

Многофакторная количественная оптимизация огнезащитной эффективности интумесцентных огнезащитных материалов

Дарья Алексеевна Кузнецова, Николай Владимирович Яшин ,
Виктор Васильевич Авдеев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. В качестве средств пассивной огнезащиты широко применяются интумесцентные огнезащитные материалы (ИОМ). Принцип их действия, обеспечивающий повышение огнестойкости конструкции, основан на вспенивании и образовании в условиях огневого воздействия теплоизоляционного пенококсового слоя. Активные исследования, проводимые в данной области, сформулировали общие принципы для формирования ИОМ на основе функциональных компонентов (ФК), отвечающих за огнезащитную функцию покрытий. **Цель.** Предложить новый системный подход к разработке ИОМ, который позволит учесть количественное влияние всех ФК, входящих в состав ИОМ, и продемонстрировать его эффективность на примере разработки рецептуры водоосновного ИОМ.

Методология. Разработан и описан метод многофакторной количественной оптимизации для повышения огнезащитной эффективности (ОЭ) ИОМ. Оптимизация состава ведется по изменению количественного соотношения входящих в рецептуру ИОМ ФК на выбранный коэффициент варьирования. Оптимизация осуществляется по итерационному механизму, позволяющему обнаруживать новые максимумы ОЭ. Каждому этапу соответствует матрица плана, описывающая все возможные комбинации факторов, число которых определяется числом ФК. Для оценки ОЭ и степени завершенности оптимизации проводили огневые испытания в условиях стандартного температурного режима пожара. Метод апробирован на базовой рецептуре ИОМ на основе поливинилацетатной дисперсии и четырех ФК: полифосфата аммония, меламин, пентаэритрит и диоксида титана.

Результаты и их обсуждение. За два этапа многофакторной количественной оптимизации исследуемая рецептура исследуемого ИОМ достигла своего оптимума по показателю ОЭ. Удалось повысить ОЭ ИОМ с 31 до 45 мин, отмечены качественные улучшения внешнего вида пенококса.

Выводы. Многофакторный метод оптимизации позволил найти оптимальное соотношение ФК и увеличить ОЭ на 45 % в результате хорошо алгоритмизированных экспериментальных действий. Данный метод оптимизации можно рекомендовать для внедрения в процесс разработки новых ИОМ.

Ключевые слова: интумесцентные покрытия; пенококс; степень расширения; полифосфат аммония; антипирены

Благодарности. Работа выполнена в рамках проектов (договоров): АААА-А21-121011590086-0 и №202/23 от 01.02.23

Для цитирования: Кузнецова Д.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Многофакторная количественная оптимизация огнезащитной эффективности интумесцентных огнезащитных материалов // Пожаровзрывобезопасность/ Fire and Explosion Safety. 2024. Т. 33. № 3. С. 11–21. DOI: 10.22227/0869-7493.2024.33.03.11-21

 Яшин Николай Владимирович, e-mail: yashin-n@yandex.ru

Multifactorial quantitative optimization of fire protection efficiency of intumescent fire retardant materials

Daria A. Kuznetsova, Nikolay V. Yashin , Victor V. Avdeev

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Intumescent fire retardant materials (IFRM) are widely used as passive fire protection means. The principle of their action providing increase of fire resistance of a structure is based on foaming and formation of heat-insulating coked cellular material layer under conditions of fire exposure. Active research conducted in this field formulated general principles for the development of IFRM based on functional components (FC) responsible for the fire protection function of coverings.

Purpose. To propose a new systematic approach to the development of IFRM, which takes into account the quantitative influence of all FC included in the composition of IFRM and to demonstrate its effectiveness on the example of developing the formulation of water-base IFRM.

Methodology. A method of multifactor quantitative optimization was developed and described to enhance the fire retardant effectiveness (FRE) of IFRM. The optimization of the composition is carried out by changing the quantitative ratio of the FC within the IFRM formulation by a selected coefficient of variation. The optimization is carried out through an iterative mechanism, which allows to detect new maximums of FRE. Each stage corresponds to a design matrix describing all possible combinations of FC, the number of which is determined by the number of FC. To assess the maximum FRE and the progress of optimization, fire tests were conducted under standard fire temperature conditions. The method was validated on a base IFRM formulation based on polyvinyl acetate dispersion and four FC: ammonium polyphosphate, melamine, pentaerythritol, and titanium dioxide.

Results and its discussion. Through two stages of multifactor quantitative optimization, the investigated formulation of the IFRM achieved its optimum in terms of FRE. The FRE of the IFPM was increased from 31 to 45 minutes, accompanied by qualitative improvements in the appearance of the coked cellular material.

Conclusions. The multifactor optimization method allowed to find the optimal ratio of the FC and to increase the FRE by 45 % as a result of well-structured experimental procedures. This optimization method is recommended for implementation in the development process of new IFRM.

Keywords: intumescent coverings; coked cellular material; degree of expansion; ammonium polyphosphate; flame retardants

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of projects (contracts): AAAAA-A21-121011590086-0 and No.202/23 dated 02.01.2013

For citation: Kuznetsova D.A., Yashin N.V., Avdeev V.V. Multifactorial quantitative optimization of fire protection efficiency of intumescent fire retardant materials. *Pozharovzryvobezопасnost/Fire and Explosion Safety*. 2024; 33(3):11-21. DOI: 10.22227/0869-7493.2024.33.03.11-21 (rus).

✉ Nikolay Vladimirovich Yashin, e-mail: yashin-n@yandex.ru

Введение

Наличие во многих странах законодательно закрепленных требований в области пожарной безопасности приводит к необходимости использования в строительной отрасли материалов специального назначения, обеспечивающих требуемые нормативы по огнестойкости для конструкций и коммуникаций объектов строительства. Среди таких материалов большой интерес благодаря своим технологическим и декоративным свойствам представляют интумесцентные (терморасширяющиеся) огнезащитные материалы (ИОМ) [1].

Принцип их действия основан на вспенивании покрытия в условиях огневого воздействия и образовании из входящих в состав специально подобранных функциональных компонентов (ФК) теплоизоляционного пенококсового слоя, выполняющего функцию барьера между огнем и защищаемой поверхностью, что позволяет конструкциям сохранять свою несущую способность в условиях огневого воздействия в течение длительного времени.

В настоящее время разработаны общие принципы создания вспучивающихся композиций и обеспечения их устойчивости к тепловым воздействиям [2, 3].

Известно, что огнезащитные свойства ИОМ в главной степени зависят от количества и соотношения входящих в их состав антипиренов, ответственных за формирование в условиях термического воздействия пенококсового слоя и сохранение его теплофизических параметров при продолжительном термическом воздействии [4, 5]. Поэтому большая часть

работ в области разработки ИОМ посвящена изучению влияния данных ФК на огнезащитную эффективность (ОЭ) терморасширяющейся композиции [6, 7], их синергетического действия в системах с различными полимерными связующими [8–10], а также определению их оптимальных количественных соотношений [11, 12]. Опыт исследований, проводимых в данном направлении, показывает, что количественное соотношение антипиренов не является фиксированным и зависит от компонентного состава ИОМ: вида полимерного связующего и химической природы ФК [13–16]. Следовательно, в разных огнезащитных системах, с разным компонентным составом, максимальное значение ОЭ может достигаться при различном количественном распределении антипиренов.

В работах [17–21], посвященных поиску новых ФК, количественное соотношение антипиренов в ИОМ выбирается исходя из уже имеющихся данных по созданию подобных рецептур. В большинстве исследований оптимизация состава если и проводится, то только по содержанию одного или, реже, нескольких антипиренов, присутствующих в составе. Как правило, в этих работах отсутствует системный подход к оптимизации количественного состава композиций, варьирование состава по каждому компоненту проводится независимо, что зачастую не позволяет достигнуть наиболее высоких показателей ОЭ огнезащитного материала. Использование такого эмпирического подхода на стадии формирования ингредиентного состава ИОМ осложняет процесс разработки эффективных ИОМ и внедрение

в их рецептуру новых антипиренов. Эмпирический подход к изучению огнезащитных свойств многокомпонентных систем по мере роста числа компонентов часто становится невозможным из-за объема работ, которые требуется выполнить в ходе раздельной последовательной оптимизации количественного содержания каждого отдельного ФК. Значимым фактором при этом становится субъективный выбор исследователя в пользу тех или иных рецептурных вариаций вместо методически обоснованных действий при поиске лучших композиций.

Также было показано [22–24], что применение различных марок одного и того же ФК в рецептуре ИОМ может оказывать значительное влияние на ОЭ и другие теплофизические свойства системы. В таких условиях существует потребность в создании нового системного подхода к разработке рецептур ИОМ, который позволит за сравнительно небольшое число итераций определить влияние количественного содержания всех отвечающих за огнезащитную функцию компонентов и даст возможность раскрыть полный огнезащитный потенциал получаемых материалов. Решению этой проблемы и посвящена настоящая статья.

Методология

Многофакторный эксперимент по оптимизации рецептур ИОМ

Компоненты, входящие в рецептуру ИОМ, можно разделить на ФК, количественное содержание которых имеет основное определяющее значение на ОЭ исследуемого ИОМ, полимерное связующее и аддитивы. Аддитивы — компоненты, количественное содержание которых определяет малярно-технические и технологические, а также эксплуатационные свойства огнезащитного лакокрасочного материала, но не оказывает существенного влияния на огнезащитные свойства ИОМ.

В качестве методического подхода повышения ОЭ разрабатываемых ИОМ в данной работе авторами предложен метод многофакторной количественной оптимизации ключевых компонентов огнезащитных композиций, основанный на проведении полного факторного эксперимента и позволяющий существенно сократить сроки разработки огнезащитных лакокрасочных материалов и сделать ее точно планируемым мероприятием.

Оптимизация состава ведется по изменению количественного соотношения факторов k , в роли которых выступают массовые доли ключевых ФК, входящих в рецептуру исследуемой ИОМ, на выбранный коэффициент варьирования.

Коэффициент варьирования (шаг оптимизации) h выбирается исходя из ограничения:

$$h > \frac{\delta}{\omega}, \quad (1)$$

где δ — относительная погрешность взвешивания исходных компонентов;

ω — массовая доля ФК в рецептуре ИОМ.

Количество опытов N , проводимых на каждом этапе оптимизации, задается формулой:

$$N = 2^k - 1, \quad (2)$$

где k — количество одновременно учитываемых факторов, которое в настоящей работе определяется числом ФК.

Под опытом в данном случае понимается образец исследуемой ИОМ с измененным соотношением ФК соответственно матрице плана. Каждому образцу (комбинации факторов) в данной матрице отвечает точка в многомерном пространстве, которая удалена на некоторый вектор от некой базовой исследуемой рецептуры ИОМ, называемой *центром плана* и подлежащей оптимизации.

При этом массовые доли компонентов, не участвующих в оптимизации, а также набор (количество) ФК в рецептуре ИОМ остаются постоянными.

Для каждого фактора возможны два уровня l :

1) если количество данного компонента в исследуемом составе остается неизменным, то в матрице плана эксперимента кодированным значением фактора выступает $l = 0$;

2) если в опыте производится добавка компонента, то значению фактора в матрице отвечает $l = 1$.

Изменение соотношения ФК при постоянстве общего процентного содержания ФК, а также остальных, неключевых, компонентов в рецептуре ИОМ достигается путем добавления расчетного количества монокомпонентных паст (МП) к центру плана. МП содержит только один ФК в количестве, равном общему количеству ФК в исходной рецептуре. Такой подход позволяет снизить трудоемкость выполняемых работ по оптимизации.

Расчет массы МП, добавляемой к навеске исходного состава, осуществляется по формуле:

$$m = m_0 \omega h l, \quad (3)$$

где m_0 — масса навески исходного состава;

ω — массовая доля ФК монокомпонентной пасты в исходном составе;

l — кодированное значение фактора.

Соотношение ФК $\omega_{\text{фк}}$ в полученных образцах рассчитывается по формуле:

$$\omega_{\text{фк}} = \frac{m_{\text{нав}} \omega + m_{\text{доб}}}{m_{\text{нав}} + m_{\text{доб}}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{нав}}$ — масса навески исходного состава, принятая равной 200 г;

$m_{\text{доб}}$ — масса добавочного количества МП.

Процесс оптимизации осуществляется по итерационному механизму. Последующие этапы оптимизации проводятся либо вокруг нового центра плана, либо вокруг старого, но уже с меньшим шагом. Выбор того или иного варианта действия, а также принятие решения о целесообразности проведения дальнейшей оптимизации осуществляется на основе анализа данных, полученных в ходе эксперимента.

Методика проведения эксперимента по определению ОЭ

Все полученные образцы проходят огневые испытания для оценки их ОЭ. В качестве объекта огнезащиты в настоящей работе были выбраны стальные конструкции.

Огневые испытания проводились на лабораторном стенде, моделирующем стандартный (целлюлозный) режим пожара в результате горения жидкого топлива (керосин) в соответствии с ГОСТ 30247.0–94¹.

Образцы ИОМ наносились на предварительно загрунтованные стальные пластины $150 \times 150 \times 5$ мм общей толщиной сухого покрытия в 1 мм и выдерживались в течение 7 суток при комнатной температуре.

В ходе испытания контролировалась температура внутри лабораторного стенда и на необогреваемой стороне образцов. Фиксировалось время от начала стандартизированного теплового воздействия на испытуемое огнезащитное покрытие до момента достижения стальной подложкой, защищаемой исследуемым огнезащитным составом, критической температуры металла в $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это время является характеристикой значения огнезащитной эффективности испытуемого материала.

Для определения точности огневого эксперимента была проведена серия испытаний для образцов, изготовленных по одной рецептуре, и рассчитано среднеквадратическое отклонение S полученных значений их ОЭ:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где x_i — результат эксперимента;

\bar{x} — среднее арифметическое значение результатов;

n — количество измерений.

Далее рассчитывался критерий репрезентативности выборки (среднеквадратичная погрешность среднего арифметического) $S(\bar{x})$:

$$S(\bar{x}) = \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (6)$$

Предполагая, что ошибка эксперимента подчиняется закону нормального распределения, опреде-

ляли доверительный интервал $\pm\Delta$ при помощи критерия Стьюдента $t_{w,n}$:

$$\pm\Delta = t_{w,n} \cdot S(\bar{x}). \quad (7)$$

Относительная погрешность эксперимента ε рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{|\Delta|}{\bar{x}} \cdot 100. \quad (8)$$

Итеративная процедура многофакторного эксперимента

После прохождения огневых испытаний проводился анализ полученных данных ОЭ образцов первого этапа оптимизации.

При анализе полученных данных на каждой итерации возможны два сценария:

- выявлен новый максимум ОЭ;
- все испытанные образцы показали меньшую ОЭ по сравнению с центром плана данного этапа.

В первом случае проводится оценка значимости полученных данных. Для этого необходимо выполнение следующего условия:

$$\varepsilon\tau_{\text{крит}}^{\text{max}} \geq \varepsilon, \quad (9)$$

где $\varepsilon\tau_{\text{крит}}^{\text{max}}$ — относительное отклонение от центра плана для образца с максимальной ОЭ.

$$\varepsilon\tau_{\text{крит}}^{\text{max}} = \frac{\Delta\tau_{\text{крит}}^{\text{max}}}{\tau_{\text{крит}}^{\text{ц.п}}} \cdot 100, \quad (10)$$

где $\Delta\tau_{\text{крит}}^{\text{max}}$ — абсолютное отклонение образца с максимальной ОЭ от центра плана;

$\tau_{\text{крит}}^{\text{ц.п}}$ — ОЭ центра плана.

Если условие выполняется, то следующий этап оптимизации выполняется относительно нового центра плана.

Во втором случае, когда в результате эксперимента не удалось выявить новый максимум ОЭ, следует рассчитать новый экспериментальный план относительно старого центра плана, но с уменьшенным шагом. При этом сокращать шаг имеет смысл до тех пор, пока соблюдаются условия (1) и (11), т.е. пока увеличения ОЭ, вызванные изменениями рецептуры, являются значимыми относительно ошибки измерений:

$$S_{\text{оп-х. обр. от ц.п}} > S, \quad (11)$$

где $S_{\text{оп-х. обр. от ц.п}} > S$ — среднеквадратическое отклонение ОЭ опытных образцов относительно центра плана.

Если условие (11) перестает выполняться, то процесс оптимизации можно считать завершенным.

Материалы

¹ ГОСТ 30247.0–94. Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования.

Таблица 1. Рецепттура базового ИОМ
Table 1. Basic IFRM composition

Образец Specimen	Наименование компонента Component	Содержание компонентов, % Component content, %	Содержание компонентов в МП, % Component content in MP, %
1	Вода Water	20,00	20,00
2	Диспергатор Dispersing agent	2,00	2,00
3	Антифриз Antifreeze	1,00	1,00
4	Коалесцент Coalescing agent	0,60	0,60
5	Консервант Biocide	0,25	0,25
6	Пластификатор Plasticizer	2,00	2,00
7	Эмульгатор Emulsifying agent	0,70	0,70
8	Загуститель Thickening agent	0,25	0,25
9	Полимерная дисперсия ПВА Polymer dispersion PVA	15,00	15,00
10	Пеногаситель Defoamer	0,20	0,20
11	KYLIN APP201	18,70	58,00
12	Меламин Melamine	13,10	
13	Пентаэритрит Pentaerythritol	13,10	
14	BLR-698	13,10	
Итого		100,00	100,00

Для апробации метода многофакторной количественной оптимизации бала выбрана базовая рецепттура ИОМ (табл. 1) на основе водной дисперсии гомополимерного поливинилацетата (ПВА) «СТЕКВОЛ-101» (ООО «Норд-Синтез», Россия).

В огнезащитный состав входил следующий набор ФК:

- ФК1 — полифосфат аммония марки KYLIN APP 201 (Shifang Changfeng Chemical Ltd., Китай), технические характеристики приведены в табл. 2;
- ФК2 — меламин микронизированный технический (Zibo Aiheng New Material Co., Ltd), чистота не менее 99,8 %;
- ФК3 — пентаэритрит микронизированный технический (АО «Метафракс Кемикалс», Россия), чистота не менее 96 %;

Таблица 2. Технические характеристики полифосфата аммония марки KYLIN APP201 (HG/T2770–2008)

Table 2. Specification of ammonium polyphosphate KYLIN APP201 (HG/T2770–2008)

Характеристика Specification	Значение Value
Содержание P, % P content, %	31,72
Содержание N, % N content, %	14,63
Степень полимеризации, n Polymerization degree, n	1250
Размер частиц (< 45 мкм), % Particle size (<45 μm), %	>99
Средний размер частиц, мкм Average particle size, μm	18
Растворимость в воде, г/100 мл Solubility in water, g/100ml	<0,5

- ФК4 — диоксид титана рутильной формы марки BLR-698 с органической и неорганической обработкой Al₂O₃, ZrO₂ (ООО «Витахим», Россия), чистота не менее 94 %.

Результаты и их обсуждение

Для базовой рецепттуры ИОМ была составлена матрица плана (табл. 3) и рассчитаны добавочные количества МП на 200 г навески центра плана (нулевого образца).

По результатам первого этапа оптимизации был выбран новый центр плана — образец № 9 (табл. 4) с наибольшей ОЭ. На основании опыта работы с подобными ИОМ было принято решение уменьшить шаг оптимизации на втором этапе оптимизации.

На втором этапе оптимизации были приготовлены образцы ОИМ в соответствии с матрицей плана, приведенной в табл. 5, и проведено определение их ОЭ, которое выявило максимальное значение этого показателя для образца № 9, который был взят за центр плана для третьей итерации эксперимента. Шаг оптимизации был оставлен без изменения.

Результаты третьего этапа оптимизации (табл. 6) показали, что исследуемая рецепттура достигла своего оптимума по показателю ОЭ. Образцы либо близки к центру плана по показателю ОЭ, либо показывают ухудшение огнезащитных свойств. Таким образом, на третьей итерации оптимизации рецепттуры:

- система показала снижение ОЭ по сравнению с центром плана;
- достигнут аппаратурный предел чувствительности метода оценки ОЭ, так как относительное отклонение от центра плана для образца с максимальной ОЭ меньше погрешности измерения по условию (9);

Таблица 3. Матрица первого этапа оптимизации
Table 3. First stage optimization matrix

Образец Specimen	ФК1 FC1	ФК2 FC2	ФК3 FC3	ФК4 FC4	Масса добавляемых МП, г Weight of added MP, g			
					ФК1 / FC1	ФК1 / FC1	ФК1 / FC1	ФК1 / FC1
0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0	0	0	1	0,00	0,00	0,00	8,80
2	0	0	1	0	0,00	0,00	8,80	0,00
3	0	0	1	1	0,00	0,00	8,80	8,80
4	0	1	0	0	0,00	8,80	0,00	0,00
5	0	1	0	1	0,00	8,80	0,00	8,80
6	0	1	1	0	0,00	8,80	8,80	0,00
7	0	1	1	1	0,00	8,80	8,80	8,80
8	1	0	0	0	13,20	0,00	0,00	0,00
9	1	0	0	1	13,20	0,00	0,00	8,80
10	1	0	1	0	13,20	0,00	8,80	0,00
11	1	0	1	1	13,20	0,00	8,80	8,80
12	1	1	0	0	13,20	8,80	0,00	0,00
13	1	1	0	1	13,20	8,80	0,00	8,80
14	1	1	1	0	13,20	8,80	8,80	0,00

Таблица 4. Результаты первого этапа оптимизации
Table 4. First optimization stage results

Образец Specimen	Кодированное обозначение Coded designation	Соотношение ФК FC ratio				ОЭ, мин FRE, min
		ФК1 FC1	ФК2 FC2	ФК3 FC3	ФК4 FC4	
0	0000	0,33	0,22	0,22	0,22	31
1	0001	0,32	0,21	0,21	0,25	33
2	0010	0,32	0,21	0,25	0,21	35
3	0011	0,31	0,21	0,24	0,24	35
4	0100	0,32	0,25	0,21	0,21	30
5	0101	0,31	0,24	0,21	0,24	35
6	0110	0,31	0,24	0,24	0,21	36
7	0111	0,30	0,23	0,23	0,23	30
8	1000	0,37	0,21	0,21	0,21	35
9*	1001	0,36	0,20	0,20	0,24	40
10	1010	0,36	0,20	0,24	0,20	30
11	1011	0,34	0,20	0,23	0,23	35
12	1100	0,36	0,24	0,20	0,20	37
13	1101	0,34	0,23	0,20	0,23	38
14	1110	0,34	0,23	0,23	0,20	32

$$h = 0,2$$

* Максимальное значение ОЭ для данной итерации.

* Maximum FE value for this iteration.

Таблица 5. Результаты второго этапа оптимизации
Table 5. Second optimization stage results

Образец Specimen	Кодированное обозначение Coded designation	Соотношение ФК FC ratio				ОЭ, мин FRE, min
		ФК1 FC1	ФК2 FC2	ФК3 FC3	ФК4 FC4	
0	0000	0,36	0,20	0,20	0,24	40
1	0001	0,35	0,20	0,20	0,26	41
2	0010	0,35	0,20	0,22	0,23	37
3	0011	0,34	0,19	0,21	0,25	37
4	0100	0,35	0,22	0,20	0,23	39
5	0101	0,34	0,21	0,19	0,25	42
6	0110	0,34	0,21	0,21	0,23	39
7	0111	0,34	0,21	0,21	0,25	40
8	1000	0,38	0,20	0,20	0,23	43
9*	1001	0,37	0,19	0,19	0,25	45
10	1010	0,37	0,19	0,21	0,23	40
11	1011	0,36	0,19	0,21	0,24	42
12	1100	0,37	0,21	0,19	0,23	43
13	1101	0,36	0,21	0,19	0,24	40
14	1110	0,36	0,21	0,21	0,22	42

$h = 0,1$

* Максимальное значение ОЭ для данной итерации.

* Maximum FRE value for this iteration.

Таблица 6. Результаты третьего этапа оптимизации
Table 6. Third optimization stage results

Образец Specimen	Кодированное обозначение Coded designation	Соотношение ФК FC ratio				ОЭ, мин FRE, min
		ФК1 FC1	ФК2 FC2	ФК3 FC3	ФК4 FC4	
0	0000	0,37	0,19	0,19	0,25	45
1	0001	0,36	0,19	0,19	0,26	43
2	0010	0,36	0,19	0,21	0,24	40
3	0011	0,36	0,18	0,20	0,26	43
4	0100	0,36	0,21	0,19	0,24	43
5	0101	0,36	0,20	0,18	0,26	41
6	0110	0,36	0,20	0,20	0,24	44
7	0111	0,35	0,20	0,20	0,26	42
8	1000	0,39	0,18	0,18	0,24	44
9	1001	0,38	0,18	0,18	0,26	43
10	1010	0,39	0,18	0,20	0,23	42
11	1011	0,38	0,18	0,19	0,25	45
12	1100	0,39	0,20	0,18	0,23	43
13	1101	0,38	0,19	0,18	0,25	44
14	1110	0,38	0,20	0,20	0,23	42

$h = 0,1$

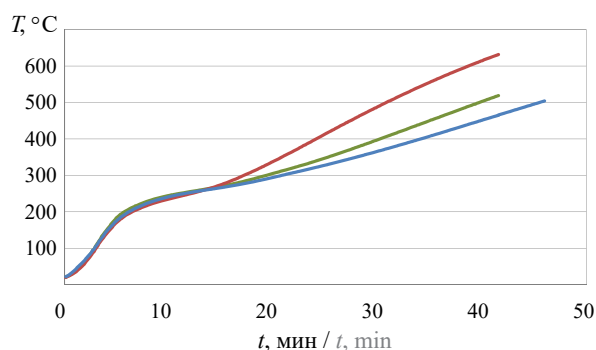


Рис. 1. Температурные кривые, полученные в ходе огневых испытаний: для базового состава (—), оптимума ОЭ из первого этапа оптимизации (—), оптимума из второго этапа (—)

Fig. 1. Temperature curves obtained during fire tests: for the base composition (—), FRE optimum from the first stage of optimization (—), optimum from the second stage (—)



Рис. 2. Внешний вид пенококка образца базовой рецептуры до оптимизации

Fig. 2. Appearance of the coked cellular material specimen of the basic composition before optimization

- дальнейшее сокращение шага невозможно по условию (1), что дает основание считать проведенную оптимизацию выполненной.

Таким образом, оптимальное соотношение ФК для данного ИОМ было достигнуто в образце № 9 второго этапа оптимизации. В результате первых двух этапов оптимизации удалось повысить ОЭ исследуемого состава с 31 до 45 мин (рис. 1).



Рис. 3. Внешний вид пенококка образца оптимальной рецептуры на втором этапе оптимизации

Fig. 3. Appearance of the coked cellular material specimen of the optimal composition after the 2nd stage of the optimization

Важно отметить, что наряду с целевым показателем — ОЭ при оптимизации произошли качественные улучшения огнезащитного покрытия, выражающиеся в большей однородности и сплошности пенококка, образующегося под действием термодара (рис. 2 и 3).

Выводы

Был разработан методический подход многофакторной количественной оптимизации ИОМ, позволяющий проводить направленную работу по совершенствованию ОЭ данных средств огнезащиты стальных конструкций. При апробации метода в результате двух итерационных этапов было найдено оптимальное соотношение ФК для исследуемого ИОМ, что позволило улучшить огнезащитную эффективность рецептуры на 45 % по сравнению со значением для исходного неоптимизированного состава. Разработанную программу оптимизации можно рекомендовать для внедрения в процесс разработки других огнезащитных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zybina O., Gravit M. Intumescent coatings for fire protection of building structures and materials. Berlin/Heidelberg, Germany : International Publishing, 2020. 210 p. DOI: 10.1007/978-3-030-59422-0
2. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония : обзор литературы // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2010. № 8. С. 11–58.
3. Puri R.G., Khanna A.S. Intumescent coatings : a review on recent progress // Journal of Coatings Technology and Research. 2017. Vol. 14. Pp. 1–20. DOI: 10.1007/s11998-016-9815-3
4. Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И. Влияние наполнителей на структуру пенококка на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2009. № 7. С. 51–58.
5. Yew M.C., Ramli Sulong N.H., Yew M.K., Amalina M.A., Johan M.R. Influences of flame-retardant fillers on fire protection and mechanical properties of intumescent coatings // Progress in organic coatings. 2015. Vol. 78. Pp. 59–66. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.006

6. *Li H., Hu Z., Zhang S., Gu X., Wang H., Jiang P. et al.* Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants // *Progress in Organic Coatings*. 2015. Vol. 78. Pp. 318–324. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.08.003
7. *Mariappan T., Agarwal A., Ray S.* Influence of titanium dioxide on the thermal insulation of waterborne intumescent fire protective paints to structural steel // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 111. Pp. 67–74. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.036
8. *Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В.* Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластиков различного состава // *Пластические массы*. 2023. № 11–12. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25
9. *Галигузов А.А., Сердан (младший) А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В.* Влияние состава ПВХ-пластиката на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. 2023. № 5. С. 26–39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39
10. *Ng Y.H., Dasari A., Tan K.H., Qian L.* Intumescent fire-retardant acrylic coatings: Effects of additive loading ratio and scale of testing // *Progress in Organic Coatings*. 2021. Vol. 150. P. 105985. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105985
11. *Zeng Y., Weinell C.E., Dam-Johansen K., Ring L., Kiil S.* Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars // *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 143. P. 105626. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105626
12. *Liu S., Wang C., Hu Q., Huo S., Zhang Q., Liu Z.* Intumescent fire retardant coating with recycled powder from industrial effluent optimized using response surface methodology // *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 140. P. 105494. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105494
13. *Pimenta J.T., Gonçalves C., Hiliou L., Coelho J.F., Magalhaes F.D.* Effect of binder on performance of intumescent coatings // *Journal of coatings technology and research*. 2016. Vol. 13. Pp. 227–238. DOI: 10.1007/s11998-015-9737-5
14. *Chuang C.S., Wu C.Y., Wu K.C., Sheen H.J.* Flame retardancy of water-based intumescent coatings with etherified melamine–formaldehyde and polyvinyl acetate copolymer hybrid resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. Vol. 137. Issue 31. P. 49279. DOI: 10.1002/app.49279
15. *Cardoso A.P., de Sá S.C., Beraldo C.H., Hidalgo G.E., Ferreira C.A.* Intumescent coatings using epoxy, alkyd, acrylic, silicone, and silicone–epoxy hybrid resins for steel fire protection // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2020. Vol. 17. Pp. 1471–1488. DOI: 10.1007/s11998-020-00366-9
16. *Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю.К., Шорникова О.Н.* Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. 2020. № 5. С. 71–81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81
17. *Dzulkafli H.H., Ahmad F., Ullah S., Hussain P., Mamat O., Megat-Yusoff P.S.* Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating // *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 146. Pp. 350–361. DOI: 10.1016/j.clay.2017.06.013
18. *Zybina O., Gravit M., Stein Y.* Influence of carbon additives on operational properties of the intumescent coatings for the fire protection of building constructions // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 2017. Vol. 90. No. 1. P. 012227. DOI: 10.1088/1755-1315/90/1/012227
19. *Morys M., Illerhaus B., Sturm H., Schartel B.* Variation of intumescent coatings revealing different modes of action for good protection performance // *Fire technology*. 2017. Vol. 53. Pp. 1569–1587. DOI: 10.1007/s10694-017-0649-z
20. *Yasir M., Amir N., Ahmad F., Ullah S., Jimenez M.* Effect of basalt fibers dispersion on steel fire protection performance of epoxy-based intumescent coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2018. Vol. 122. Pp. 229–238. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.05.029
21. *Трифонов О.Н.* Оптимизация огнезащиты металлических конструкций // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. 2013. № 1. С. 58–62.
22. *Архангельский И.В., Нагановский Ю.К., Годунов И.А., Яшин Н.В.* Термоаналитический межлабораторный эксперимент по идентификации материалов и средств огнезащиты // *Пожарная безопасность*. 2020. № 3. С. 15–23. DOI: 10.37657/vniipr.pb.2020.63.99.001
23. *Сильников М.В., Зыбина О.А., Полякова В.И., Гавахунова Р.А.* Исследование влияния пентаэритрита на термолитический синтез огнезащитных коксовых покрытий // *Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму*. 2017. № 1–2. С. 41–45.
24. *Устинов А.А., Зыбина О.А., Бабкин О.Э.* Исследование влияния диоксида титана различных марок на характер термолитического синтеза огнезащитных покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2018. № 5. С. 40–43.

REFERENCES

1. Zybina O., Gravit M. *Intumescent coatings for fire protection of building structures and materials*. Berlin/Heidelberg, Germany, International Publishing, 2020; 210. DOI: 10.1007/978-3-030-59422-0
2. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. Physico-chemical foaming fire-retardant coatings based on ammonium polyphosphate : review of the Literature. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and explosion safety*. 2010; 19(8):11-58 (rus).
3. Puri R.G., Khanna A.S. Intumescent coatings : a review on recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017; 14:1-20. DOI: 10.1007/s11998-016-9815-3
4. Nenakhov S.A., Pimenova V.P., Nateikina L.I. Effect of fillers on the structure of ammonium polyphosphate-based foam coke. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and explosion safety*. 2009; 18(7):51-58. (rus).
5. Yew M.C., Sulong N.R., Yew M.K., Amalina M.A., Johan M.R. Influences of flame-retardant fillers on fire protection and mechanical properties of intumescent coatings. *Progress in organic coatings*. 2015; 78:59-66. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.006
6. Li H., Hu Z., Zhang S., Gu X., Wang H., Jiang P. et al. Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants. *Progress in Organic Coatings*. 2015; 78:318-324. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.08.003
7. Mariappan T., Agarwal A., Ray S. Influence of titanium dioxide on the thermal insulation of waterborne intumescent fire protective paints to structural steel. *Progress in Organic Coatings*. 2017; 111:67-74. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.036
8. Galiguzov A.A., Yashin N.V., Avdeev V.V. Thermal stability of fire-retardant materials based on PVC compounds of various compositions. *Plasticheskie massy*. 2024; 11-12:21-25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25 (rus).
9. Galiguzov A.A., Serdan A.A., Yashin N.V., Avdeev V.V. Influence of PVC compound composition on the performance properties and flame retardant efficiency of polymer materials. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2023; 32(5):26-39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39 (rus).
10. Ng Y.H., Dasari A., Tan K.H., Qian L. Intumescent fire-retardant acrylic coatings: Effects of additive loading ratio and scale of testing. *Progress in Organic Coatings*. 2021; 150:105985. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105985
11. Zeng Y., Weinell C.E., Dam-Johansen K., Ring L., Kiil S. Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars. *Progress in Organic Coatings*. 2020; 143:105626. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105626
12. Liu S., Wang C., Hu Q., Huo S., Zhang Q., Liu Z. Intumescent fire-retardant coating with recycled powder from industrial effluent optimized using response surface methodology. *Progress in Organic Coatings*. 2020; 140:105494. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105494
13. Pimenta J.T., Gonçalves C., Hiliou L., Coelho J.F., Magalhaes F.D. Effect of binder on performance of intumescent coatings. *Journal of coatings technology and research*. 2016; 13:227-238. DOI: 10.1007/s11998-015-9737-5
14. Chuang C.S., Wu C.Y., Wu K.C., Sheen H.J. Flame retardancy of water-based intumescent coatings with etherified melamine-formaldehyde and polyvinyl acetate copolymer hybrid resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020; 137(31):49279. DOI: 10.1002/app.49279
15. Cardoso A.P., de Sá S.C., Beraldo C.H., Hidalgo G.E., Ferreira C.A. Intumescent coatings using epoxy, alkyd, acrylic, silicone, and silicone-epoxy hybrid resins for steel fire protection. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2020; 17:1471-1488. DOI: 10.1007/s11998-020-00366-9
16. Arkhangelsky I.V., Godunov I.A., Yashin N.V., Naganovsky Y.K., Shornikova O.N. The kinetics of intumescent flame-retardant foaming. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and explosion safety*. 2020; 29(5):71-81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81 (rus).
17. Dzulkaffi H.H., Ahmad F., Ullah S., Hussain P., Mamat O., Megat-Yusoff P.S. Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating. *Applied Clay Science*. 2017; 146:350-361. DOI: 10.1016/j.clay.2017.06.013
18. Zybina O., Gravit M., Stein Y. Influence of carbon additives on operational properties of the intumescent coatings for the fire protection of building constructions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2017; 90(1):012227. DOI: 10.1088/1755-1315/90/1/012227
19. Morys M., Illerhaus B., Sturm H., Schartel B. Variation of intumescent coatings revealing different modes of action for good protection performance. *Fire technology*. 2017; 53:1569-1587. DOI: 10.1007/s10694-017-0649-z
20. Yasir M., Amir N., Ahmad F., Ullah S., Jimenez M. Effect of basalt fibers dispersion on steel fire protection performance of epoxy-based intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2018; 122:229-238. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.05.029
21. Trifonova O.N. Optimization of fire retardance for metal structures. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and explosion safety*. 2013; 22(1):58-62. (rus).
22. Arkhangelsky I.V., Naganovsky Y., Godunov I.A., Yashin N.V. Thermoanalytic interlaboratory experiment for identification of materials, substances and fire protection equipment. *Fire Safety*. 2020; 3:15-23. DOI: 10.37657/vniipo.pb.2020.63.99.001 (rus).

23. Silnikov M.V., Zybyina O.A., Polyakova V.I., Gavakhunova R.A. Research influence pentaerythritol on thermolytic synthesis of fire retardant coke oven coating. *Scientific and Technical Journal. Counter-terrorism technical devices*. 2017; 16(1-2):41-45. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29215826> (rus).
24. Ustinov A.A., Zybyina O.A., Babkin O.E. Research on the impact of titanium dioxide of different trademarks on the process of thermolysis of intumescent fire-protective coatings. *Paint and varnish materials and their application*. 2018; 5:40-43. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=34992468> (rus).

Поступила 20.01.2024, после доработки 30.03.2024;

принята к публикации 10.04.2024

Received January 20, 2024; Received in revised form March 30, 2024;

Accepted April 10, 2024

Информация об авторах

КУЗНЕЦОВА Дарья Алексеевна, младший научный сотрудник, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия 119234, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11; ORCID: 0009-0003-3366-6300; e-mail: ku.znetsova.daria@yandex.ru

ЯШИН Николай Владимирович, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11; РИНЦ ID: 3248-5409; Scopus AuthorID: 6602800878; ResearcherID: D-8087-2015; ORCID: 0000-0002-2232-8192; e-mail: yashin-n@yandex.ru

АВДЕЕВ Виктор Васильевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии и новых материалов, химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия 119234, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11, ORCID: 0000-0001-5573-2987; e-mail: avdeev@highp.chem.msu.ru

Вклад авторов:

Кузнецова Д.А. — концепция исследования; развитие методологии; проведение экспериментальных работ; обработка экспериментальных данных; написание исходного текста; итоговые выводы.

Яшин Н.В. — научное руководство; итоговые выводы; научное редактирование текста.

Авдеев В.В. — общее научное руководство; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors

Daria A. KUZNETSOVA, Junior Researcher, Chair of Chemical Technology and New Materials, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Bldg. 11, 119234, Moscow, Russian Federation; ORCID: 0009-0003-3366-6300; e-mail: ku.znetsova.daria@yandex.ru

Nikolay V. YASHIN, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Chemical Technology and New Materials, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Bldg. 11, 119234, Moscow, Russian Federation; ID RISC: 3248-5409; Scopus AuthorID: 6602800878; ResearcherID: D-8087-2015; ORCID: 0000-0002-2232-8192; e-mail: yashin-n@yandex.ru

Victor V. AVDEEV, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Chair of Chemical Technology and New Materials, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Bldg. 11, 119234, Moscow, Russian Federation; ORCID: 0000-0001-5573-2987; e-mail: avdeev@highp.chem.msu.ru

Contribution of the authors:

Kuznetsova D.A. — research concept; development of methodology; working out the experimental research and processing of experimental data; writing the original text; final conclusions.

Yashin N.V. — scientific guidance; final conclusions; scientific text editing.

Avdeev V.V. — general scientific guidance; final conclusions.

The authors declare that there is no conflict of interest.