

УДК 614.842

А.І. Березовський, к.т.н.,
Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України

ОПТИМІЗАЦІЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ ВОГНЕЗАХИСНОГО ВІБРОСТІЙКОГО ПОКРИТТЯ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Проведено оптимізацію компонентного складу вогнезахисного вібростійкого покриття металевих конструкцій. Проведені методом математичного планування експерименту дослідження дозволили встановити закономірності впливу співвідношення компонентів у матриці на горючість (KI), коефіцієнт спучування (Kc) і міцність спученого шару (F) розробленого покриття і використовувати їх при регулюванні характеристик нових вогнезахисних вібростійких покриттів.

Ключові слова: горючість, токсичність, коефіцієнт спучування, міцність спученого шару, матриця, поверхня відгуку.

Постановка проблеми. Одним із найбільш ефективних способів забезпечення вогнестійкості металевих будівельних конструкцій є застосування вогнезахисних покриттів та облицювань, які працюють в умовах вібрації. Існуючі нормативні документи не встановлюють вимоги і методи випробувань вогнезахисних покриттів з врахуванням їх вібростійкості. Відповідно недостатньо вивчені технологічні аспекти створення таких покриттів. Тому розроблення компонентного складу вогнезахисного покриття для металевих будівельних конструкцій, що знаходяться в умовах вібрації є актуальним і важливим науковим завданням.

Враховуючи практичну спрямованість роботи, для створення вогнезахисного вібростійкого покриття, що спучується, було обрано компоненти, які виробляються промисловістю України. У якості сполучного використовували олігоєфірциклокарбонатний олігомер марки Лапролат-803 (Л-803). Як модифікатор використовували епоксидановий олігомер марки ЕД-20, кремнійвмісний олігомер марки Т-111 і аліфатичний хлорвмісний епоксидний олігомер марки УП-655. Отвердіння проводили отверджувачем амінного типу діетилентриаміном (ДЕТА). Для зниження горючості полімерів використовували як антипірен наповнювач поліфосфат амонію (ПФА).

У ході проведених експериментальних досліджень щодо пожежної небезпеки розробленого покриття встановлено раціональні склади, що мають коефіцієнт спучування (18-20), і дозволяють отримати міцний коксовий шар (135-205 г/см²).

Основна частина. Експериментальні дослідження показали, що додавання ПАФ і ГАК-1 до складу епоксиуретанових полімерних матеріалів дозволяє знизити їх горючість і поліпшити вогнезахисні характеристики покриттів. У зв'язку з цим метою подальших досліджень є визначення математичних залежностей горючості (кисневий індекс) і вогнезахисних характеристик (коефіцієнт спучування, механічна міцність,) вогневіброзахисних засобів від співвідношення компонентів в олігомер-олігомерній матриці та дисперсних мінеральних наповнювачах. Для виявлення цих залежностей доцільно використовувати рівняння другого ступеню. Відповідно до математичної теорії експерименту, передбачити поведінку функції відгуку (коефіцієнт спучування тощо) дає ортогональний центральний композиційний план другого порядку. Проведення експерименту відповідно до цього плану дозволяє встановити аналітичну залежність функції відгуку (y) від відповідних факторів у вигляді поліноміального рівняння другого ступеню.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i x_i + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^K b_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (1)$$

де x_i, x_j – незалежні змінні; b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коефіцієнти регресії.

Конструювання ортогонального плану другого порядку полягає в додаванні експериментальних точок до ядра повного факторного експерименту (ПФЕ), зокрема, до нарощування точок, розташованих у центрі плану (на нульовому рівні факторів) і на деякій відстані від центру (в так званих «зоряних точках»). У разі двофакторного експерименту ($K = 2$) при варіюванні фактору на двох рівнях загальне число дослідів: $n = 2^K + 2K + 1 = 9$, оскільки 2^K – число точок ядра ПФЕ, $2K$ – число зоряних точок і 1 – одна нульова точка в центрі плану. Планування, проведення та оброблення результатів ортогонального композиційного плану експерименту складається з таких обов'язкових етапів [173-175]: кодування факторів; складання план-матриці експерименту; реалізація плану експерименту; перевірка адекватності поліноміальної моделі (регресійний аналіз). У результаті експериментальних досліджень з'ясовано, що вогнезахисні вібростійкі властивості модифікованих епоксиретанових композицій значною мірою залежать від складу олігомер-олігомерної матриці Л-803/ЕД-20, від виду та змісту наповнювачів: ПФА і ГАК-1. Додавання ГАК-1 у досліджених композиціях менше 15 мас.ч. істотно не впливає на механічну міцність пінококсового шару, коефіцієнт спучування, а за додавання більше 25 мас.ч. призводить до збільшення в'язкості вихідних композицій, зниження коефіцієнту спучування, що негативно позначається на вогнезахисній ефективності розроблених композицій. Крім того, під час проведених досліджень встановлено, що за умови додавання до композиції більше 35 мас.ч. ПФА збільшується об'ємна концентрація повітряних порожнин у спученому покритті, що знижує його вогнезахисні властивості. Зниження концентрації ПФА в композиції менше 15 мас.ч. істотно зменшує коефіцієнт спучування і вихід коксового залишку. На підставі даних попереднього експерименту були вибрані прийнятні номінальні значення факторів та інтервали їх варіювання (табл. 1, 2).

Таблиця 1 – Значення факторів та інтервали їх варіювання при дослідженні вогнезахисних властивостей епоксиретанових полімерів, наповнених ПФА

Фактори	Рівні варіювання		
Кодовані значення	-1	0	1
Вміст Л-803 (x_1), мас.ч.	70	80	90
Вміст Л- ЭД-20 (x_1), мас.ч.	30	20	10
Вміст Л- ПФА (x_2), мас.ч.	15	25	35

Таблиця 2 – Значення факторів та інтервали їх варіювання при дослідженні вогневіброзахисних властивостей епоксиретанових полімерів при співвідношенні олігомерів Л-803/ЕД-20 = 20:80 мас.%, наповнених ПФА і ГАК-1

Фактори	Рівні варіювання		
Кодовані значення	-1	0	1
Вміст ПФА (x_1), мас.ч.	15	20	25
Вміст ИГАК-1 (x_2), мас.ч.	15	20	25

Основними функціями відгуку були коефіцієнт спучування y_1, y_{12} (Кв), механічна міцність спученого покриття y_2, y_{21} (F), кисневий індекс y_3, y_{31} (КІ). Матриця планування і результати експериментів представлені в таблиці 2.14. Для аналізу результатів плану експерименту застосовувалася програма «Plan», яка дозволила значно зекономити час на

обробку експериментальних даних, оцінити дисперсії коефіцієнтів і помилок спостереження, розрахувати довірчий інтервал справжнього значення коефіцієнтів, побудувати квадратичні моделі, які адекватно розкривають вплив змісту олігомер-олігомерної матриці Л-803/ЕД-20 і наповнювачів ПФА, ІГАК-1 на кисневий індекс полімеру, коефіцієнт спучування і механічну міцність. Розрахунок коефіцієнтів регресії здійснювали за формулою:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iu} y_u}{x_{iu}^2}, \quad (2)$$

де i - номер стовпця в матриці планування; x_{iu} – елементи i -того стовпця.

Таблиця 3 – Матриця планування і результати експерименту при вивченні залежності функцій відгуку при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Кодовані значення			Кс	F, г/см ²	КІ, %	Кс	F, г/см ²	КІ, %
			Л-803/ЭД-20 и ПФА			ПФА и ИГАК-1		
x1	x2	x1x2	У1К	У2F	У2КИ	У11К	У21F	У31К И
1	1	1	15,6	93	29,5	11,5	195,2	36,25
1	-1	-1	10,05	137,5	24,25	17,75	138,6	33,5
-1	1	-1	31,9	58	30,3	8,3	201,8	28,5
-1	-1	1	20,1	85	24,75	15,5	169,7	27,25
0	0	0	14,55	53	33,2	14,7	171,9	30,6
1	0	0	12,45	112,5	29,25	16,05	166,6	34,75
-1	0	0	25,15	66	30,25	10,05	185,4	27,75
0	1	0	20,1	35,5	30,25	12,1	190,5	30,25
0	-1	0	12,1	61,5	25,2	15,95	151	28,75

Застосовуючи формулу (2) та експериментальні дані, наведені в табл. 3, визначили значення коефіцієнтів регресії, які представлені в табл. 4.

Отримані рівняння регресії мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} Y_1^K &= 18,0 - 6,5x_1 + 4,22x_2 + 3,63x_1^2 + 0,93x_2^2 - 1,56x_1x_2 \\ Y_2^F &= 78,0 + 22,33x_1 - 16,25x_2 + 42x_1^2 + 1,25x_2^2 - 4,37x_1x_2 \\ Y_3^{KI} &= 28,8 - 0,38x_1 + 3,06x_2 - 2,33x_1^2 - 3,11x_2^2 - 0,07x_1x_2 \\ Y_{11}^K &= 13,54 + 1,91x_1 - 2,88x_2 - 1,06x_1^2 - 0,08x_2^2 + 0,24x_1x_2 \\ Y_{21}^F &= 174,88 - 9,42 + 22,17x_2 + 4,08x_1^2 + 0,33x_2^2 + 6,126x_1x_2 \\ Y_{31}^{KI} &= 30,84 + 3,5x_1 + 0,91x_2 + 1,47x_1^2 - 0,29x_2^2 + 0,37x_1x_2. \end{aligned}$$

Таблиця 4 – Значення коефіцієнтів регресії

Коефіцієнти регресії	Значення коефіцієнтів регресії					
	Y_1^K	Y_2^F	Y_3^{KI}	Y_{11}^K	Y_{21}^F	Y_{31}^{KI}
b_0	18,0	78	28,8	13,54	174,88	30,84
b_1	-6,5	22,33	-0,38	1,91	-9,42	3,5
b_2	4,22	-16,25	3,06	-2,88	22,17	0,91
b_{11}	3,62	42	-2,33	-1,06	4,08	1,47
b_{22}	0,92	1,25	-3,11	-0,08	0,33	-0,29
b_{12}	-1,56	-4,37	-0,07	0,24	6,126	0,37

Перевірку однорідності дисперсій виконуємо за критерієм Кохрена [1]:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_1^N S_i^2} \quad (3)$$

Дисперсія вважається однорідною, якщо виконується нерівність:

$$F_{\text{расч.}} < F_{\text{табл.}}$$

Дані розрахунків зведені в таблицю 5.

Таблиця 5 – Перевірка однорідності дисперсій

Розрахункові значення	Значення розрахункових величин за критерієм Кохрена					
	Y_1^K	Y_2^F	Y_3^{KI}	Y_{11}^K	Y_{21}^F	Y_{31}^{KI}
$F_{\text{розрах.}}$	0,28	0,27	0,34	0,33	0,25	0,32
$F_{\text{табл.}}$	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39

Виконано умову $F_{\text{розрах.}} < F_{\text{табл.}}$, отже, дисперсії однорідні. Для перевірки значимості отриманого коефіцієнта регресії знаходимо його дисперсію за формулою:

$$S_{bi}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{u=1}^n x_{iu}^2} \quad (4)$$

Дисперсія помилок досвіду визначається за формулою:

$$S_{(y)}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n \sum_{q=1}^m (y_q^{Ai} - \bar{y}_u)^2}{n(m-1)} \quad (5)$$

де m - число паралельних дослідів; n - число незалежних оцінок дисперсії.

Коефіцієнт регресії вважається значимим, якщо виконується нерівність:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0,05;f_y)} \cdot S_{b_i}, \quad (6)$$

де: $t_{(0,05;f_y)}$ - 5%-а точка розподілу Стьюдента з f_y ступенями свободи; Δb_i - довірчий інтервал для коефіцієнта регресії.

Перевірку адекватності моделі, що відповідає рівнянню регресії, виконуємо за допомогою критерію Фішера. Адекватність обґрунтовано, якщо виконується нерівність:

$$F = \frac{S_{\hat{a}\hat{a}}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05;f_{\hat{a}\hat{a}};f_y)}, \quad (7)$$

де: дисперсія адекватності $S_{ay}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n (\bar{y}_i - y_{i\hat{a}\hat{a}})^2}{f_{\hat{a}\hat{a}}}$; $\hat{y}_{i\hat{a}\hat{a}}$ – розрахункове значення відгуку в i -

тому досвіді; $F_{(0,05;3;9)}$ – критерій Фішера при 5%-вому рівні значимості; $f_{\hat{a}\hat{a}} = n - 0,5(k+2)(k+1) = 9 - 0,5(2+2)(2+1) = 3$; f_y – число ступенів свободи при визначенні помилки досвіду.

Результати статистичного аналізу отриманих рівнянь регресії зведені в табл. 6.

Таблиця 6 – Статистичний аналіз рівнянь регресії

Розрахункові величини	Значення розрахункових величин					
	Y_1^K	Y_2^F	Y_3^{KI}	Y_{11}^K	Y_{21}^F	Y_{31}^{KI}
S_y^2	0,075	31,92	0,91	0,74	3,6	0,13
Δb_0	0,053	1,821	0,162	0,165	1,32	0,248
Δb_1	0,065	2,23	0,198	0,202	1,61	0,305
Δb_2	0,065	2,23	0,198	0,202	1,61	0,305
Δb_{11}	0,113	3,86	0,343	0,349	2,79	0,528
Δb_{22}	0,113	3,86	0,343	0,349	2,79	0,528
Δb_{12}	0,08	2,73	0,242	0,247	1,97	0,373
$S_{\hat{a}\hat{a}}^2$	0,22	82,95	0,94	2,22	4,94	0,25
$f_{\hat{a}\hat{a}}$	3	3	3	3	3	3
F	2,9	2,6	1,03	3	1,37	1,92
$F_{(0,05;3;9)}$	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86

Як засвідчують дані, уміщені у табл. 6, всі рівняння регресії адекватні експериментальним даним при рівні значущості 0,05. Аналіз даних табл. 4 і табл. 6 засвідчив,

що окремі коефіцієнти регресії незначущі, оскільки накриваються довірчими інтервалами, тобто дорівнюють нулю. Після виключення незначущих коефіцієнтів рівняння регресії мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} Y_1^K &= 18,0 - 6,5x_1 + 4,22x_2 + 3,63x_1^2 + 0,93x_2^2 - 1,56x_1x_2 \\ Y_2^F &= 78,0 + 22,33x_1 - 16,25x_2 + 42x_1^2 - 4,37x_1x_2 \\ Y_3^{KI} &= 28,8 - 0,38x_1 + 3,06x_2 - 2,33x_1^2 - 3,11x_2^2 \\ Y_{11}^K &= 13,54 + 1,91x_1 - 2,88x_2 - 1,06x_1^2 \\ Y_{21}^F &= 174,88 - 9,42 + 22,17x_2 + 4,08x_1^2 + 6,126x_1x_2 \\ Y_{31}^{KI} &= 30,84 + 3,5x_1 + 0,91x_2 + 1,47x_1^2 + 0,37x_1x_2. \end{aligned}$$

У загальному випадку отримані квадратичні моделі представляють собою гіперплощину в $(\hat{E} + 1)$ -мірному факторному просторі. Застосування пакету програми «Maple» дозволило за рівняннями регресії побудувати поверхні відгуку, які дають можливість зорового сприйняття відповідного геометричного образу. У всіх випадках гіперплощина проходить через точку. Коефіцієнти регресії при лінійних членах (x_1, x_2) характеризують нахил цієї площини, а коефіцієнти регресії при x_1^2, x_2^2 характеризують кривизну цієї площини до відповідних вісей. Наявність позитивної взаємодії двох факторів (x_1, x_2) у всіх отриманих рівняннях регресії означає посилення позитивного ефекту одного з взаємодіючих фактів при переході іншого фактора з нижнього на верхній рівень незалежно від знака і величини коефіцієнту регресії другого чинника.

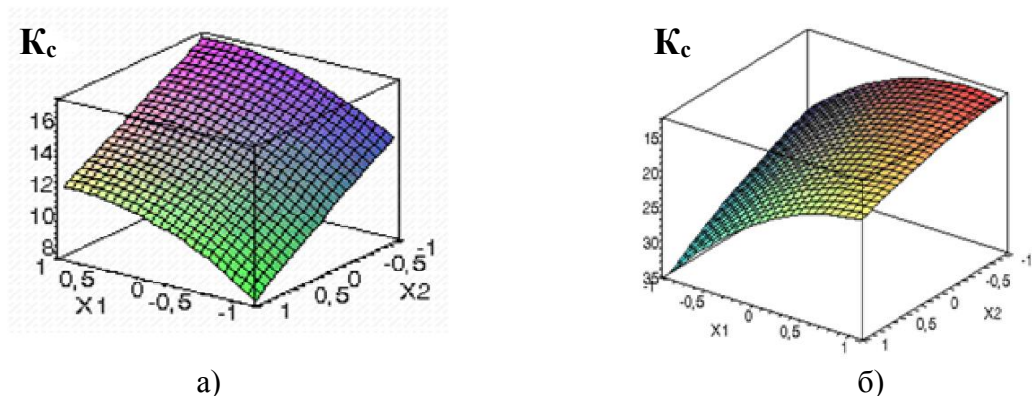


Рисунок 1 – Поверхні відгуку залежності коефіцієнту спучування (K_c) вогнезахисного спучуваного складу від вмісту - ПФА (x_1) та ГАК-1 (x_2) - (а); Л-803/ЕД-20 (x_1) та ПАФ (x_2) - (б)

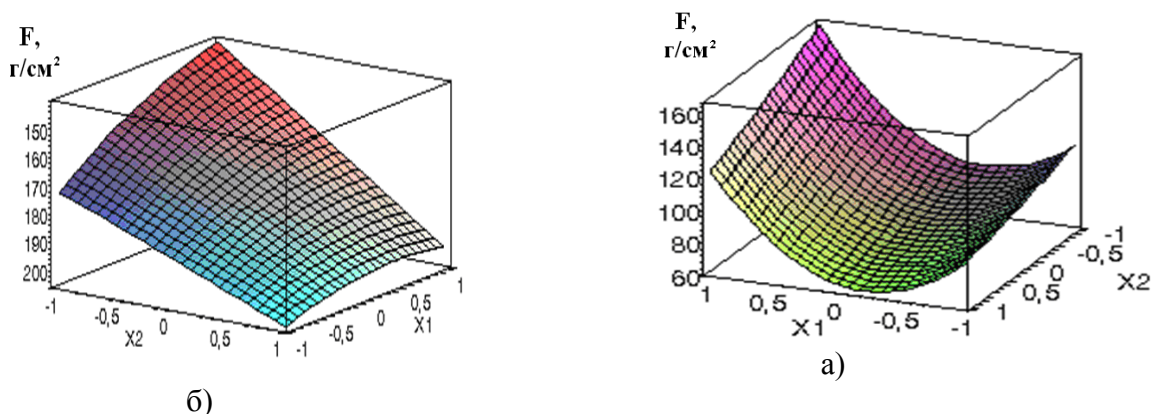


Рисунок 2 – Поверхні відгуку залежності механічної міцності спученого вогнезахисного складу (F) від вмісту ПФА (x_1) та ГАК-1 (x_2) - (а); Л-803/ЕД-20 (x_1) та ПАФ (x_2) - (б)

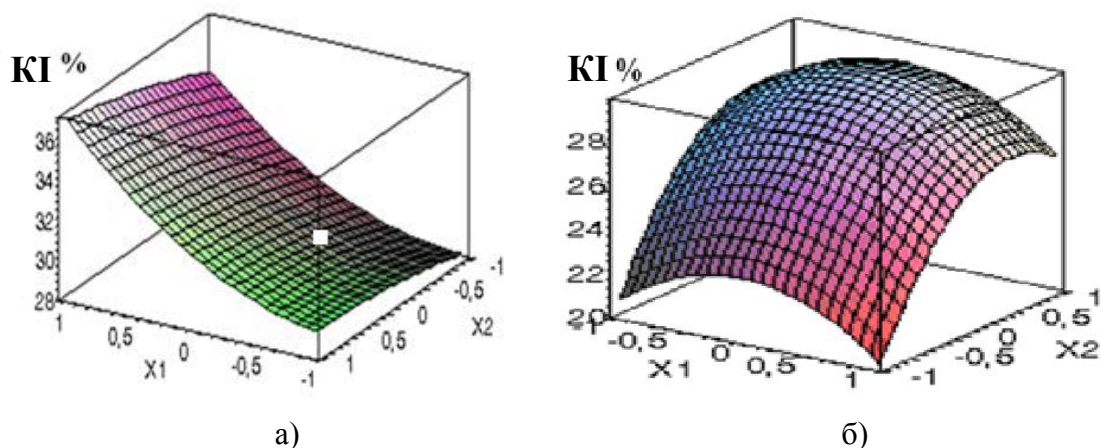


Рисунок 3 – Поверхні відгуку залежності кисневого індексу вогнезахисного засобу (КІ) від змісту ПФА (x_1) та ІГAK-1 (x_2) - (а); Л-803/ЕД-20 (x_1) та ПФА (x_2) - (б)

З рівнянь регресії і поверхонь відгуку залежності коефіцієнта спучування вогнезахисного покриття від змісту ПФА (x_1) та ІГAK-1 (x_2) або співвідношення олігомерів Л-803/ЕД-20 (x_1) та кількості наповнювача ПФА (x_2) стає очевидним, що при зміні кількості наповнювача і співвідношення компонентів в олігомер-олігомерній частині зміна коефіцієнту спучування (Y_{11}^K і Y_1^K) носить практично лінійний характер (рис. 1). При збільшенні частки епоксидіанового олігомеру з 10 до 30 мас.ч. у суміші олігоефірциклокарбонату, а також при додаванні ПФА до 35 мас. ч. коефіцієнт спучування істотно підвищується. Додавання до композиції ІГAK-1 разом із ПФА навпаки значно знижує величину K_c . При співвідношенні Л-803/ЕД-20 = 70:30 мас.ч. і концентрації ПФА в кількості 35 мас.ч. досягається максимальне значення коефіцієнту спучування ($K_c=32$), а при співвідношенні олігомерів 90:10 з концентрацією ПФА 15 мас.ч. – мінімальна ($K_c = 10$).

Проаналізувавши поверхні відгуку і рівнянь регресії залежності міцності спученого вогнезахисного покриття від змісту ПАФ (x_1) та ІГAK-1 (x_2) або Л-803/ЕД-20 (x_1) та ПФА (x_2) (рис. 2.12), можна зробити висновок, що зміна міцності Y_{21}^F і Y_2^F при збільшенні кількості ПФА в композиції спостерігається лінійна залежність зниження механічної міцності коксового шару. Зі збільшенням вмісту графіту до 25 мас.ч. в композиції міцність спученого вогнезахисного покриття істотно зростає. Максимальна міцність досягається при співвідношеннях ПФА:ІГAK-1 – 15:25.

Аналіз рівнянь регресії і поверхонь відгуку залежності кисневого індексу композицій від змісту ПФА (x_1) та ІГAK-1 (x_2) або Л-803/ЕД-20 (x_1) та ПФА (x_2) (рис. 2.14), наочно показує, що при використанні даних наповнювачів зміна кисневого індексу (Y_{31}^{KI} і Y_3^{KI}) носить лінійний характер. При цьому КІ істотно збільшується при введенні в композицію ПФА і ІГAK-1, однак зміна співвідношення олігомер-олігомерної частини також впливає на величину КІ. Максимальне значення КІ=36,5% досягається при введенні максимальної кількості наповнювачів ПФА і ІГAK-1 (25:25 мас.ч.).

Аналіз графічних залежностей, представлених на рис. 1-3, свідчить про те, що функція u_3 (рис. 3.б) має екстремум.

Для визначення значень факторів x_{10} і x_{20} , при яких досягається максимум функції U_3 , використаємо систему алгебричних рівнянь:

$$\begin{aligned}\frac{\partial y_3}{\partial x_1} &= -0,38 - 4,66 x_1 = 0; \\ \frac{\partial y_3}{\partial x_2} &= 3,06 - 6,22 x_2 = 0.\end{aligned}$$

Вирішення задачі параметричної оптимізації, яка зводиться до рішення системи u , являється: $x_{10} = -0,08$; $x_{20} = 0,49$, що відповідає $u_{zmax} = 29,54\%$.

Таким чином, вогнезахисне покриття з компонентами Л-803/ЕД-20 і ПФА має максимальне значення КІ, рівного, при концентрації компонента Л-803/ЕД-20 рівній в кодованих перемінних $-0,08$, і концентрації компонента ПФА, рівній в кодованих перемінних $0,49$.

Висновки. Отже, проведені дослідження дозволили встановити закономірності впливу співвідношення компонентів у матриці, кількості поліфосфату амонію і інтеркальованого графіту на горючість (КІ) коефіцієнт спучування (КС) і міцність спученого шару (F) вогнезахисного вібростійкого покриття і використовувати їх при регулюванні характеристик даного покриття.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ахназарова С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии : учеб. пособ. для вузов / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высшая школа, 1978. – 320 с.