

УДК 614.842

Цапко Ю.В., д.т.н., с.н.с.,
juriyts@ukr.net, +380970818414
Цапко О.Ю.,
alekseytsapko@gmail.com
Бондаренко О.П., к.т.н., доцент
bondolya3@gmail.com

*Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів
ім. В.Д. Глуховського, Київський національний університет будівництва і архітектури,
Повітрофлотський пр., 31, м. Київ, 03037, Україна*

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, Україна, 03041*

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДОВИХ ВОГНЕЗАХИСНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВИРОБІВ З ОЧЕРЕТУ

Наведені дослідження процесу створення вогнезахисної покрівельної композиції для очерету, яка складається із суміші неорганічних та полімерних речовин. Показано, що введення крохмалю в кількості 20% утворює на поверхні очерету захисну плівку. При цьому, як свідчать результати термостійкості, відбувається зміна структури захисної плівки покриття. Це сприяє утворенню теплоізолювального шару коксу, який запобігає вигоранню і проходженню високої температури до матеріалу, що підтверджується відсутністю процесу займання вогнезахисного очерету. В результаті відбувається гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі, зміна напрямлення розкладу в сторону утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку, зниження горіння матеріалу та відповідно підвищення індексу горючості.

***Ключові слова:** очерет, горючість, органо-неорганічна композиція, вогнезахист, антипірени, пінококсний шар покриття.*

ВСТУП

На сьогоднішній день все більшої популярності набирає екологічно безпечна покрівля з очерету, яку за групою горючості відносять до легкозаймистих матеріалів. Для зниження цих недоліків використовується вогнезахисне оброблення, що дозволяє надати матеріалу здатності протистояти дії високотемпературного полум'я. Основними вимогами до вогнезахисту природних горючих матеріалів є здатність протистояти дії вогню та не поширювати полум'я поверхнею. Зміна розкладу такого матеріалу при вогнезахисному обробленні направлена в сторону утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку, а також гальмування окиснення в газовій і конденсованій фазі.

Використання композицій з полімерних речовин та антипіренів може підвищити вогнезахист матеріалу за рахунок утворення захисного шару коксу. Це дозволить розробити новий тип вогнезахисних покрівельних засобів для будівельних конструкцій з очерету, що переводить його до важкозаймистих матеріалів. До того ж вогнезахист будівельної конструкції

дозволяє перенести процес займання у більш часові терміни.

Тому оптимізація складових вогнезахисної композиції для очерету, дослідження параметрів самого вогнезахисту і впливу компонентів, які входять до складу, на оптимізацію є невирішеною складовою забезпечення вогнестійкості будівельних конструкцій.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

На сьогодні існує два способи вогнезахисту будівельних матеріалів. Перший – це просочення антипіренами, частіше за все на основі неорганічних солей [1-3]. Засіб на основі кислот, проникаючи в глибину структури матеріалу і взаємодіючи з клітчатого, утворює комплекси, які інгібують горіння. Однак, очерет, характеризується значною густиною та гідрофобністю, тому просочення не затримується в матеріалі і стікає з поверхні [4]. Другий засіб – це нанесення на поверхню деревини покриття на органічному або неорганічному в'язучому. Засіб на органічному в'язучому має підвищене димоутворення і виділення токсичних речовин, тому його використання небезпечне [5, 6]. Найбільш ефективними вважаються вогнезахисні покриття на неорганічному в'язучому, властивості яких вже досліджені [7, 8]. Але ці матеріали утворюють на поверхні жорстке покриття, яке змінює колір поверхні та під дією атмосфери втрачає адгезію та осипається.

За останні роки з запропонованого напрямку досліджень відомі роботи, які направлені на розроблення вогнезахисних композицій з використанням неорганічних речовин, які модифіковані органічними сполуками, здатними утворювати на поверхні коксовий шар [9-11]. В роботі [9] приведені результати досліджень поведінки вогнезахисного покриття під дією температурного впливу. Показано як поведінку спучуючого покриття, так і подальший теплоперенос. Але залишається невирішеними питання, які пов'язані з встановленням температури утворення пінококсу, що знижує якість отриманих результатів. У більшості випадків такі композиції модифікують полімерними комплексами і антипіренами, однак засоби відносяться до матеріалів, що характеризується низькою адгезією та при дії високої температури виділяють токсичні продукти горіння [10].

В роботі [11] приведені найбільш перспективні вогнезахисні композиції спучуючих покриттів, які являють собою складні системи органічних і неорганічних компонентів, але залишаються невирішеними питання щодо прояву спільної дії компонентів покриття при спіненні. Матеріали, які наведено у роботі [12] характеризуються високою інтумесцентною здатністю, але не показано механізм утворення коксу та температурні переходи покриття в пінококс.

Доцільність використання доломітової глини підтверджується зміною структури пінококсу та суттєвим зниженням теплових характеристик, що обумовлено утворенням проміжних з'єднань, які утворюють значну кількість наноструктур [13]. Однак для підтвердження цього процесу не наведені відповідні фізико-хімічні розрахунки. Так, на думку авторів [14], це обумовлено утворенням при розкладу наповнювачів у складі покриття значної кількості високотемпературних з'єднань, які при температурі ущільнюються та утворюють міцний скелет.

У напрямку даних досліджень [15] розроблена аналітична модель для розрахунку теплопровідності захисного шару коксу, яка враховує форми пор. Однак, дана модель не враховує як саме зміна форми пор впливає на теплопередачу до самої конструкції. Крім того, багато покриттів мають цілу низку недоліків, таких як нанесення окремих компонентів, втрати функціональних властивостей при збільшенні температури середовища [16]. Це означає, що не

визначено, як саме протікає процес за умов температур у діапазоні розкладу вогнезахисного покриття. З практичної точки зору це може викликати труднощі, що пов'язані з визначенням оптимальної кількості інертних добавок. Дана обставина пов'язана з тим, що введення їх у композиції суттєво змінює механізм та кінетику процесів коксоутворення.

Для подолання цієї проблеми в роботі [17] проведені дослідження впливу неорганічних наповнювачів на зсувну в'язкість та вогнезахисні властивості водяних спучувальних покриттів. Показано, що завдяки встановленим аналітичним залежностям стає можливим корегування вмісту модифікаторів для забезпечення процесу термічного захисту матеріалу.

Метою роботи є оптимізація складових вогнезахисної композиції для виробів з очерету і встановлення ефективності вогнезахисту оброблених матеріалів.

СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для встановлення вогнезахисної ефективності очерету використовували зразки очерету з наступними середніми розмірами: діаметром до 10 мм і висотою 310 мм, які зв'язували у мати розміром 310x140 мм, які обробляли різними композиціями. Зокрема, покриттям, яке утворює на поверхні безбарвну плівку та здатне під дією високої температури створювати на поверхні пінококсовий захисний шар, а саме, покривельним розчином на основі суміші карбаміду і фосфорних кислот та природного полімеру (крохмалю) у різних пропорціях. Крохмаль заварювали та додавали до суміші антипіренів, отриману масу перемішували і наносили на зразок очерету з витратою 47,1 г/м² (рис. 1), а для дослідження впливу складу сумішей антипіренів знижували їх концентрацію до пропорції 1:1.



Рисунок 1 – Модельні зразки очерету для випробувань

Дослідження з визначення термічної стійкості вогнезахисного очерету проводили за методикою, суть якої полягала у впливі на зразок вогнезахисного очерету радіаційної панелі та його запалювання. При цьому вимірюється максимальна температура продуктів горіння та час її досягнення, час займання й проходження фронтом полум'я ділянок поверхні, довжина згорілої частини зразка. За отриманими даними розраховується величина безрозмірного індексу горючості за коефіцієнтом I :

$$I = \sqrt{\frac{q \cdot Q}{W} \cdot \frac{\Delta T_{\max}}{\Delta T_{\text{но}}} \cdot \frac{\tau_{\max} - \tau_0}{\tau_0} \cdot \left[1 + \frac{60 \cdot I_r}{l} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \right]}, \quad (1)$$

де q – питома теплота згорання газу пропан (23630), кДж×л⁻¹; Q – витрата газу запального пальника (0,001), л×с⁻¹; W – потужність електричної радіаційної панелі, 0,5 кВт; ΔT_{\max} – максимальний приріст температури димових газів:

$$\Delta T_{\max} = T_{\max} - T_0,$$

де T_0 – температура навколишнього середовища, °С; T_{\max} – максимальна температура димових газів, °С; $\Delta T_{\text{но}}$ – максимальний приріст температури нагрівального обладнання:

$$\Delta T_{\text{но}} = T_1 - T_0,$$

де T_0 – температура навколишнього середовища, °С; T_1 – температура вихідного повітря при роботі нагрівального обладнання, °С; τ_0 – час займання зразка, с; τ_{\max} – час досягнення максимальної температури димових газів, с; τ_i – час проходження фронтом полум'я контрольних ділянок, с; l – довжина зразка, мм; l_r – довжина пошкодження зразка, мм.

На рис. 2 наведено випробувальну камеру для проведення досліджень.

Виробники вогнезахисних засобів, враховуючи умови ринку, намагаються оптимізувати дані вироби з точки зору вмісту основних компонентів, а точніше антипіренів, в'язучих, загусників і інших складових. Варіації вмісту та концентрації вивчаються та досліджуються також з точки здешевлення покриття, але при цьому отримання гарного ефекту вогнезахисту з необхідними властивостями міцності.

Під час розробки покриття керуються необхідністю одержання ряду властивостей, що визначають у цілому його здатність захищати від дії вогню. До числа таких властивостей відносяться: негорючість покриття, ізолюючі властивості покриття від дії тепла, ізолюючі властивості покриття від доступу повітря та полум'я від джерела запалювання. Для одержання вогнезахисного покриття, що задовольняє пред'явленим вимогам, необхідно, щоб компоненти, які входять до складу покриття відносились безпосередньо до групи негорючих, важкогорючих матеріалів або утворювали такі з'єднання в умовах нагрівання, та були здатні утримуватись на поверхні виробу.

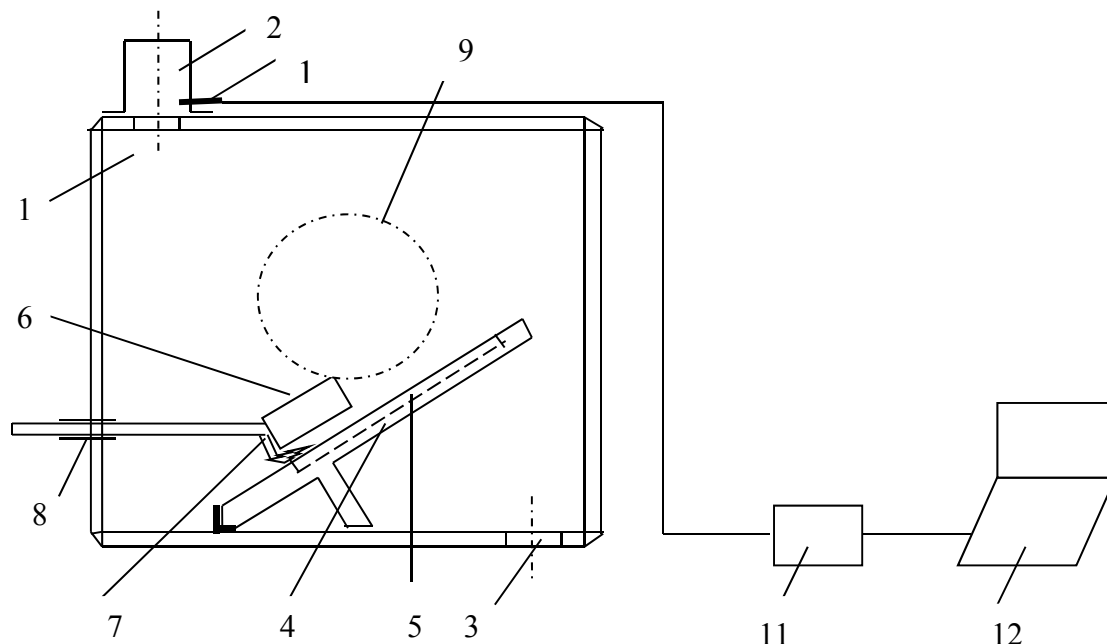


Рисунок 2 – Випробувальна камера для визначення параметрів займання та поширення полум'я: 1 – випробувальна камера, 2 – витяжна труба, 3 – вентиляційний отвір, 4 – тримач зразка, 5 – зразок, 6 – радіаційна панель, 7 – запалювальний пристрій, 8 – регульовальна труба, 9 – оглядове скло, 10 – термопара, 11 – аналого-цифровий перетворювач, 12 – комп'ютер

Враховуючи вище наведений механізм дії, за допомогою трьохфакторного симплекс-центрального методу планування експерименту в математичному середовищі Statistica 12, проведено оптимізацію складових вогнезахисної композиції при витраті кислоти, карбаміду та зв'язувального агенту – крохмалю.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для встановлення необхідної кількості крохмалю у вогнезахисній суміші, що виконує роль загусника та в'язучого, який утворює на поверхні матеріалу відповідну плівку, проведені дослідження з визначення індексу горючості та максимальної температури вихідних газів з установки. До вищенаведеної композиції додавали крохмаль у кількості: 1 – 0%, 2 – 10%, 3 – 20% та 4 – 50% та наносили на поверхню і після висихання піддавали термічному впливу. Результати досліджень наведено на рис. 3 та у табл. 1.

Дослідження показали, що при початковій температурі газоподібних продуктів горіння $T=76$ °С, при дії радіаційної панелі на захищений зразок покрівельною композицією без крохмалю (крива 1, рис. 3) після 250 с термічного впливу зразок загорівся, натомість, зразок вогнезахисний покрівельним просочувальним розчином, а саме сумішшю карбаміду і фосфорних кислот (10%) та крохмалю у кількості $47,1$ г/м², зайнявся на 522 с, поширення полум'я поверхнею відбулося тільки на першу ділянку, максимальна температура димових газів становила 115 °С за час більший у понад 1,8 разів, а індекс горючості знизився до 3,62.

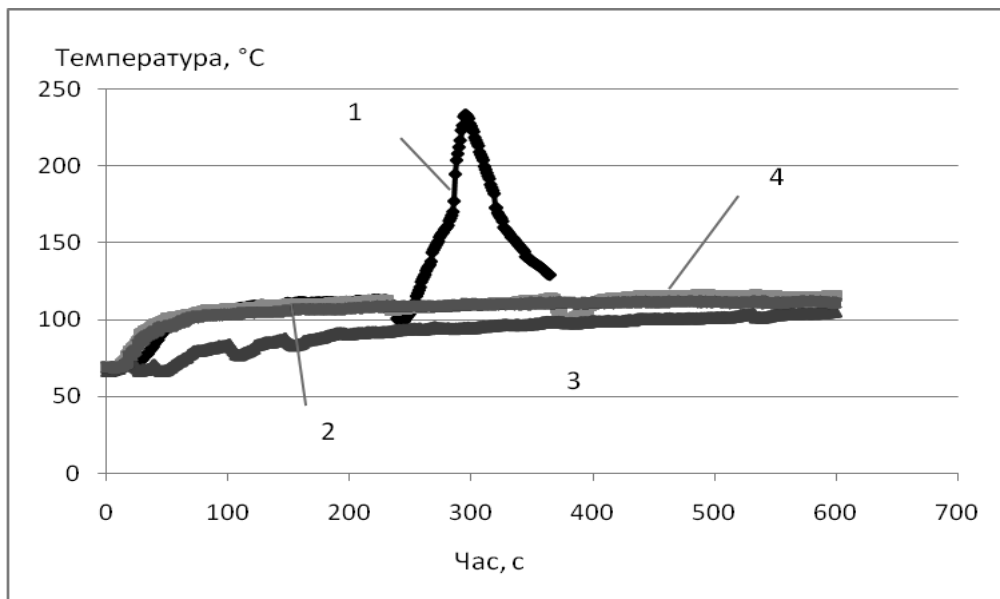


Рисунок 3 – Динаміка наростання температури димових газів при випробуваннях очерету вогнезахисного: 1 – просочувальним засобом на основі фосфату мочевины, 2 – просочувальним засобом + 10% крохмалю, 3 – просочувальним засобом + 20% крохмалю, 4 – просочувальним засобом + 40% крохмалю

Таблиця 1

Час проходження фронтом полум'я контрольних точок

Вогнезахищений зразок очерету	Температура димових газів, °C		Час займання, с	Час проходження фронтом полум'я ділянок зразка, с									Час досягнення, T_{\max} димових газів, с	Довжина горіння зразка, мм	Індекс горючості
	T_1	T_{\max}		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	68,3	234	146	2	4	6	10						295	120	73,67
2	68,7	115	595	86	-	-	-	-	-	-	-	-	522	6	3,62
3	66,9	105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	600	0	0
4	69,2	111	594	99	-	-	-	-	-	-	-	-	579	8	1,52

Ще більший ефект отримано при обробленні зразку очерету при додаванні крохмалю в кількості 20% (табл. 1). Підвищення крохмалю у композиції до 50% за тих же витрат композиції призвело до підвищення індексу горючості для покрівельного просочувального розчину до 1,52 за рахунок зниження антипірену та короткочасного спалаху матеріалу.

З урахуванням вищенаведеного проведено дослідження щодо визначення втрати маси зразків матів з очерету під час вогневого впливу, де в якості об'єкту досліджень використовували очерет вогнезахищений сумішшю карбаміду і фосфорних кислот та природного полімеру (крохмалю) у різних пропорціях. Результати отриманих даних наведено на рис. 4.

Як видно з рис. 4 найбільш ефективно оброблені зразки з густиною 450...500 кг/м³.

Вищенаведені результати не в повній мірі дозволяють встановити співвідношення антипіренів та полімерів у даних композиціях та необхідну їх кількість, що потребує проведення оптимізації.

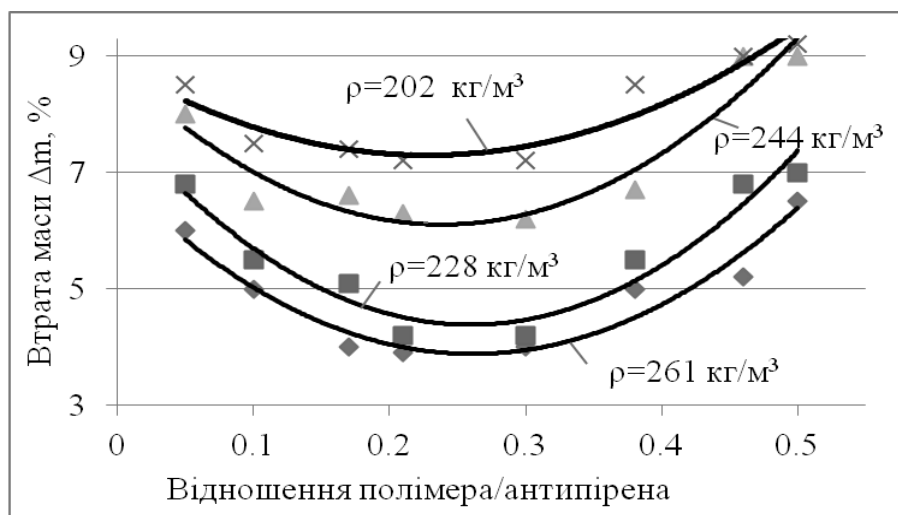


Рисунок 4 – Визначення втрати маси залежно від співвідношення полімеру та антипіренів на основі карбаміду і фосфорних кислот для зразків очерету з різною густиною матів

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

За результати отриманих досліджень (рис. 4) проведено оптимізацію вогнезахисної композиції за методикою, наведеною в [7]. Результати оптимізації наведено на рис. 5, 6.

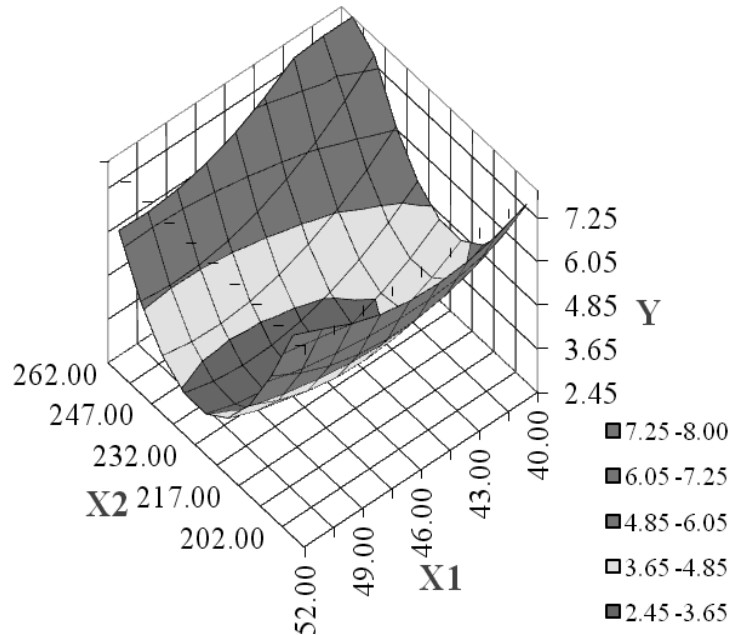


Рисунок 5 – Результати моделювання оптимального складу антипірена у вогнезахисній деревині: X_1 – кількість антипірену, кг/м³, X_2 – густина мату з очерету, кг/м³, Y – втрата маси при вогневих випробуваннях, %

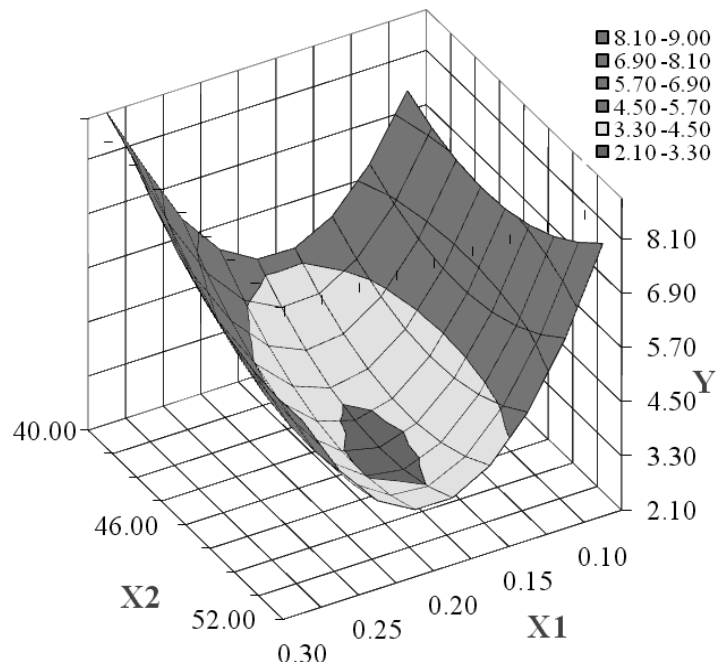


Рисунок 6 – Результати моделювання оптимального складу антипірена у вогнезахисній деревині: X_1 – кількість крохмалю, кг/м³, X_2 – кількість антипірену, кг/м³, Y – втрата маси при вогневих випробуваннях, %

У результаті проведеного комп'ютерного моделювання визначено оптимальне співвідношення компонентів в поверхневому шарі деревини, що забезпечує виконання поставленої задачі, а саме для суміші карбаміду і фосфорних кислот та природного полімеру (крохмалю):

- густина зразка мату з очерету (кг/м^3) = 244;
- маса антипірену (кг/м^3) = 45,0...47,0;
- маса крохмалю (кг/м^3) = 0,18...021.

За значенням втрати маси зразків після вогневих випробувань індексу горючості зразків очерету було встановлено, що очерет, оброблений покрівельною композицією на основі суміш карбаміду і фосфорних кислот та природного полімеру (крохмалю) забезпечує важкозаймистість.

ВИСНОВКИ

За результатами досліджень визначена оптимальна кількість полімеру в якості в'язучої речовини, а також спільного використання суміш карбаміду і фосфорних кислот та природного полімеру (крохмалю) при вогнезахисті очерету. Показано, що такі суміші сприяють підвищенню вогнестійкості, а саме, розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів (азот, діоксин вуглецю), що призводить до гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі.

Натомість покриття при дії високої температури сприяє утворенню теплоізолювального шару коксу, який запобігає вигоранню і проходженню високої температури до матеріалу, що і підтверджується відсутністю процесу займання вогнезахищеного очерету. Це свідчить про можливість спрямованого регулювання процесів передавання високої температури до органічного матеріалу шляхом використання спеціальних покриттів для виробів з очерету.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Тичино Н.А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины / Н.А. Тичино // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. – М.: ВНИИПО, 2002. – Вып. 6. – С. 38-43. – ISSN 0869-7493.
2. Леонович А.А. Химический подход к проблеме снижения пожароопасности древесных материалов / А.А. Леонович // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. – М.: ВНИИПО, 1996. – Вып. 3. – С. 10-14. – ISSN 0869-7493.
3. Бут В.П. Новый подход к огнебиозащите изделий из целлюлозы / В.П. Бут, В.М. Жартовский и др. // Пожаровзрывобезопасность. – М.: ВНИИПО, 2004. – Вып. 5. – С. 31-32. – ISSN 0869-7493.
4. Цапко Ю.В. Проблемні питання щодо застосування вогнезахисту для виробів з очерету/ Ю.В. Цапко, О.Ю. Цапко. – Вісник ОДАБА. – 2018. – Випуск 71. – 143-148 с.
5. Цапко Ю.В. Основні тенденції створення вогнезахисних спучуючих композицій для будівельних конструкцій / Ю.В. Цапко, А.В. Кравченко, П.В. Кривенко, М.В. Ніколаєнко. – Вісник ОДАБА. – 2016. – Випуск 65. – 142-147 с.
6. Tsapko Yu., Tsapko A. Establishment of the mechanism and fireproof efficiency of wood treated with an impregnating solution and coatings. – East European Journal Enterprise Technologies. – 2017. – Volume 3. – №10 (87). – P. 50-55.

7. Krivenko, P.V., Pushkarjeva, E.K., Sukhanevich, M.V., Guziy, S.G. Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems / *Developments in Strategic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2009. – Volume 29. – Issue 10. – P. 129-142.
8. Krivenko P. Protection of Timber from Combustion and Burning Using Alkaline Aluminosilicate-Based Coatings / P. Krivenko P., S. Guzii, A. Kravchenko // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Volume 688. – P. 3-9.
9. Dr. Simone Krüger. Neue Wege: Reaktive Brandschutzbeschichtungen für Extrembedingungen [Текст] / Dr. Simone Krüger, Dr.-Ing. Gregor J. G. Gluth, Marie-Bernadette Watolla, Michael Morys, Dustin Häbler and Dr. Bernhard Schartel // *Berlin, Bautechnik*. – 2016. – Volume 93. – Issue 8. – P. 531–542.
10. Xiao Na. Effects of Complex Flame Retardant on the Thermal Decomposition of Natural Fiber / Na Xiao, Xue Zheng, Shuping Song, Junwen Pu. // *United States: BioResources*. – 2014. – Volume 9. – №3. – P. 4924-4933.
11. Nine Md J. Graphene-Borate as an Efficient Fire Retardant for Cellulosic Materials with Multiple and Synergetic Modes of Action / Md J. Nine, Diana N. H. Tran, Tran Thanh Tung, Shervin Kabiri, and Dusan Losic // *School of Chemical Engineering, The University of Adelaide, ACS Appl. Mater. Interfaces, Australia*. – 2017. – 9 (11). – P. 10160-10168.
12. Ciripi, B. K. B.K. Assessment of the thermal conductivity of intumescent coatings in fire / B.K. B. K. Ciripi, Y.C. Y. C. Wang, B. Rogers B. Rogers // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Volume 81. – P. 74-84.
13. Carosio F. Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components Mechanisms for Superior Fire Protection Properties / F. Carosio, J. Kochumalayil, F. Cuttica, G. Camino, and L. Berglund // *Washington: ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – 7 (10). – P. 5847-5856.
14. Qandeel Fatima Gillani et al. Effect of Dolomite Clay on Thermal Performance and Char Morphology of Expandable Graphite Based Intumescent Fire Retardant Coatings [Text] // Qandeel Fatima Gillania, Faiz Ahmada, Mohamed Ibrahim Abdul Mutalibb, Puteri Sri Melora, SamiUllahc, Adiat Arogundadea / *Procedia Engineering*. – 2016. – 148. – P. 146-150.
15. K. Md Nasir. An investigation into waterborne intumescent coating with different fillers for steel application / K. Md Nasir, N.H. Ramli Sulong, M.R. Johan, A.M. Afifi // *Pigment & Resin Technology*. – 2018. – Volume 47. – Issue 2. – P. 142-153.
16. Carosio, F. Ultra-Fast Layer-by-Layer Approach for Depositing Flame Retardant Coatings on Flexible PU Foams within Seconds / F. Carosio; J. Alongi / In: *Acs applied materials & Interfaces*. – *Elettronico*. – 2016. – Volume 8:10. – P. 6315-6319.
17. Fan, F.-Q. Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings / F.-Q. Fan, Z.-B. Xia, Q.-Y. Li, Z. Li // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Volume 76. – Issue 5. – P. 844-851.

УДК 614.842

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КАМЫША**/Цапко Ю.В., Цапко А.Ю., Бондаренко О.П./**

Приведены исследования процесса создания огнезащитной кровельной композиции для камыша, которая состоит из смеси неорганических и полимерных веществ. Показано, что введение крахмала в количестве 20% образует на поверхности тростника защитную пленку. При этом, как свидетельствуют результаты термостойкости, происходит изменение структуры защитной пленки покрытия. Это способствует образованию теплоизолирующего слоя кокса, который предотвращает выгорание и прохождение высокой температуры к материалу, что подтверждается отсутствием процесса воспламенения огнезащитного камыша. В результате происходит торможение окисления в газовой и конденсированной фазе, изменение направления разложения в сторону образования негорючих газов и трудногорючего коксового остатка, снижение горения материала и соответственно повышение индекса горючести.

Ключевые слова: камыш, горючесть, органико-неорганическая композиция, огнезащита, антипирены, пенококсый слой покрытия.

UDC 614.842

OPTIMIZATION OF COMPONENTS OF FIRE PROTECTIVE COMPOSITIONS FOR PRODUCTS FROM CANE**/ Tsapko Yu.V., Tsapko A. Yu., Bondarenko O.P. /**

The studies of the process of creating a fire retardant roofing composition for reeds, which consists of a mixture of inorganic and polymeric substances, are presented. It is shown that the introduction of starch in an amount of 20% forms a protective film on the surface of the cane. In this case, as evidenced by the results of heat resistance, there is a change in the structure of the protective film of the coating. This contributes to the formation of a heat-insulating layer of coke, which prevents burnout and the passage of high temperature to the material, which is confirmed by the absence of the ignition process of fire-protected reeds. As a result, oxidation is slowed down in the gas and condensed phases, a change in the direction of decomposition towards the formation of non-combustible gases and a slow-burning coke residue, a decrease in the material burning and, accordingly, an increase in the combustibility index.

Keywords: cane, flammability, organic-inorganic composition, fire protection, flame retardants, foam coke coating.