https://doi.org/10.22227/PVB.2020.29.05.71-81
УДК 536.4 + 544.4

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ / ORIGINAL PAPER

Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов

© **И.В. Архангельский[1] ✉, И.А. Годунов[1, 3], Н.В. Яшин[1, 3], Ю.К. Нагановский[2], О.Н. Шорникова[1]**

1 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3)

2 Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России (Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, 12)

3 Акционерное общество «Институт новых углеродных материалов и технологий» (Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 11)

АННОТАЦИЯ

Введение. Огнезащитные терморасширяющиеся (вспучивающиеся) составы активно используются в качестве средств пассивной огнезащиты. В условиях пожара эти покрытия вспениваются, превращаясь в пенококс, который переходит в пенозолу. Данные продукты обладают различными огнезащитными свойствами. Основой этих превращений является процесс пенообразования, кинетика которого определяет огнезащитные характеристики используемых составов. В работе рассмотрена кинетика процесса пенообразования при пиролизе четырех различных вспенивающихся составов, для трех из которых в качестве терморасширяющегося агента использована классическая триада: полифосфат аммония – пентаэритрит – меламин, а для четвертого — интеркалированный графит.

Методы исследования. Термический анализ широко используется для идентификации и исследования различных материалов, веществ и средств огнезащиты. Однако кинетических исследований с использованием термоаналитических методов авторами в литературе не обнаружено. В данной работе использованы методы неизотермической кинетики для выявления механизма пенообразования. С этой целью проведены четыре серии термогравиметрических испытаний при различных скоростях нагревания для каждого исследованного состава. Полученные экспериментальные результаты позволили решить обратную и прямую кинетические задачи и найти механизмы процессов.

Результаты и обсуждения. Методами неизотермической кинетики показано, что низкотемпературные этапы термолиза для всех образцов можно считать брутто-одностадийными процессами. Решение прямой кинетической задачи установило, что для всех исследованных составов лимитирующая стадия пенообразования описывается уравнением Аврами – Ерофеева, при этом значения кинетических параметров существенно различаются между собой. Следовательно, пенообразование протекает по одному и тому же механизму для образцов разного состава. Механизм пенообразования для образца с интеркалированным графитом зависит от условий нагревания.

Выводы. Установлено, что исследованные составы при высоких температурах переходят в вязкотекучее состояние. При этом лимитирующей стадией процесса пенообразования является зародышеобразование первичных пузырьков в объеме жидкой фазы. Этот процесс определяет кинетику вспенивания, свойства пенококса и его теплофизические характеристики.

Ключевые слова: вспенивающиеся огнезащитные материалы; термический анализ; неизотермическая кинетика; стадийность процесса; формально-кинетические расчеты; механизм пенообразования

Для цитирования: *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. Т. 29. № 5. С. 71–81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81

✉ *Архангельский Игорь Валентинович,* e-mail: arkh1@yandex.ru

The kinetics of intumescent flame retardant foaming

© **Igor V. Arkhangelsky[1] ✉, Igor A. Godunov[1, 3], Nikolay V. Yashin[1, 3], Yury K. Naganovskii[2], Olga N. Shornikova[1]**

1 Lomonosov Moscow State University (Leninskiye Gory, 1, bldg. 3, Moscow, 119991, Russian Federation)

2 All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia (mkr. VNIIPO, 12, Balashiha, Moscow Region, 143903, Russian Federation)

3 Institute of New Carbon Materials and Technologies (INCMAT) (Leninskiye Gory, 1, bldg. 11, Moscow, 119991, Russian Federation)

ABSTRACT

Introduction. Intumescent flame retardants are intensively used as passive fire protection means. Under fire conditions, these coatings foam and turn into coke, which turns into ash. These products have various fire resistant properties. These transformations are possible due to the foaming process, whose kinetics determines the fire protective characteristics of the compositions used. The paper considers the kinetics of the foaming process in the course of the pyrolysis of four different foaming compositions. The classical triad was used as a thermally expanding agent for the three of them, it includes ammonium polyphosphate, pentaerythritol, and melamine, and the fourth one has intercalated graphite.

Research methods. Thermal analysis is widely used to identify and study various materials, substances and fire retardants. However, we have not found any kinetic studies performed using methods of thermal analysis in the literature. In this work, methods of non-isothermal kinetics are used to identify the mechanism of foaming. For this purpose, four series of thermogravimetric tests were carried out at different heating rates for each composition under study. The results of the experiment made it possible to solve inverse and direct kinetic problems and identify mechanisms of the processes.

Results and discussion. Methods of non-isothermal kinetics were employed to show that low-temperature stages of thermolysis can be considered as gross-one-stage processes for all samples. The solution of the direct kinetic problem has helped to identify that the limiting foaming stage is described by the Avrami – Erofeev equation for all compositions under study, while the values of kinetic parameters differ significantly. Consequently, foaming proceeds are similar for samples having different compositions. The foaming of the sample containing intercalated graphite depends on heating conditions.

Conclusions. It was identified that the studied compositions transform into the viscous-fluid state at high temperatures. In this case, the limiting stage of the foaming process is the nucleation of primary bubbles in the volume of the liquid phase. This process determines the kinetics of foaming, coke properties and its thermophysical characteristics.

Keywords: foaming fire retardant materials; thermal analysis; non-isothermal kinetics; process staging; formal kinetic calculations; foaming mechanism

For citation: Arkhangelsky I.V., Godunov I.A., Yashin N.V., Naganovskii Yu.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.).

✉ *Igor Valentinovich Arkhangelsky*, e-mail: arkh1@yandex.ru

Введение

Огнезащитные вспенивающиеся составы (ОВС) активно используются в противопожарной практике в качестве средств пассивной огнезащиты на протяжении последних нескольких десятков лет. Впервые научные основы синтеза вспенивающихся систем представлены в работе Х. Вандерсалла [1] в начале 1970-х годов. В последнее время исследованию процессов пенообразования интумесцентных покрытий посвящен целый ряд фундаментальных работ [2–6], обстоятельный обзор [7], диссертации [10, 11]. В этих работах, как и в большинстве подобных исследований, рассматриваются химические превращения, ведущие к пенообразованию с последующим образованием пенококса и пенозолы. Многокомпонентный состав ОВС определяет большое количество химических превращений, происходящих в данных составах при термическом воздействии, что зачастую сопровождается образованием сложной смеси продуктов термолиза, установление состава которой является трудно решаемой задачей, что делает практически невозможным установление механизма процессов пенообразования только на основании представлений о химизме процесса. В работах [8, 9, 11–13] рассмотрен механизм и динамика вспенивания огнезащитных покрытий на основе ОВС. Полученные в этих работах результаты носят описательный характер и не дают представление о кинетике процессов.

Альтернативой химическому описанию пенообразования может являться представление кинетики механизма пенообразования по результатам термического анализа (ТА), который в настоящее время широко используется для исследования различных огнезащитных материалов. В частности, в РФ термический анализ активно применяется для идентификации материалов, веществ и средств огнезащиты, по методике, изложенной в ГОСТ Р 53293–2009 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа».

Развитие современных методов ТА привело к возникновению так называемой неизотермической кинетики [14], в рамках которой решение обратной кинетической задачи основано на обработке экспериментальных данных в рамках общей кинетической модели [16]:

$$-d\alpha / dt = Ae^{-E/RT} f(\alpha), \qquad (1)$$

где α — степень превращения испытуемого объекта;

t — время;

A и E — аррениусовские параметры;

T — абсолютная температура;

R — газовая постоянная;

$f(\alpha)$ — некоторая функция степени превращения протекающего процесса, характеризующая его механизм.

Применительно к результатам термоаналитического эксперимента используемая кинетическая модель может иметь, например, такой вид:

$$-\left.\frac{d\alpha}{dT}\right|_{T=T_i} = \frac{A}{q_i}\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)\left(1-\alpha_i\right)^n, \qquad (2)$$

где $(1 - \alpha_i)$ — экспериментально измеряемая степень незавершенности процесса; $q_i = dT/dt|_{T=T_i}$ — мгновенная скорость нагревания (в нашем эксперименте — $q_i = q = \text{const}$).

Выбор $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ обусловлен двумя причинами. Во-первых, эта функция успешно применяется для эмпирического описания кинетики многих гетерогенных процессов [16]. Во-вторых, уравнение n-го порядка является наиболее простым с точки зрения вычислительной процедуры.

Уравнение (2) легко линеаризуется:

$$\ln\left(-\left.\frac{d\alpha}{dT}\right|_{T=T_i}\right) = \ln\left(\frac{A}{q_i}\right) - \frac{E}{RT_i} + n\ln\left(1-\alpha_i\right), \qquad (3)$$

т.е. с вычислительной точки зрения это сводится к задаче линейного метода наименьших квадратов (МНК):

$$C\vec{x} = \vec{b}, \qquad (4)$$

где C — матрица коэффициентов уравнения (3) ($C_{i1} = 1$, $C_{i2} = -1/T_i$, $C_{i3} = \ln(1 - \alpha)$);

$\vec{x}$ — вектор искомых кинетических параметров;

$\vec{b}$ — вектор с компонентами $b_i = \ln\left(-b\frac{d\alpha}{dT}:_{T=T_i}\right)$.

Решение задачи (4) связано с определенными трудностями [15]. Относительная ошибка в вычисляемых параметрах определяется неравенством:

$$\frac{\|\Delta x\|}{\|x\|} \le \text{cond}\left(C\right)\frac{\|\Delta b\|}{\|b\|}, \qquad (5)$$

где $\text{cond}(C)$ — число обусловленности матрицы C, а отношения справа и слева характеризуют относительные погрешности экспериментальных и расчетных параметров.

Так как первый и второй столбцы матрицы C почти линейно зависимы, то матрица C почти вырожденная. Таким образом, даже при небольших отклонениях в значениях экспериментальных параметров (статистические погрешности) мы получаем широкий доверительный интервал для рассчитанных значений.

В реальных задачах матрица C — невырождена, но число обусловленности достаточно велико и может составлять несколько сотен. Для наглядности представим эллипсоид решений, т.е. область в пространстве, все точки которой совместимы с экспериментальными данными в пределах ошибок измерений. Отношение длин наибольшей и наименьшей из главных полуосей этого эллипсоида равно числу обусловленности матрицы. Чем больше это число (чем ближе матрица к вырожденной), тем больше эксцентриситет эллипсоида, который в пределе при $\text{cond}(C)\to\infty$ превращается в бесконечный цилиндр, что является свидетельством некорректной задачи. Из этого следует, что, используя результаты единичного эксперимента, мы не можем получить корректные оценки кинетических параметров. Для получения надежных оценок кинетических параметров применяют совместную обработку нескольких наборов экспериментальных измерений, полученных при различных значениях какого-либо интенсивного экспериментального фактора, например, в случае политермического эксперимента обрабатываются данные при нескольких скоростях нагревания (обычно не менее трех). Изменение скорости нагревания приводит к повороту эллипсоида решений. Результаты обработки данных, полученных для одного и того же вещества при разных скоростях нагревания, определяются пересечением эллипсоидов решений для отдельных экспериментов. В итоге происходит существенное понижение числа обусловленности и сужение доверительных интервалов. В данном случае желательно, чтобы при всех используемых скоростях нагрева сохранялся один и тот же механизм процесса.

Разработан набор процедур, которые позволяют не только оценить кинетические параметры, но и найти статистически обоснованные кинетические уравнения [17]. Используя результаты ТА эксперимента, можно определить механизм термолиза ОВС. Конечно, условия ТА эксперимента и условия пожара существенно различны, однако результаты применения неизотермической кинетики помогут понять последовательность явлений с ОВС в условиях пожара. В свою очередь, из кинетических данных может быть получена важная информация об изменении механизма огнезащитного действия вспенивающихся композиций при их модификации. В частности, такой подход может быть использован при исследовании старения ОВС.

Целью настоящей работы является кинетический анализ процесса вспенивания четырех образцов ОВС. Образцы ОВС1 и ОВС2 — это терморасширяющиеся (вспенивающиеся) огнезащитные составы, на основе двух разных воднополимерных дисперсий. Эти составы применяются для защиты строительных конструкций в закрытых помещениях. Исследован также огнезащитный терморасширяющийся состав ОВС3, содержащий органический растворитель (покрытие на его основе обладает более высокой атмосферостойкостью). Вспенивание ОВС1–ОВС3 определяется наличием в их составе классической для интумесцентных покрытий триадой компонентов — меламин – пентаэритрит – полифосфат аммония, в то время как образец ОВС4 в качестве терморасширяющегося агента содер-

жит интеркалированный графит. Образцы четырех исследованных ОВС были получены в Институте новых углеродных материалов и технологий. В настоящей работе проведен кинетический анализ результатов термогравиметрических (ТГ) исследований указанных выше образцов материалов.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в динамической воздушной атмосфере, скорость потока 50…70 мл/мин, выполнено четыре серии экспериментов, для каждого образца, при скоростях нагревания 5, 10, 15, 20 К/мин, масса навесок составляла 5…7 мг. Держатели образца — платиновые тигли. Образцы для испытаний готовились из покрытий на основе ОВС1–ОВС4 стандартной толщины (1…1,5 мм) прокаткой до толщины 0,2…0,3 мм и последующей нарезкой. Уменьшение толщины необходимо для того, чтобы исключить вытекание вспенивающейся массы ОВС из тигля при нагревании образца.

Термоаналитические исследования осуществлялись с использованием синхронного комплекса STA 449 Jupiter (Netzsch, Германия) и термовесов TGA-951 (DuPont, США). Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью пакетов программ фирмы Netzsch: ProteusAnalysis, Thermokinetics. Процедура кинетического анализа представлена в [17].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны ТГ и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые процесса термолиза образцов ОВС1 и ОВС4, полученные при скорости нагревания 10 К/мин.

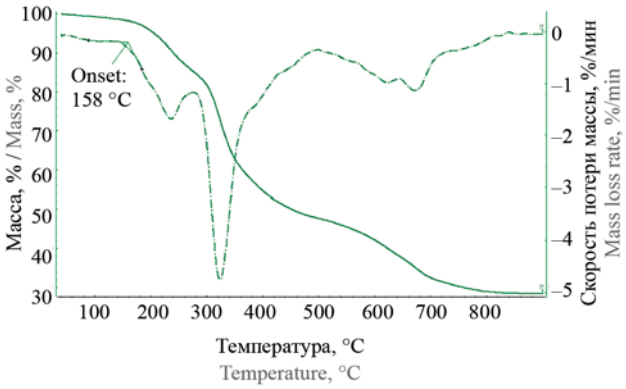

Рис. 1. ТГ (сплошная линия) и ДТГ (штрихпунктирная линия) термолиза ОВС1 в интервале температур 30…900 °C
Примечание: на рисунке представлена экстраполированная температура начала вспенивания (так называемая onset), равная 158 °C, для образца ОВС1

Fig. 1. TG (solid line) and DTG (dash-dotted line) of OBC1 thermolysis in the temperature range 30…900 °C
Note: the figure shows the extrapolated temperature at the onset of foaming = 158 °C for sample OBC1

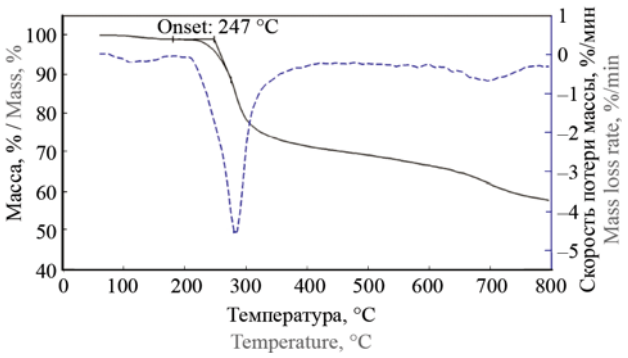

Рис. 2. ТГ (сплошная линия) и ДТГ (штрихпунктирная линия) термолиза ОВС4 в интервале температур 30…900 °C
Примечание: на рисунке представлена экстраполированная температура начала вспенивания (так называемая onset), равная 247 °C, для ОВС4

Fig. 2. TG (solid line) and DTG (dash-dotted line) of OBC4 thermolysis in the temperature range 30…900 °C
Note: the figure shows the extrapolated temperature at the onset of foaming = 247 °C for OBC4

Аналогичные кривые были получены для других скоростей нагревания. Для образцов ОВС2 и ОВС3 термоаналитические кривые имеют подобный вид с образцом ОВС1, что, по-видимому, обусловлено близостью составов.

Наблюдаемую картину можно интерпретировать следующим образом: три этапа термолиза (150…280, 280…500 и 500…800 °C) соответствуют пенообразованию, формированию пенококса и образованию пенозолы, соответственно. Такие этапы постулируются во многих работах, в частности [1, 7–10, 12]. На каждом из этих этапов могут протекать различные превращения: химические реакции, ведущие к зародышеобразованию различных продуктов, процессы тепло- и массопереноса, плавления и другие изменения физико-химических характеристик исследуемых образцов. Все эти явления могут протекать одновременно, и тот или иной этап может не быть брутто-одностадийным процессом и не являться его лимитирующей стадией.

Существенно иначе протекает процесс термолиза ОВС4 по сравнению с другими образцами (см. рис. 2). Здесь наблюдается один интенсивный ДТГ эффект в области температур 200…400 °C. Процесс может проходить по иному механизму, чем для образцов ОВС1–ОВС3. Ниже будет показано, что кинетический анализ позволит ответить на этот вопрос.

Решение обратной кинетической задачи для серии измерений при различных скоростях нагревания, как правило, проводится с использованием безаприорных (т.е. без задания вида функции, определяющей механизм процесса) методов оценки аррениусовских параметров, например метода, представленного в работах [18–20]. Эти процедуры

позволяют оценить приближенные значения кинетических характеристик и сделать заключение о возможной стадийности процесса. В этом случае можно выявить, являются ли выделенные этапы брутто-одностадийными процессами.

На рис. 3, 4 показаны диаграммы Озавы – Флинн – Уолла [19, 20].

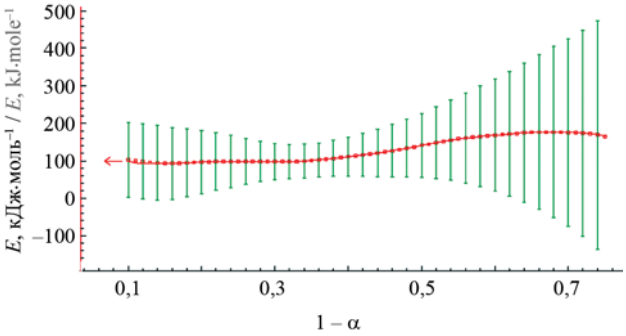

Рис. 3. Зависимость энергии активации E, кДж·моль$^{-1}$, в уравнении Аррениуса от степени незавершенности процесса (1 – α) для образца ОВС1 на первом этапе термолиза (150…280 °С)

Примечание: вертикальные штрихи характеризуют погрешность определения энергии активации

Fig. 3. Dependence of E activation energy, kJ · mol^{-1}, in the Arrhenius equation on the extent of process incompleteness (1 – α) for OBC1 sample at the first stage of thermolysis (150…280 °C)

Note: vertical bars characterize the error in determining the activation energy

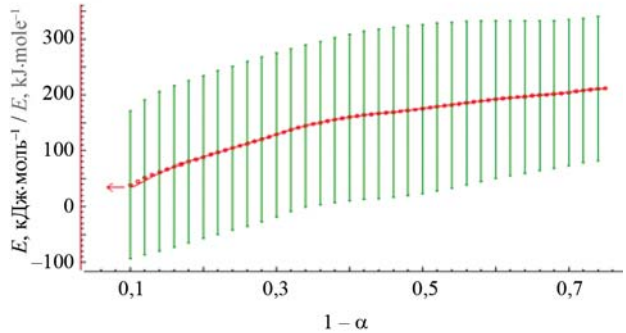

Рис. 4. Зависимость энергии активации E, кДж·моль$^{-1}$, в уравнении Аррениуса от степени незавершенности процесса (1 – α) для образца ОВС4 для интервала температур 240… 300 °С

Примечание: вертикальные штрихи характеризуют погрешность определения энергии активации

Fig. 4. Dependence of E activation energy, kJ·mol^{-1}, in the Arrhenius equation on the extent of process incompleteness (1 – α) for sample OBC4 in the temperature range 240… 300° C

Note: vertical bars characterize the error in determining the activation energy

Из данных рис. 3 следует, что энергия активации постоянна практически для всего первого этапа термолиза ОВС1. Подобная картина наблюдается и для образцов ОВС2 и ОВС3. В случае образца ОВС4 (см. рис. 4) представленная зависимость также может рассматриваться как брутто-одностадийный процесс в пределах погрешности расчетов. В то же время для этого образца наблюдается тенденция к увеличению энергии активации. Это может быть связано с ходом процесса по другому механизму с подобной скоростью. Следовательно, для всех исследованных образцов термолиз на первом этапе можно считать брутто-одностадийным процессом, протекающим по схеме А → В, где А — исходный реагент, В — продукт термолиза. Если считать, что первый низкотемпературный этап является процессом пенообразования, тогда данную схему можно представить следующим образом. Исходное твердое покрытие при температуре начала эффекта переходит в вязкотекучее состояние и образует реагент А. Газообразные продукты разложения формируют структуру пены, являющейся продуктом термолиза В.

Полученные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя используются как нулевое приближение при решении прямой кинетической задачи. Решение прямой задачи осуществляется с помощью линейного метода наименьших квадратов (МНК) с последующим уточнением нелинейным МНК [17]. В случае одностадийных процессов можно выбрать вид функций, наилучшим образом, со статистической точки зрения, аппроксимирующих экспериментальные данные для всех использованных скоростей нагревания.

В программе Netzsch Termokinetics представлен набор основных уравнений, описывающих макрокинетику анализируемых процессов [17]. Программа позволяет провести расчеты для набора из 18 функций. Затем на основе статистических критериев выбирался вид функции, наилучшим образом аппроксимирующей экспериментальные данные. В качестве эталонной модели (назовем ее условно модель 1) выбиралась модель с наилучшим приближением, т.е. с минимальным значением суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных данных. Затем каждая модель сравнивалась с эталонной. Для сравнения использовались дисперсионные отношения, т.е. величина критерия Фишера. Если экспериментальное значение критерия превышает критическое значение $F_{exp} > F_{crit}$, то различие текущей модели 2 и эталонной модели 1 значимо, и модель 1 больше подходит для описания эксперимента, чем модель 2.

Решение прямой кинетической задачи для начальных этапов термолиза образцов ОВС1–ОВС4 показало, что лучшее описание эксперимента в данных условиях из 18 испытанных моделей дает уравнение Аврами – Ерофеева [17, 21] вида:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{n-1/n}, \qquad (6)$$

где α — степень превращения образца:

n — параметр порядка процесса зародышеобразования.

Статистический анализ показал, что для образца ОВС1 F_{exp} = 1,0 для уравнения (6) при F_{crit} (P = 95 %, f_1, f_2) = 1,42, где P — вероятность; f_1, f_2 — степени свободы сравниваемых дисперсий. Коэффициент корреляции — 0,9988. Уравнение трехмерной диффузии Яндера [16, 17] — это следующее уравнение, выбранное программой, однако в этом случае F_{exp} = 4,10 при F_{crit} = 1,42, т.е. уравнение (6) наилучшим образом подходит для описания эксперимента.

На рис. 5 представлено сравнение результатов расчета и эксперимента для этого образца.

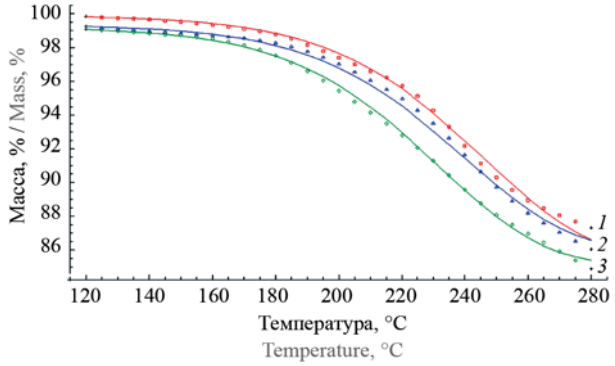

Рис. 5. Графическое сравнение результатов расчета (непрерывная линия) и эксперимента (отдельные значки) для ТГ-кривых первого этапа (120…280 °C) термолиза образца ОВС1. Линия 1 — 20 К/мин; линия 2 — 15 К/мин; линия 3 — 10 К/мин

Fig. 5. Graphical comparison of calculation results (continuous line) and the experiment (separate icons) for TG-curves of the first stage (120…280 °C) of thermolysis of OBC1 sample. Line 1 — 20 K/min; line 2 — 15 K/min; line 3 — 10 K/min

У образца ОВС2 F_{exp} = 1,0 для уравнения (6) при F_{crit} = 1,47 коэффициент корреляции 0,9990. Следующее уравнение — также уравнение Яндера при F_{exp} = 8,10, т.е. и в этом случае уравнение (6) наилучшим образом подходит для описания эксперимента (рис. 6).

Для образца ОВС3 эталонной является кинетическая модель по уравнению (6). Здесь F_{exp} = 1 при F_{crit} = 1,47. Коэффициент корреляции — 0,9981. Следующим будет также уравнение Яндера при F_{exp} = 4,17, т.е. уравнение (6) наилучшим образом подходит для описания эксперимента (рис. 7). Как и в предыдущих случаях, для образца ОВС4 для набора скоростей нагревания 10, 15, 20 К/мин (рис. 8) уравнение Аврами – Ерофеева является эталонной моделью F_{exp} = 1 при F_{crit} = 1,47. Коэффициент корреляции — 0,9984. Следующая модель — уравне-

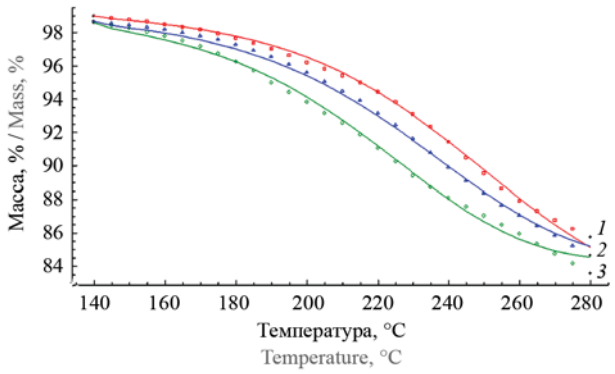

Рис. 6. Графическое сравнение результатов расчета (непрерывная линия) и эксперимента (отдельные значки) для ТГ-кривых первого этапа (150…280 °C) термолиза образца ОВС2
Примечание: нумерация линий аналогична рис. 5

Fig. 6. Graphical comparison of the calculation results (continuous line) and the experiment (separate icons) for the TG-curves of the first stage (150…280 °C) of thermolysis of OBC2 sample
Note: line numbering is similar to Fig. 5

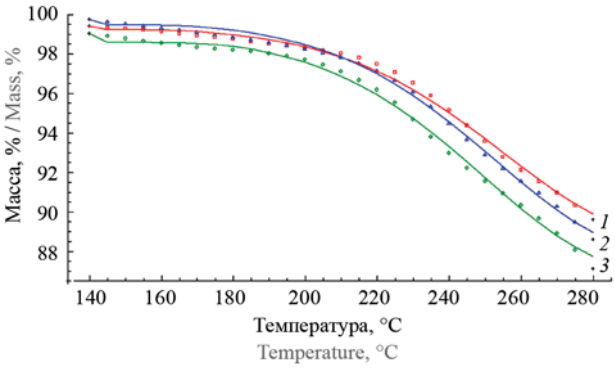

Рис. 7. Графическое сравнение результатов расчета (непрерывная линия) и эксперимента (отдельные значки) для ТГ-кривых первого этапа (140…280 °C) термолиза образца ОВС3
Примечание: нумерация линий аналогична рис. 5

Fig. 7. Graphical comparison of calculation results (continuous line) and the experiment (separate icons) for the TG-curves of the first stage (140…280 °C) of thermolysis of OBC3 sample
Note: line numbering is similar to Fig. 5

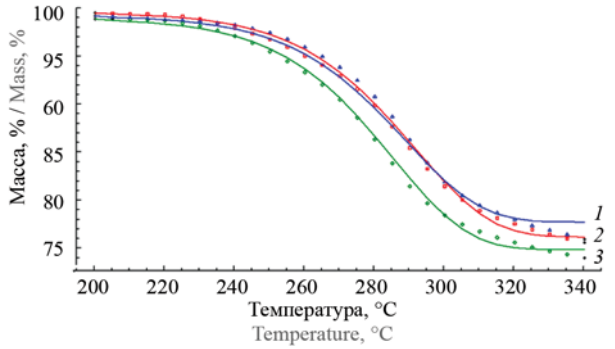

Рис. 8. Графическое сравнение результатов расчета (непрерывная линия) и эксперимента (отдельные значки) для ТГ-кривых первого этапа (200…340 °C) термолиза образца ОВС4
Примечание: нумерация линий аналогична рис. 5

Fig. 8. Graphical comparison of calculation results (continuous line) and the experiment (separate icons) for TG-curves of the first stage (200…340 °C) of thermolysis of OBC4 sample
Note: line numbering is similar to Fig. 5

ние n-го порядка при F_{exp} = 2,32, т.е. и в этом случае уравнение (6) наилучшим образом подходит для описания данного эксперимента.

Следует отметить особенности пенообразования у образца ОВС4. Как видно из рис. 2, на ДТГ кривой наблюдается одномодовый эффект в области 200…400 °С по сравнению с другими образцами. Можно полагать, что процессы пенообразования и карбонизации протекают параллельно. Это косвенно подтверждается данными на рис. 4. Из этого следует, что изменение условий эксперимента, например скорости нагревания, может привести к изменению механизма процесса. На рис. 9 представлено сравнение результатов расчета и эксперимента при решении прямой кинетической задачи процесса пенообразования ОВС4. В данном случае расчет проводился по результатам экспериментов, проведенных со скоростями 5, 10, 15 К/мин, в интервале 200…340 °С. В представленном на рис. 9 примере наилучшее описание трех экспериментов дает уравнение (7), характеризующее процесс n-порядка продвижения реакционной поверхности раздела с катализом продуктом реакции:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n (1 + K_{cat}), \qquad (7)$$

где K_{cat} — константа катализа реакции ее продуктом.

В этом случае уравнение (7) является эталонной моделью — F_{exp} = 1 при F_{crit} = 1,47. Коэффициент корреляции — 0,9990; для уравнения Аврами – Ерофеева F_{exp} = 3,22 при F_{crit} = 1,47. Следовательно, лимитирующая стадия термолиза ОВС4 характеризуется уравнением (7) при данных экспериментальных условиях. Можно полагать, что таким процессом является разложение окисленного графита и образование терморасширенного графита, который ускоряет процесс распада исходного компонента. Параллельно протекает явление пенообразования по уравнению (6), но оно не является лимитирующей стадией.

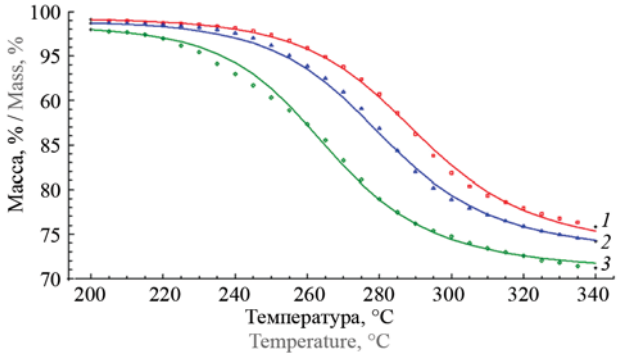

Рис. 9. Графическое сравнение результатов расчета (непрерывная линия) и эксперимента (отдельные значки) для ТГ-кривых первого этапа (200…340 °С) термолиза образца ОВС4. Линия 1 — 15 К/мин; линия 2 — 10 К/мин; линия 3 — 5 К/мин

Fig. 9. Graphical comparison of calculation results (continuous line) and the experiment (separate icons) for the TG-curves of the first stage (200…340 °С) of thermolysis of ОВС4 sample. Line 1 — 15 K/min; line 2 — 10 K/min; line 3 — 5 K/min

Следует отметить, что для образцов ОВС1–ОВС3 лимитирующей стадией остается уравнение Аврами – Ерофеева, независимо от набора скоростей нагревания при решении прямой задачи.

Известно [21], что уравнение Аврами – Ерофеева характеризует гетерогенный процесс случайного зародышеобразования в объеме реагирующего материала. При этом энергия активации E определяет энергию, необходимую для образования первичного зародыша, частотный фактор A — вероятность появления первичного зародыша в определенной точке объема реагента, а параметр порядка n пропорционален размеру такого зародыша.

В случае исследуемых ОВС результаты расчета можно интерпретировать следующим образом: по достижении температуры onset (рис. 1, 2) материал покрытия на основе исследуемых ОВС начинает переходить в вязкотекучее состояние, а газообразные продукты разложения вспенивают жидкую фазу. Уравнение Аврами – Ерофеева показывает, что зарождение первичных газовых пузырьков происходит в объеме жидкости. Следует отметить, что и в жидком состоянии реагирующая система остается гетерогенной из-за присутствия неорганических добавок. По-видимому, частицы этих добавок (например, диоксид титана) могут быть центрами зародышеобразования и способствовать появлению первичных пузырьков.

Таким образом, для всех исследованных составов лимитирующей стадией процесса пенообразования является процесс зародышеобразования в объеме жидкой фазы, в которую переходят исследуемые материалы при нагревании. Процесс протекает согласно уравнению Аврами – Ерофеева (6), хотя образцы ОВС3 и ОВС4 отличаются от двух других по некоторым физико-химическим свойствам. Эти процессы протекают при одинаковых условиях нагревания.

В таблице представлены численные значения кинетических параметров первого этапа термолиза исследованных составов.

Значения кинетических параметров

Values of kinetic parameters

Образец Sample	E_a, кДж/моль E_a, kJ/mole	Log A, с$^{-1}$ Log A, с$^{-1}$	n
ОВС1	113 ± 20	10 ± 2	0,59 ± 0,08
ОВС2	187 ± 41	17 ± 4	0,35 ± 0,07
ОВС3	293 ± 25	27 ± 3	0,27 ± 0,01
ОВС4	295 ± 76	26 ± 7	0,43 ± 0,09

Результаты расчета кинетических параметров по термогравиметрическим кривым (табл.), согласно уравнению (6), различны для исследованных образцов при одинаковом механизме процесса. Так, образец ОВС1 имеет минимальные значения энергии активации и предэкспонента по сравнению с остальными образцами. Это говорит о том, что переход в вязкотекучее состояние и способность к пенообразованию у этого образца происходит при более низкой температуре, чем у других. При этом образуются более крупные зародыши пузырьков, формирующих структуру пены, о чем свидетельствует большее значение параметра *n*. В работе [22] продемонстрировано, что образцы ОВС1 и ОВС2 не идентичны в рамках термоаналитического эксперимента при подобном составе. Кинетические расчеты показали, что механизм пенообразования этих материалов одинаков, но различаются кинетические параметры.

Выводы

Полученные результаты дают основание полагать, что процесс пенообразования при нагревании вспенивающихся композиций является определяющим фактором их огнезащитных свойств.

Результаты настоящей работы показали, что формально-кинетические расчеты по данным ТГ эксперимента с применением процедур неизотермической кинетики [15, 17] позволили не только найти оценки кинетических параметров, но и выявить уравнение, характеризующее процесс пенообразования, одинаковое для всех исследованных объектов.

Установлено, что лимитирующей стадией процесса пенообразования является зародышеобразование в объеме жидкой фазы, в которую переходят исследуемые материалы при нагревании. Процесс протекает согласно уравнению Аврами – Ерофеева (6). Зародыши газовых пузырьков образуются в объеме реагента при его переходе в вязкотекучее состояние с определенным значением вязкости. Так, образец ОВС1 имеет минимальные значения энергии активации и предэкспонента по сравнению с остальными образцами. В то же время даже подобные по составу образцы не идентичны в рамках термоаналитического эксперимента [22].

Отмечается особое поведение образца ОВС4, который в экспериментальных условиях с пониженной температурной нагрузкой, т.е. при меньших скоростях нагревания, характеризуется другой лимитирующей стадией согласно уравнению (7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vandersall H.L.* Intumescent coating system, their development and chemistry // Journal of Fire and Flammability. 1971. No. 2. Pp. 97–140.
2. Novel fire retardant polymers and composite materials. Edited by De-Yi Wang. Woodhead Publishing, 2017. 342 p. DOI: 10.1016/C2014-0-01717-0
3. Fire retardancy of polymers: New strategies and mechanisms. Edited by T.R. Richard Hull. London : Royal Society of Chemistry, 2009. 454 p. DOI: 10.1039/9781847559210
4. Polymer green flame retardants. Edited by Constantine D. Papaspyrides, Pantelis Kiliaris. Elsevier, 2014. 942 p. DOI: 10.1016/C2010-0-66406-6
5. *Chao Zhang*. Reliability of steel columns protected by intumescent coatings subjected to natural fires. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. 140 p. DOI: 10.1007/978-3-662-46379-6
6. *Nolan D.P., Saudi Aramco.* Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical, and related facilities. Fourth Edition. Gulf Professional Publishing, 2019. 502 p. DOI: 10.1016/C2017-0-04314-8
7. *Ненахов В.А., Пименова В.П.* Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2010. Т. 19. № 8. С. 11–59. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15209813
8. *Халтуринский Н.А., Крупкин В.Г.* О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2011. Т. 20. № 10. С. 33–36. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16972927
9. *Кропачев Р.В., Новокшонов В.В., Вольфсон С.И., Михайлова С.Н.* Терморасширяющиеся полимерные композиционные материалы // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 5. С. 60–63. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23249582
10. *Зыбина О.А.* Технология производства огнезащитных коксообразующих полимерных композиционных материалов для защиты различных объектов : дис. … д-ра техн. наук. СПб., 2018. 278 с.

11. *Головина Е.В.* Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли : дис. … канд. техн. наук. Екатеринбург, 2019. 130 с.
12. *Гравит М.В., Прусаков В.А., Коротин И.Г., Тимофеев Н.С., Симоненко Я.Б.* Итумесцентная конструктивная изгибаемая огнезащита для строительных конструкций и кабельных линий воздействия // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2020. Т. 29. № 3. С. 18–32. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.03.18-32
13. *Рудакова Т.А., Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Батраков А.А.* Пути снижения температуры пенообразования в системе полифосфат аммония – пентаэритрит в интумесцентных системах // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2015. Т. 24. № 3. С. 24–32. URL: https://www.fire-smi.ru/jour/article/view/371
14. *Šesták J., Hubík P., Mareš Jiří J.* Thermal physics and thermal analysis: From macro to micro, highlighting thermodynamics, kinetics and nanomaterials. Springer International Publishing Switzerland, 2017. 567 p. DOI: 10.1007/978-3-319-45899-1
15. *Arkhangelsky I.V., Sipachev V.A.* Calculation techniques for solving non-isothermal kinetic problems // Journal of Thermal Analysis. 1992. Vol. 38. Pp. 1283–1289. DOI: 10.1007/BF01979187
16. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций / пер. с фр. Н.М. Бажина и др.; под ред. В.В. Болдырева. М. : Мир, 1972. 554 с.
17. *Arkhangelsky I.V., Dunaev A.V., Makarenko I.V., Tikhonov N.A., Belyaev S.S., Tarasov A.V.* Non-isothermal kinetic methods. Workbook and laboratory manual. Max Planck Research Library for the History and Development of Knowledge. Berlin, Germany : Edition Open Acces, 2013. 73 p.
18. *Coats A.W., Redfern J.P.* Kinetic parameters from thermogravimetric data // Nature. 1964. Vol. 201. Pp. 68–69. DOI: 10.1038/201068a0
19. *Ozawa T.* A new method of analyzing thermogravimetric data // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1965. Vol. 38. Pp. 1881–1889. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881
20. *Flynn J., Wall L.A.* A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. 1966. Vol. 4. Pp. 232–241. DOI: 10.1002/pol.1966.110040504
21. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М. : Мир, 1984. 193 с.
22. *Архангельский И.В., Нагановский Ю.К., Годунов И.А., Яшин Н.В.* Термоаналитический межлабораторный эксперимент по идентификации материалов, веществ и средств огнезащиты // Пожарная безопасность. 2020. № 3. С. 15–23. DOI: 10.37657/vniipo.pb.2020.63.99.001

REFERENCES

1. Vandersall H.L. *Intumescent coating system, their development and chemistry. Journal of Fire and Flammability.* 1971; 2:97-140.
2. *Novel fire retardant polymers and composite materials*. Edited by De-Yi Wang. Woodhead Publishing, 2017; 342. DOI: 10.1016/C2014-0-01717-0
3. *Fire retardancy of polymers: new strategies and mechanisms*. Edited by T.R. Richard Hull. London, Royal Society of Chemistry Publ., 2009; 454. DOI: 10.1039/9781847559210
4. *Polymer green flame retardants*. Edited by Constantine D. Papaspyrides & Pantelis Kiliaris. Elsevier Publ., 2014; 942. DOI: 10.1016/C2010-0-66406-6
5. Chao Zhang. *Reliability of steel columns protected by intumescent coatings subjected to natural fires*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015; 155. DOI: 10.1007/978-3-662-46379-6
6. Nolan D.P., Saudi Aramco. *Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical, and related facilities.* Fourth Edition. Gulf Professional Publishing, 2019; 502. DOI: 10.1016/C2017-0-04314-8
7. *Nenakhov V.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):11-59. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15209813 (rus.).

8. Khalturinsky N.A., Krupkin V.G. On mechanism of fire retardant intumescent coating formation. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety.* 2011; 20(10):33-36. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16972927 (rus.).
9. Kropachev R.V., Novokshonov V.V., Wolfson S.I., Mikhailova S.N. Thermally expanding polymer composite materials. *Bulletin of the technological University.* 2015; 18(5):60-63. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23249582 (rus.).
10. Zybina O.A. *Technology for the production of fire retardant coke-forming polymer composite materials for the protection of various objects : dissertation of doctor of technical sciences.* St. Petersburg, 2018; 278. (rus.).
11. Golovina E.V. *Method for evaluating the heat resistance of intumescent flame retardants for oil and gas industry facilities : dissertation ... candidate of technical sciences.* Ekaterinburg, 2019; 130. (rus.).
12. Gravit M.V., Prusakov V.A., Korotin I.G., Timofeev N.S., Simonenko Ya.B. Intumescent structural curve-following fire protection of civil structures and cable lines. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety.* 2020; 29(3):18-32. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.03.18-32 (rus.).
13. Rudakova T.A., Evtushenko Yu.M., Grigoriev Yu.A., Batrakov A.A. Ways to reduce the foaming temperature in the ammonium polyphosphate – pentaerythritol system in intumescent systems. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and explosion safety*. 2015; 24(3):24-32. URL: https://www.fire-smi.ru/jour/article/view/371 (rus.).
14. Šesták J., Hubík P., Mareš Jiří J. Thermal physics and thermal analysis: From macro to micro, highlighting thermodynamics, kinetics and nanomaterials. *Springer International Publishing Switzerland,* 2017; 567. DOI: 10.1007/978-3-319-45899-1
15. Arkhangelsky I.V., Sipachev V.A. Calculation techniques for solving non-isothermal kinetic problems. *Journal of Thermal Analysis*. 1992; 38: 1283-1289. DOI: 10.1007/BF01979187
16. Delmon B. *Introduction a la cinétique hétérogene.* Paris, Gautuer-Villars, 1969; 712. (fr.).
17. Arkhangelsky I.V., Dunaev A.V., Makarenko I.V., Tikhonov N.A., Belyaev S.S., Tarasov A.V. *Non-isothermal kinetic methods. Workbook and Laboratory Manual*. Max Planck Research Library for the History and Development of Knowledge. Berlin, Germany : Edition Open Acces, 2013; 73.
18. *Coats A.W., Redfern J.P.* Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*. 1964; 201:68-69. DOI: 10.1038/201068a0
19. *Ozawa T.* A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1965; 38:1881-1889. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881
20. Flynn J., Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1966; 4:232-241. DOI: 10.1002/pol.1966.110040504
21. Barret P. *Cinétique hétérogene*. Gautuer-Villars, Paris, 1973; 574. (fr.).
22. Arkhangelsky I.V., Naganovsky Yu.K., 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.).

Поступила 01.09.2020, после доработки 22.09.2020;
принята к публикации 09.10.2020
Received September 1, 2020; Received in revised form September 22, 2020;
Accepted October 9, 2020

Информация об авторах

АРХАНГЕЛЬСКИЙ Игорь Валентинович, канд. хим. наук, научный сотрудник химического факультета; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация; РИНЦ ID: 47402, ORCID: 0000-0003-3311-420X; e-mail: arkh1@yandex.ru

Information about the authors

Igor V. ARKHANGELSKY, Cand. Sci. (Chem.), Researcher Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; ID RISC: 47402, ORCID: 0000-0003-3311-420X; e-mail: arkh1@yandex.ru

ГОДУНОВ Игорь Андреевич, д-р хим. наук, профессор химического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Акционерное общество «Институт новых углеродных материалов и технологий» (ИНУМиТ), г. Москва, Российская Федерация; РИНЦ ID: 44244, ORCID: 0000-0002-1683-2384; e-mail: godunov.msu@gmail.com

Igor A. GODUNOV, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University; Institute of New Carbon Materials and Technologies (INCMAT), Moscow, Russian Federation; ID RISC: 44244, ORCID: 0000-0002-1683-2384; e-mail: godunov.msu@gmail.com

ЯШИН Николай Владимирович, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник химического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Акционерное общество «Институт новых углеродных материалов и технологий» (ИНУМиТ), г. Москва, Российская Федерация; РИНЦ ID: 114937, ORCID: 0000-0002-2232-8192; e-mail: yashin-n@yandex.ru

Nikolay V. YASHIN, Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University; Institute of New Carbon Materials and Technologies (INCMAT), Moscow, Russian Federation; ID RISC: 114937, ORCID: 0000-0002-2232-8192; e-mail: yashin-n@yandex.ru

НАГАНОВСКИЙ Юрий Кузьмич, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России, г. Балашиха, Московская обл., Российская Федерация; РИНЦ ID: 166916, ORCID:0000-0001-9739-9123; e-mail: reut11731@mail.ru

Yury K. NAGANOVSKII, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia, Balashiha, Moscow Region, Russian Federation; ID RISC: 166916, ORCID: 0000-0001-9739-9123; e-mail: reut11731@mail.ru

ШОРНИКОВА Ольга Николаевна, канд. хим. наук, доцент химического факультета; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация; РИНЦ ID: 118474, ORCID: 0000-0003-0098-7506; e-mail: onshornikova@gmail.com

Olga N. SHORNIKOVA, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; РИНЦ ID: 118474, ORCID: 0000-0003-0098-7506; e-mail: onshornikova@gmail.com