительное смешение графита со смачивающими добавками (тринатрийфосфатом, Пента-66) и загущающими агентами типа Акрисол ТТ-615. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты использования технологических приемов совмещения интеркалированного графита с различными связующими

Используемые технологические приемы	Наблюдаемые результаты
Введение загустителя Акрисол 5 и 10 % от массы латекса	При существенном возрастании вязкости системы частицы графита распределяются в объеме, однако, добиться полной гомогенности системы не удалось
Введение смачивающих добавок	Существенных изменений не произошло
Интенсивное диспергирование графита в растворе следующего состава: сульфател+ тринатрийфосфат+ неонол+ бактерецид+ вода, с последующем совмещением с латексом	Полученная графитовая паста при совмещении с латексом не образовала однородной системы
Использование в качестве связующего полимера дисперсии ДПМ-5035	Совмещение с графитом прошло довольно хорошо, так как в системе присутствует защитный коллоид
В качестве связующего взята грубая поливинилацетатная дисперсия Д51С	Совмещение прошло не менее хорошо, чем с дисперсией ДПМ-5035

Методика проведения экспериментов

Изготовлены образцы огнезащитных композиций с разным количеством ИГ, далее эти композиции были нанесены на металлические пластинки толщиной 1 мм и высушены до постоянного веса, примерно в течение 24 ч, затем у всех образцов были измерены толщины слоев. Образцы были помещены в муфельную печь, нагретую до 800 °С, и подвергнуты термическому воздействию, после чего были измерены толщины вспученных слоев. Коэффициентом кратности вспучивания является отношение толщин вспученных слоев к невспученным. Погрешность этих коэффициентов зависит от того, что верхние слои вспученного графита очень непрочны и улетают в воздушных потоках.

На основании полученных данных можно утверждать, что рациональное содержание графита в композиции составляет 5–15 массовых процентов. В качестве связующего полимера целесообразно использовать грубые водные дисперсии полимеров, например, гомополимерную пластифицированную поливинилацетатную дисперсию Д51С или сополимерную винилацетата и дибутилмалеината ДПМ-5035, в состав которых входит поливиниловый спирт (ПВС).

ПВС – защитный коллоид, применяемый в качестве диспергирующего агента при эмульсионной полимеризации или сополимеризации. Благодаря гидроксильным группам в каждом винильном мономерном звене ПВС образует дисперсионные системы с высокими значениями вязкости, адсорбционных контактов полимера и наполнителей и тиксотропности. Все указанные признаки обеспечивают высокую коллоидную стабильность композиции.

Таким образом, полимерные композиции типа лакокрасочных материалов на основе интеркалированного графита являются вполне конкурентоспособными относительно традиционных огнезащитных материалов с применением полифосфатов, пентаэритрита и меламина [1].

Производство, применение и эксплуатация нанесенных на объекты огнезащитных составов осуществляются в соответствии с технической документацией [7].

Техническая документация должна содержать следующие документально подтвержденные показатели и характеристики средств огнезащиты:

- группу огнезащитной эффективности;
- расход для определенной группы огнезащитной эффективности;
- толщину огнезащитного покрытия для определенной группы огнезащитной эффективности;
- плотность (объемную массу) средства огнезащиты;
- сведения по технологии нанесения: способы подготовки поверхности, виды и марки грунтов, клеящих составов, количество слоев, условия сушки, способы крепления и порядок изготовления (монтажа);
- виды и марки дополнительных (защитных, декоративных) поверхностных слоев средства огнезащиты;
- гарантийный срок и условия хранения средства огнезащиты;
- мероприятия по технике безопасности и пожарной безопасности при хранении средства огнезащиты и производстве работ;
- гарантийный срок и условия эксплуатации (предельные значения влажности, температуры окружающей среды и т.п.);
- возможность и периодичность замены или восстановления в зависимости от условий эксплуатации.

Средства огнезащиты для стальных и железобетонных строительных конструкций следует использовать при условии оценки предела огнестойкости конструкций с нанесенными средствами огнезащиты, с учетом способа крепления (нанесения), указанного в технической документации на огнезащиту, и (или) разработки проекта огнезащиты.

Применение тонкослойных огнезащитных покрытий для стальных конструкций, являющихся несущими элементами зданий I и II степеней огнестойкости, допускается для конструкций с приведенной толщиной металла не менее 5,8 мм.

Не допускается использовать огнезащитные покрытия и пропитки в местах, исключающих возможность периодической замены или восстановления, а также контроля их состояния [8].

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.

За результат принимается время достижения образцом предельного состояния.

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

Результаты испытаний оформляются в виде протокола, который является приложением к отчету об испытаниях по оценке огнезащитной эффективности средства для стальных конструкций.

Протокол должен содержать:

- наименование организации, проводившей испытания;
- наименование организации-заказчика;
- наименование средства огнезащиты, сведения об изготовителе, товарный знак и маркировку средства огнезащиты с указанием технической документации;
- дату изготовления средства огнезащиты;
- способ нанесения и толщину слоя огнезащиты;
- дату проведения испытаний;
- наименование нормативного документа на методы проведения испытаний;
- визуальные наблюдения при испытании;
- эскизы и описание испытанных образцов, данные о контрольных измерениях состояния образцов, об эксплуатационных свойствах покрытий и перечень допущенных при изготовлении образца отклонений от требований технических документов на конструкцию;
- контролируемые параметры, результаты их обработки и оценки;
- заключение о группе огнезащитной эффективности средства огнезащиты;
- срок действия протокола.

При проведении государственного контроля для оценки состояния сохранности качества средств огнезащиты и огнезащищенных объектов на стадии эксплуатации огнезащищенных объектов привлекается представитель предприятия, на балансе которого находится объект контроля (представитель арендатора) [9].

Органы федерального государственного пожарного надзора при организации и осуществлении государственного контроля (надзора) при необходимости привлекают экспертов, экспертные организации к проведению мероприятий по контролю для оценки соответствия деятельности или действий (бездействия), осуществляемых юридическими лицами, индивидуальными предпринимателями, производимых и реализуемых ими товаров (выполняемых работ, предоставляемых услуг), обязательным требованиям и в иных случаях, предусмотренных законодательством Российской Федерации [10].

Эксперты, экспертные организации, привлекаемые к мероприятиям по контролю, должны быть аккредитованы в установленном порядке (в случаях, когда требуется аккредитация) и включены в распоряжение органа государственного контроля (надзора) на проведение проверки [11].

Подлинность копий лицензий юридических лиц (индивидуальных предпринимателей), осуществляющих деятельность по монтажу, техническому обслуживанию и ремонту средств

обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений, необходимо проверять путем сличения данных, указанных в них, с данными, содержащимися в Реестре лицензирования МЧС России ([/mchs.gov.ru/деятельность/лицензирование деятельности в области пожарной безопасности/реестры лицензирования МЧС России](http://mchs.gov.ru/деятельность/лицензирование_деятельности_в_области_пожарной_безопасности/реестры_лицензирования_МЧС_России)).

Подлинность копий сертификатов и деклараций соответствия необходимо проверять по идентификационному номеру сертификата соответствия через поисковую систему, размещенную на официальном сайте Федеральной службы по аккредитации ([/fsa.gov.ru/реестры/единый реестр сертификатов соответствия](http://fsa.gov.ru/реестры/единый_реестр_сертификатов_соответствия)).

Лицо, осуществляющее оценку соответствия систем и элементов противопожарной защиты объектов на объекте защиты, должно обладать соответствующей компетентностью, а также использовать необходимое аттестованное испытательное оборудование и поверенные средства измерений [12].

Для определения толщины огнезащитного слоя проводят измерения или осуществляют отбор проб (объекты из древесины) в нескольких местах.

Рекомендуется 1–2 серии измерений на каждые 1 000 м² поверхности. В каждой серии рекомендуется проводить не менее пяти измерений в различных местах одной конструкции с усреднением результатов и оценкой максимальных отклонений величин. Измерения (отбор проб) необходимо проводить преимущественно в местах конструкций, где по визуальным признакам предполагается некачественная обработка или отклонение от нормативной толщины покрытия.

Для определения толщины слоя нанесенного огнезащитного покрытия на металлических конструкциях проводят измерения в нескольких местах. Рекомендуется 5–6 серий измерений (на разных видах конструкций) на каждые 1 000 м² поверхности. В каждой серии рекомендуется проводить не менее пяти измерений в различных местах одной конструкции с усреднением результатов и оценкой максимальных отклонений величин. Измерения необходимо проводить преимущественно в местах конструкций, где по визуальным признакам предполагается отклонение от нормативной толщины покрытия [7].

Контроль толщины слоя нанесенного огнезащитного покрытия на металлических конструкциях осуществляется с помощью специальных приборов, обеспечивающих необходимую точность измерений. Погрешность приборов для измерения толщины покрытия не должна превышать $\pm 0,02 T$, где T – измеряемая толщина покрытия, мм. Для покрытий с толщиной до 20 мм рекомендуется использовать магнитные толщиномеры. Для измерения толщины покрытий, составляющих 10 мм и более, возможно использование штангенциркуля или игольчатого щупа с линейкой. По результатам измерений определяется усредненное значение и минимальное значение толщины покрытия, а также среднее арифметическое отклонение.

При проведении государственного контроля для оценки состояния сохранности качества средств огнезащиты и огнезащищенных объектов на стадии эксплуатации огнезащищенных объектов привлекается представитель предприятия, на балансе которого находится объект контроля (представитель арендатора) [12].

Предметом плановой проверки является соблюдение юридическим лицом, индивидуальным предпринимателем в процессе осуществления деятельности совокупности предъявляемых обязательных требований и требований, установленных муниципальными правовыми актами, а также соответствие сведений, содержащихся в уведомлении о начале осуществления отдельных видов предпринимательской деятельности, обязательным требованиям.

Должностные лица органов государственного пожарного надзора (ГПН) обязаны проводить проверку на основании распоряжения руководителя (заместителя руководителя) органа государственного пожарного надзора о ее проведении в соответствии с ее назначением в установленном законодательством Российской Федерации порядке [11].

В распоряжении органа государственного пожарного надзора о проведении проверки указываются:

- 1) наименование органа ГПН;
- 2) фамилии, имена, отчества, должности должностных лиц (должностного лица) органа ГПН, уполномоченных на проведение проверки, а также привлекаемых к проведению проверки экспертов, представителей экспертных организаций;
- 3) наименование органов власти или физических лиц правообладателей, проверка которых проводится, место их нахождения;
- 4) цели, задачи, предмет проверки и срок ее проведения;
- 5) правовые основания проведения проверки;
- 6) сроки проведения проверки;
- 7) перечень документов, представление которых необходимо для достижения целей и задач проведения проверки;
- 8) даты начала и окончания проведения проверки.

Проверка может проводиться только должностным лицом или должностными лицами, которые указаны в распоряжении.

Испытания по определению огнезащитной эффективности средств огнезащиты должны проводиться в специализированной организации, имеющей соответствующую аккредитацию [12].

Литература

1. О роли и превращениях компонентов огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композиций в процессе термоллиза / О.А. Зыбина [и др.] // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 9. С. 1445–1449.
2. Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Хим. технология. 1985. М. 92. С. 3–6.
3. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения: пер. с англ. М.: Мир, 1965. 256 с.
4. Авдеев В.В. Альманах «Российский фонд технологического развития». Вып. 7. 2005. С. 3–8.
5. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
6. Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит-кислота в условиях ударного и линейного нагрева / Г.И. Тительман [и др.] // Химия твердого топлива. 1991. № 4. С. 79–84.
7. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федер. закон Рос. Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
8. О противопожарном режиме: Постановление Правительства Рос. Федерации от 25 апреля 2012 г. № 390. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
9. О защите прав юридических лиц и индивидуальных предпринимателей при осуществлении государственного контроля (надзора) и муниципального контроля: Федер. закон от 26 дек. 2008 г. № 294-ФЗ. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
10. О федеральном государственном пожарном надзоре: Постановление Правительства Рос. Федерации от 12 апр. 2012 г. № 290. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
11. Об утверждении Административного регламента Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий исполнения государственной функции по надзору за выполнением требований пожарной безопасности: Приказ МЧС России от 28 июня 2012 г. № 375. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
12. Об утверждении методических рекомендаций по организации проведения проверок в области пожарной безопасности на объектах защиты: Приказ МЧС России от 10 янв. 2016 г. № 2-4-71-1-28. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».