

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор химических наук, профессор *П. Н. Гапоник*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:

академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 10 / редкол. : О. А. Ивашкевич
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2014. — 343 с. : ил.
ISBN 978-985-518-993-1.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-993-1

© БГУ, 2014

УДК 541.64+630.432

В. В. БОГДАНОВА¹, В. П. КИРЛИЦА²,
О. И. КОБЕЦ¹**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО
ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МЕХАНИЗМА ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ОГНЕПРЕГРАЖДАЮЩИХ СРЕДСТВ**¹*НИИ физико-химических проблем**Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Для нахождения факторов, оказывающих определяющее влияние на эффективность азот-, фосфорсодержащих замедлителей горения по отношению к древесине, торфу, пенополиуретану и вспенивающимся краскам по металлу, использован метод математического планирования эксперимента. Установлено, что прекращение горения природных горючих материалов происходит главным образом вследствие ингибирования радикальных реакций в газовой фазе летучими азотсодержащими продуктами. В случае антипиреновой композиции для пенополиуретана характерен паритетный механизм огнезамедлительного действия: образование в конденсированной фазе фосфорсодержащих теплоизолирующих структур и поступление в газовую фазу галоген- и азотсодержащих ингибиторов горения. Для вспучивающихся красок найдено, что наиболее значимыми компонентами, вносящими определяющий вклад в их огнезащитные свойства, являются карбонизирующий агент и антипирен.

The method of mathematical planning of the experiments was used for determination of the leading factors influencing on the efficiency of nitrogen-phosphorus-containing flame inhibitors for wood, peat, polyurethane foam and expandable paints. It was found that the inhibition of free radical reactions in the gaseous phase with volatile nitrogen products is the dominating mechanism of burn termination of combustible natural materials (wood, peat). The fire-retardant composition for polyurethane foam was characterized by a complex burning termination mechanism: the formation of phosphorus-containing insulating structures in the condensed phase and the emanation of halogen- and nitrogen-containing volatile compounds into the gaseous phase. It was shown that the carbonization agent and flame retardant are the most significant components which determine the fire-retardant properties of the expandable paints.

Ключевые слова: азот-, фосфорсодержащие замедлители горения, планирование эксперимента, огнезащитная эффективность, механизм огнезамедлительного действия.

Keywords: nitrogen-phosphorus-containing flame inhibitors, planning of the experiments, fire-retardant efficiency, burning termination mechanism.

Применение азот-, фосфорсодержащих замедлителей горения (ЗГ) перспективно при разработке наиболее экономичных огнезащитных, огнетушащих средств для природных, синтетических материалов, пленкообразующих термозащитных покрытий по металлу. До настоящего времени в литературе отсутствует информация о механизме синергического и ингибирующего действия азот-, фосфорсодержащих ЗГ, что обусловлено специфичностью горения твердых горючих материалов (ТГМ) в присутствии ЗГ, которая заключается в протекании последовательно-параллельных превращений горючих материалов, антипиренов, продуктов их разложения как в конденсированной, так и в газовой фазах. Это, в свою очередь, сдерживает направленное создание соответствующих современным требованиям средств тушения и огнезащиты ТГМ и увеличения предела огнестойкости металла.

Для исследования причин, обуславливающих различную эффективность антипиреирующих свойств разрабатываемых замедлителей горения, нами ранее проведены исследования поступления в газовую фазу летучих ингибиторов горения (азота и фосфора) и свойств защитных расплавов и вспененных структур, образованных в предпламенной зоне конденсированной фазы [1–4].

С целью получения дополнительной информации о роли факторов, вносящих доминирующий вклад в ингибирование горения синтетических и природных полимерных горючих материалов (пенополиуретана, древесины, торфа), а также в процесс образования теплоизолирующих вспененных покрытий при воздействии высоких температур на огнезащитные краски по металлу использовано построение математических моделей, адекватно описывающих показатели огнезащитной и огнетушащей эффективности с применением математического аппарата оптимального планирования экспериментов [5–8].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Огнетушащую эффективность по отношению к торфу определяли по методике [9], в ходе которой находили относительную потерю массы образца торфа (в %) после огневых испытаний.

Определение огнезащитной эффективности по отношению к древесине проводили в соответствии с ГОСТ 16363 по потере массы (в %) образца огнезащищенной древесины, помещенного в «керамическую трубу» над пламенем газовой горелки. Огнезащитно-огнетушащее средство (ОТС) считали эффективным при $\Delta m \leq 25 \%$.

Оценку теплоизолирующей эффективности покрытий, предназначенных для повышения пределов огнестойкости стальных строительных конструкций, проводили по лабораторной методике [10]. Теплоизолирующую эффективность термовспенивающейся краски считали удовлетворительной, если время достижения температуры 500 °С на оборотной стороне испытуемой огнезащищенной металлической пластины (при начальной толщине краски 0,5 мм) было не менее 30 мин.

Огневые испытания огнезащищенного пенополиуретана (ППУ) осуществляли по ГОСТ 12.1.044 (п. 4). Материал относили к группе трудногорючих, если потеря массы образца после огневых испытаний была менее 60 %, а повышение температуры газообразных продуктов горения – менее 60 °С.

Использовали критерий адекватности математических моделей с повторными наблюдениями в каждой точке полного факторного эксперимента (ПФЭ) [6]:

$$\frac{(N-n)(m \cdot \bar{Y}'\bar{Y} - N \cdot \|\hat{\theta}\|^2)}{(n-p)(Y'Y - m\bar{Y}'\bar{Y})} \leq F_{\alpha; n-p, N-n}, \quad (1)$$

где n – число различных точек в ПФЭ; m – число повторных наблюдений в каждой точке ПФЭ; p – число неизвестных параметров модели; \bar{Y} – вектор средних наблюдаемых значений в каждой точке спектра ПФЭ; $F_{\alpha; n-p, N-n}$ – квантиль уровня значимости α распределения Фишера с $n-p$, $N-n$ степенями свободы. При выполнении неравенства (1) модель признается адекватной полученным наблюдениям на уровне значимости α .

Значимость коэффициентов в математических моделях определяли с использованием критерия Стьюдента [6]. Коэффициент θ_j значим, если

$$\frac{|\hat{\theta}_j|}{s\sqrt{c_{jj}}} > t_{\alpha, N-p}, \quad (2)$$

где $t_{\alpha, N-p}$ – квантиль уровня α распределения Стьюдента с $N-p$ степенями свободы; c_{jj} – j -й диагональный элемент обратной матрицы $(X'X)^{-1}$; s^2 – несмещенная оценка дисперсии равноточных наблюдений. Для ПФЭ $c_{jj} = \frac{1}{N}$, значение $s\sqrt{c_{jj}}$ рассчитывается по соответствующей статистической функции из электронных таблиц *Excel*, $t_{\alpha, N-p}$ – квантиль уровня α распределения Стьюдента с $N-p$ степенями свободы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация рецептуры и огнезащитно-огнетушащих свойств ОТС для древесины и торфа. В качестве объекта исследования, обладающего комплексным огнепреграждающим действием (тушение древесины, торфа и огнезащита древесины), выбрана синтетическая дисперсия аммонийсодержащих фосфатов двух- и трехвалентных металлов, где в качестве одного из исходных реагентов использован природный металлосиликат (бентонит) [11]. Предварительно установлено, что в этом случае при температурах, реализующихся в предпламенной зоне конденсированной фазы (200–500 °С), наблюдается об-

разование вспененных структур, препятствующих дальнейшему пиролизу ТГМ и поступлению летучих горючих продуктов в газовую фазу. Кроме того, ранее экспериментально установлено, что огнезащитная эффективность азот-, фосфорсодержащих замедлителей горения в природных и синтетических полимерах коррелирует с количественным поступлением летучих соединений азота в газовую фазу [1–3]. Поэтому в качестве основных компонентов, способных существенно повлиять на огнепреграждающие свойства ОТС для древесины и торфа, выбраны такие варьируемые факторы, как содержание в рецептуре ОТС фосфора (фактор x_1), бентонита (фактор x_2) и азота (фактор x_3). Численные значения этих компонентов (в г/100 г) для наилучшего по эффективности ОТС, полученные из эксперимента, следующие: $x_1^{(0)} = 6,09$, $x_2^{(0)} = 2,8$, $x_3^{(0)} = 6,09$.

Функциями отклика, характеризующими эффективность применения ОТС для прекращения горения торфа и древесины, выбраны огнетушащая эффективность по отношению к торфу ($y_{\text{торф}}$) и огнезащитная по отношению к древесине ($y_{\text{древ}}$). В ходе проведения огневых испытаний получены усредненные данные по огнетушащим и огнезащитным свойствам ОТС: $\bar{y}_{\text{торф}}^{(0)} = 1,825\%$ и $\bar{y}_{\text{древ}}^{(0)} = 4,22\%$.

Поскольку торф и древесина представляют собой твердые горючие материалы различной природы и экспериментальными методами оказывается довольно сложно найти сочетание значений влияющих факторов, при котором одновременно достигаются экстремумы обеих интересующих функций отклика, то для улучшения огнезащитно-огнетушащих свойств ОТС одновременно по отношению к торфу и древесине был использован следующий подход. Изначально была построена адекватная математическая модель, описывающая влияние выбранных факторов на огнетушащую эффективность ОТС по отношению к торфу, затем эту функцию отклика минимизировали по методу Бокса–Уилсона [6, 7] с одновременным условием увеличения огнезащитной эффективности ОТС по отношению к древесине.

Для выявления влияния химического состава ОТС на огнетушащую эффективность по отношению к торфу исследуемый ОТС был выбран в качестве центра плана полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2^3 . В качестве феноменологической модели огнетушащей эффективности ОТС по отношению к торфу была выбрана регрессионная модель с коэффициентами парного взаимодействия:

$$E\{y\} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3, \quad (3)$$

где $E\{y\}$ – среднее ожидаемое значение огнетушащей эффективности y .

В кодированных переменных X_i с учетом интервала варьирования, равного 10 % от $x_i^{(0)}$, уравнение регрессии (3) принимает вид:

$$E\{y\} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3. \quad (4)$$

Для получения оценок неизвестных параметров модели (4), в соответствии с ПФЭ, в восьми вершинах куба кодированных переменных $X^{(1)} = (-1, -1, -1)$, $X^{(2)} = (-1, -1, 1)$, $X^{(3)} = (-1, 1, -1)$, $X^{(4)} = (-1, 1, 1)$, $X^{(5)} = (1, -1, -1)$, $X^{(6)} = (1, -1, 1)$, $X^{(7)} = (1, 1, -1)$, $X^{(8)} = (1, 1, 1)$ были проведены по два наблюдения, результаты которых представлены в табл. 1.

В матричном виде модель наблюдений (4) можно записать как

$$E\{Y\} = X \cdot \theta, \quad (5)$$

где Y – вектор наблюдений размерности 16; X – матрица планирования эксперимента размерности 16×7 ; θ – вектор неизвестных параметров размерности 7. Так как эксперименты проводились в соответствии с ПФЭ, то в этом случае матрица планирования эксперимента X – это матрица со взаимно ортогональными столбцами. В этом случае не возникает эффекта мультиколлинеарности факторов и наилучшая линейная несмещенная оценка [6] равна

$$\hat{\theta} = X' \cdot Y \cdot N^{-1}, \quad (6)$$

где X' – транспонированная матрица X ; N – общее число экспериментов.

С помощью статистических функций электронных таблиц *Excel* получены оценки параметров модели (4):

$$E\{y\} = 2,3838 - 0,3288X_1 - 0,663X_2 - 0,501X_3 - 0,033X_1X_2 + 0,1388X_1X_3 - 0,118X_2X_3. \quad (7)$$

При определении адекватности полученной модели наблюдений (7) после проверки значимости ее коэффициентов установлено, что модель адекватна на уровне значимости $\alpha = 0,05$, а коэффициенты при X_{12} , X_{13} , X_{23} не значимы на уровне 0,05. Если их не учитывать, то модель (7) очень упростится и будет плохо описывать реальный феноменологический эффект огнетушащей эффективности из-за малого количества экспериментов ($N = 16$), не позволяющего значимо оценить все семь коэффициентов модели (7). В связи с этим для получения большего количества информации при оценке неизвестных параметров в каждой точке спектра ПФЭ дополнительно было проведено еще по одному эксперименту и получены данные для y_{13} , y_{83} (табл. 1).

После проведения переоценки коэффициентов модели (7), определения адекватности новой модели на уровне значимости $\alpha = 0,05$ и удаления незначимого коэффициента при X_{12} получена следующая адекватная со всеми значимыми коэффициентами модель наблюдений:

$$E\{y\} = 2,3763 - 0,3463X_1 - 0,6521X_2 - 0,4971X_3 + 0,1654X_1X_3 - 0,1388X_2X_3. \quad (8)$$

При переходе к натуральным переменным модель (8) выглядит следующим образом:

$$E\{y\} = 19,95178 - 3,27493x_1 - 4,60345x_2 - 7,31x_3 + 0,4455x_1x_3 - 0,81235x_2x_3. \quad (9)$$

Таблица 1

**План полного факторного эксперимента 2^3 и результаты проведения опытов
по оптимизации рецептуры ОТС для древесины и торфа**

№ экс- пери- мента	Факторы в натуральном масштабе			Факторы в кодирован- ных переменных			Функция отклика, $y_{\text{торф}}$, %	
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3		
1	5,48	2,52	5,48	-1	-1	-1	$y_{11} = 3,62$ $y_{12} = 3,98$	$y_{13} = 3,80$
2	5,48	2,52	6,7	-1	-1	1	$y_{21} = 2,71$ $y_{22} = 3,06$	$y_{23} = 2,89$
3	5,48	3,08	5,48	-1	1	-1	$y_{31} = 2,68$ $y_{32} = 3,13$	$y_{33} = 3,10$
4	5,48	3,08	6,70	-1	1	1	$y_{41} = 1,35$ $y_{42} = 1,17$	$y_{43} = 1,18$
5	6,70	2,52	5,48	1	-1	-1	$y_{51} = 3,51$ $y_{52} = 2,61$	$y_{53} = 2,80$
6	6,70	2,52	6,70	1	-1	1	$y_{61} = 2,51$ $y_{62} = 2,37$	$y_{63} = 2,48$
7	6,70	3,08	5,48	1	1	-1	$y_{71} = 1,64$ $y_{72} = 1,91$	$y_{73} = 1,70$
8	6,70	3,08	6,70	1	1	1	$y_{81} = 1,06$ $y_{82} = 0,83$	$y_{83} = 0,94$

Модель (9) описывает феноменологический эффект изменения среднего ожидаемого значения огнетушащей эффективности ОТС по отношению к торфу при изменении рецептуры первоначального огнезащитно-огнетушащего состава в окрестности точки со значениями $x_1^{(0)} = 6,09$, $x_2^{(0)} = 2,8$, $x_3^{(0)} = 6,09$. Модели (8) или (9) использовали для увеличения огнезащитной и огнетушащей эффективности первоначальной рецептуры ОТС как по отношению к торфу, так и по отношению к древесине по методу градиентного спуска Бокса–Уилсона [6]. Согласно условию огнезащитно-огнетушащая эффективность ОТС тем выше, чем меньше $E\{y\}$. Для получения рецептуры нового ОТС, более эффективного одновременно по отношению к обоим исследуемым горючим материалам, приняли, что антиградиент функции (8) в центре ПФЭ — это вектор $g = (0,3463; 0,6521; 0,4971)$ размерности три, и осуществили переход из центра плана в новую точку ($X^{(i)} = \alpha_i \cdot g$ при $i = 1, 2, 3, \dots$, где $\alpha_i > 0$ — параметр шага движения) по направлению вектора g . В выбранном направлении g осуществляли последовательное движение с шагами $\alpha_1 = 0,2$, затем $\alpha_2 = 0,4$ с переходом сначала в точку с координатами: $X_1^{(1)} = 0,0693$; $X_2^{(1)} = 0,1304$; $X_3^{(1)} = 0,0994$ (в натуральных переменных $x_1^{(1)} = 6,13$; $x_2^{(1)} = 2,84$; $x_3^{(1)} = 6,15$),

потом с координатами $X_1^{(2)} = 0,1385$; $X_2^{(2)} = 0,2608$; $X_3^{(2)} = 0,1988$ (в натуральных переменных $x_1^{(2)} = 6,17$; $x_2^{(2)} = 2,87$; $x_3^{(2)} = 6,21$). Для каждой из двух новых рецептур ОТС, соответствующих координатам в натуральных переменных, было проведено по пять экспериментов для определения огнезащитной и огнетушащей эффективности по отношению к торфу и древесине и получены результаты экспериментов, а также средние значения векторов $y_{\text{торф}}$ и $y_{\text{древ}}$, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Значения векторов наблюдений (огнезащитной и огнетушащей эффективности ОТС) при переходах из центра плана ПФЭ по направлению вектора g с шагом α

α	Факторы в натуральных переменных			Значения векторов наблюдений	
	x_1	x_2	x_3	$y_{\text{торф}}, \%$	$y_{\text{древ}}, \%$
0,2	6,13	2,84	6,15	$y_{\text{торф}}^{(1)} = (0,78; 1,55; 0,78; 1,15; 0,85); \bar{y}_{\text{торф}}^{(1)} = 1,02$	$y_{\text{древ}}^{(1)} = (3,09; 3,85; 3,75; 2,50; 5,84); \bar{y}_{\text{древ}}^{(1)} = 3,81$
0,4	6,17	2,87	6,21	$y_{\text{торф}}^{(2)} = (0,40; 0,41; 0,01; 0,31; 0,04); \bar{y}_{\text{торф}}^{(2)} = 0,23$	$y_{\text{древ}}^{(2)} = (2,55; 2,52; 2,25; 3,07; 3,87); \bar{y}_{\text{древ}}^{(2)} = 2,85$
0,6	6,22	2,91	6,27	$y_{\text{торф}}^{(3)} = (3,37; 1,53; 2,89; 2,22; 1,83); \bar{y}_{\text{торф}}^{(3)} = 2,37$	$y_{\text{древ}}^{(3)} = (5,41; 5,92; 4,61; 4,27; 4,67); \bar{y}_{\text{древ}}^{(3)} = 4,97$

При этом каждый раз при переходе к новой рецептуре наблюдалось одновременное улучшение огнезащитно-огнетушащих свойств ОТС как по отношению к торфу, так и по отношению к древесине. Поскольку дальнейшее движение в выбранном направлении g при $\alpha_3 = 0,6$ привело к составу ОТС, огневые испытания которого показали более низкие результаты огнетушащей и огнезащитной эффективностей по отношению к исследуемым материалам (см. табл. 2), то за улучшенную была принята предыдущая рецептура ОТС с параметрами $x_1^{(2)} = 6,17$; $x_2^{(2)} = 2,87$; $x_3^{(2)} = 6,21$.

Применение методики математического планирования эксперимента позволило оптимизировать рецептуру ОТС и увеличить его огнезащитную и огнетушащую эффективность одновременно по отношению к торфу и древесине по сравнению с первоначальной рецептурой. Основываясь на адекватной модели (9), можно сделать выводы о влиянии выбранных факторов x_1 , x_2 и x_3 на огнезащитную и огнетушащую эффективность по отношению к торфу и древесине. Коэффициенты, стоящие при этих факторах, определяют скорость из-

менения огнезащитно-огнетушащей эффективности ОТС. Абсолютные значения коэффициентов регрессии (9) указывают, что в наибольшей степени на огнезащитно-огнетушащую эффективность ОТС оказывает содержание в рецептуре азота (x_3). Преимущественное влияние азота на огнезащитно-огнетушащие свойства ОТС подтверждается также тем, что в полученной модели азот дополнительно входит в парные взаимодействия с фосфором (x_1) и бентонитом (x_2). Этот факт подтверждает полученные нами ранее [12] экспериментальные данные о том, что аммонийсодержащие металлофосфатные антипиреновые системы проявляют комплексный механизм огнегасящего действия, замедляя реакции термоллиза материала в конденсированной фазе и одновременно ингибируя процессы горения в газовой фазе. При этом доминирующая роль в огнезамедлительном действии ОТС в основном принадлежит летучим азотсодержащим продуктам их термоллиза.

Оптимизация рецептуры вспенивающейся огнезащитной краски по металлу. Методика, которая была успешно использована для подбора состава ОТС с улучшенными свойствами по отношению к торфу и древесине, была применена к выбору состава огнезащитной краски для металла.

Огнезащитное действие термовспучивающихся красок, состоящих, как правило, из таких компонентов, как пленкообразователь (связующее), антипирен, источник углерода (карбонизирующий агент), пенообразователь, негорючий наполнитель (например, оксид металла), основано на образовании при нагревании вспененно-пористого теплоизолирующего покрытия [13]. При подборе рецептуры огнезащитной краски были проведены пробные эксперименты по выбору наилучшего состава, в ходе которых остановились на рецептуре со следующими компонентами (в г на 100 г краски): $x_1^{(0)} = 10$ г пентаэритрита, $x_2^{(0)} = 30$ г полифосфата меламина, $x_3^{(0)} = 30$ г связующего, $x_4^{(0)} = 10$ г оксида титана. Эти компоненты были выбраны как определяющие факторы, влияющие на огнезащитные свойства краски по металлу. Эксперименты состояли в определении времени (в минутах), в течение которого на оборотной стороне металлической пластины температура достигает значения 500 °С. Для рецептуры выбранной краски эти значения составили пятимерный вектор $y_{кр} = (29; 31; 30; 30; 30)$, среднее значение которого — $\bar{y}_{кр} = 30$.

Для построения математической модели, описывающей процесс защиты металла от огня, изначально построена регрессионная модель, содержащая как линейные факторы, так и их парные взаимодействия:

$$E\{y\} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \\ + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4. \quad (10)$$

Для получения наилучших линейных несмещенных оценок неизвестных параметров модели наблюдений (10) использован ПФЭ с повторными, двукратными наблюдениями в каждой точке спектра ПФЭ. В качестве центра плана выбрана точка четырехмерного пространства $x_1^{(0)} = 10$, $x_2^{(0)} = 30$, $x_3^{(0)} = 30$,

$x_4^{(0)} = 10$. Интервал варьирования по каждой компоненте выбран равным 5 % от значения соответствующей компоненты центра плана ПФЭ, а именно: $\Delta x_1 = 0,5$; $\Delta x_2 = 1,5$; $\Delta x_3 = 1,5$; $\Delta x_4 = 0,5$.

В кодированных переменных модель (10) принимает вид:

$$E\{y\} = \theta_0 + \theta_1 X_1 + \theta_2 X_2 + \theta_3 X_3 + \theta_4 X_4 + \theta_{12} X_1 X_2 + \theta_{13} X_1 X_3 + \theta_{14} X_1 X_4 + \theta_{23} X_2 X_3 + \theta_{24} X_2 X_4 + \theta_{34} X_3 X_4. \quad (11)$$

Для получения наилучших линейных несмещенных оценок неизвестных параметров модели наблюдений (11) в шестнадцати вершинах гиперкуба кодированных переменных было проведено по два повторных эксперимента с составами огнезащитной краски. В табл. 3 представлены план проведения ПФЭ и результаты экспериментов.

Таблица 3

План полного факторного эксперимента 2^4 и результаты опытов по оптимизации рецептуры огнезащитной краски по металлу

№ эксп.	Факторы в натуральном масштабе				Факторы в кодированных переменных				Функция отклика, $y_{кр}$, мин	
	x_1	x_2	x_3	x_4	X_1	X_2	X_3	X_4	$y_{кр11}$	$y_{кр12}$
1	9,5	28,5	28,5	9,5	-1	-1	-1	-1	24	22
2	9,5	28,5	31,5	9,5	-1	-1	1	-1	27	27
3	9,5	31,5	28,5	9,5	-1	1	-1	-1	31	30
4	9,5	31,5	31,5	9,5	-1	1	1	-1	29	28
5	10,5	28,5	28,5	9,5	1	-1	-1	-1	25	22
6	10,5	28,5	31,5	9,5	1	-1	1	-1	26	25
7	10,5	31,5	28,5	9,5	1	1	-1	-1	26	26
8	10,5	31,5	31,5	9,5	1	1	1	-1	22	25
9	9,5	28,5	28,5	10,5	-1	-1	-1	1	24	24
10	9,5	28,5	31,5	10,5	-1	-1	1	1	25	26
11	9,5	31,5	28,5	10,5	-1	1	-1	1	32	32
12	9,5	31,5	31,5	10,5	-1	1	1	1	26	25
13	10,5	28,5	28,5	10,5	1	-1	-1	1	23	22
14	10,5	28,5	31,5	10,5	1	-1	1	1	22	21
15	10,5	31,5	28,5	10,5	1	1	-1	-1	25	23
16	10,5	31,5	31,5	10,5	1	1	1	1	27	26

С использованием статистических функций электронных таблиц *Excel* и данных табл. 3 получены оценки параметров модели (11):

$$E\{y\} = 25,56 - 1,4375X_1 + 1,5X_2 - 0,125X_3 - 0,6875X_4 - 0,625X_1X_2 - 0,25X_1X_3 - \\ - 0,125X_1X_4 - 0,9375X_2X_3 + 0,3125X_2X_4 - 0,3125X_3X_4. \quad (12)$$

После оценки адекватности модели (12) установлено, что на уровне значимости $\alpha = 0,05$ она неадекватна, следовательно, модель огнезащитного действия краски для металла должна быть сложнее. Поэтому при построении новой, более сложной модели наблюдений учитывали эффекты взаимодействия факторов тройного и четвертного порядка (13):

$$E\{y\} = \theta_0 + \theta_1X_1 + \theta_2X_2 + \theta_3X_3 + \theta_4X_4 + \theta_{12}X_1X_2 + \theta_{13}X_1X_3 + \theta_{14}X_1X_4 + \\ + \theta_{23}X_2X_3 + \theta_{24}X_2X_4 + \theta_{34}X_3X_4 + \theta_{123}X_1X_2X_3 + \theta_{124}X_1X_2X_4 + \theta_{134}X_1X_3X_4 + \\ + \theta_{234}X_2X_3X_4 + \theta_{1234}X_1X_2X_3X_4. \quad (13)$$

Используя электронные таблицы *Excel*, получаем наилучшие линейные несмешенные оценки параметров модели (13):

$$\hat{\theta}_0 = 25,5625, \hat{\theta}_1 = -1,4375, \hat{\theta}_2 = 1,5000, \hat{\theta}_3 = -0,1250, \\ \hat{\theta}_4 = -0,3750, \hat{\theta}_{12} = -0,6250, \hat{\theta}_{13} = -0,2500, \hat{\theta}_{14} = -0,1250, \hat{\theta}_{23} = -0,9375, \\ \hat{\theta}_{24} = -0,3125, \hat{\theta}_{34} = -0,3125, \hat{\theta}_{123} = 0,8125, \hat{\theta}_{124} = 0,4375, \hat{\theta}_{134} = 0,5625, \\ \hat{\theta}_{234} = 0,3750, \hat{\theta}_{1234} = 0,6250.$$

После отсеивания незначимых коэффициентов ($\hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4, \hat{\theta}_{13}, \hat{\theta}_{14}, \hat{\theta}_{24}, \hat{\theta}_{34}, \hat{\theta}_{234}$) на уровне значимости $\alpha = 0,05$ для модели (13) построена новая модель наблюдений:

$$E\{y\} = 25,5625 - 1,4375X_1 + 1,5X_2 - 0,625X_1X_2 - 0,9375X_2X_3 + \\ + 0,8125X_1X_2X_3 + 0,4375X_1X_2X_4 + 0,5625X_1X_3X_4 + 0,625X_1X_2X_3X_4. \quad (14)$$

Установлено, что модель (14) адекватна результатам экспериментов и все коэффициенты, кроме коэффициента при факторе $X_1X_2X_4$, значимы на уровне значимости 0,05. Однако после исключения коэффициента при факторе $X_1X_2X_4$ модель (14) оказывается неадекватной на уровне значимости $\alpha = 0,05$. Поэтому приняли, что ее нельзя упростить и, следовательно, именно модель (14) адекватно соответствует полученным результатам наблюдений. В натуральных переменных модель (14) принимает вид:

$$E\{y\} = 84899,3 - 8527,87x_1 - 2978,17x_2 - 2954,17x_3 - 9200x_4 - \\ - 299,167x_1x_2 + 296,667x_1x_3 + 920x_1x_4 + 103,472x_2x_3 + \\ + 321,667x_2x_4 + 318,333x_3x_4 - 10,3889x_1x_2x_3 - 32,1667x_1x_2x_3 - \\ - 11,1111x_2x_3x_4 + 1,1111x_1x_2x_3x_4. \quad (15)$$

Далее полученную модель наблюдений (14) использовали для максимизации математического ожидания $y_{кр}$ по методу Бокса–Уилсона. Градиент функции (14) в центре плана ПФЭ при $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = 0$ представляет собой

вектор размерности четыре: $g = (-1,4375; 1,5; 0; 0)$. Движение из центра плана ПФЭ по направлению этого градиента с шагом $\alpha = 0,2$ приводит в точку с координатами $X_1 = -0,2875$, $X_2 = 0,3$, $X_3 = 0$, $X_4 = 0$ (в натуральных переменных $x_1 = 9,86$, $x_2 = 30,45$, $x_3 = 30$, $x_4 = 10$). Эксперименты с новой рецептурой огнезащитной краски показали, что ее огнезащитная эффективность увеличивается, однако нарушаются требования, предъявляемые к атмосферной устойчивости краски. Следовательно, начальная рецептура краски (10 г пентаэритрита, 30 г полифосфата меламина, 30 г связующего с растворителем и 10 г оксида титана) является, в определенном смысле, наилучшей, так как обладает хорошей огнезащитной эффективностью и одновременно атмосферной устойчивостью.

Полученная зависимость (15) позволяет количественно оценить влияние изменения рецептуры краски на ее огнезащитные свойства. Так, по абсолютной величине коэффициентов модели (15) видно, что на огнезащитные свойства краски по металлу при изменении содержания только одного компонента в ее рецептуре оказывают влияние все выбранные факторы, хотя по степени влияния факторы x_1 и x_4 (пентаэритрит и оксид титана) превосходят остальные компоненты. Коэффициенты полученной модели, характеризующие парные и тройные взаимодействия факторов, свидетельствуют о том, что в этом случае максимальное влияние на изменение огнезамедлительного действия огнезащитной краски оказывает одновременное варьирование содержания в ее рецептуре карбонизирующего агента (пентаэритрита) и наполнителя (TiO_2) или наполнителя и азотфосфорсодержащего антипирена (TiO_2 и полифосфата меламина).

Оптимизация рецептуры антипиреновой композиции для получения трудногорючего пенополиуретана. Апробированная методика построения математических моделей процессов огнезащиты торфа, древесины и огнезащитной краски по металлу была использована для разработки антипиреновой композиции для получения трудногорючего вспенивающегося полиуретана (ППУ). Такой материал может быть использован для ограничения распространения пожара по кабельным шахтам гражданских зданий. Задача состояла в том, чтобы разработать антипиреновую композицию, позволяющую получить материал с наименьшим процентом потери массы образца и наименьшим приращением температуры газообразных продуктов горения.

Проведенные ранее исследования [14, 15] по разработке систем замедлителей горения для получения трудногорючего композиционного материала на основе пенополиуретана марки «Изолан-125» показали, что определяющие факторы, оказывающие влияние на огнестойкость получаемого материала, — это содержание азот-, фосфор-, хлор- и металлсодержащих соединений в рецептуре антипирена. Требуемые показатели по огнестойкости ППУ позволяют обеспечить композиция замедлителей горения, основными варьируемыми составляющими которой являются трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), аммонийсодержащий металлофосфат (АМФ), гидроксид двухвалентного металла ($\text{Me}(\text{OH})_2$), содержание которых в процентах обозначено, как x_1 , x_2 , x_3 соответственно.

В ходе проводимых экспериментов по горючести ППУ определяли две характеристики огнестойкости исследуемого материала: потерю массы ($y_{ппу1}$), выражаемую в процентах, и приращение температуры (в °C) газообразных продуктов горения ($y_{ппу2}$). На основании данных огневых испытаний был отобран наилучший состав антипиреновой композиции: $x_1^{(0)} = 3\%$, $x_2^{(0)} = 7\%$, $x_3^{(0)} = 5\%$. Для смеси с этим соотношением компонентов было проведено шесть экспериментов, в ходе которых получены данные по потере массы и приращению температуры газообразных продуктов горения, а также их средние значения (51,23 % и 37,33 °C соответственно).

Значения $x_1^{(0)} = 3\%$, $x_2^{(0)} = 7\%$, $x_3^{(0)} = 5\%$ выбраны в качестве центра плана полного факторного эксперимента. В качестве феноменологической модели изменения наблюдаемых переменных $y_{ппу1}$ и $y_{ппу2}$ выбрана регрессионная зависимость с коэффициентами парного взаимодействия. Интервалы варьирования для каждой из переменных выбраны равными 10 % от $x_i^{(0)}$. В нашем случае $\Delta x_1 = 0,3\%$, $\Delta x_2 = 0,7\%$, $\Delta x_3 = 0,5\%$. В восьми вершинах куба кодированных переменных было проведено по шесть экспериментов, результаты которых представлены в табл. 4.

Для потери массы результаты наблюдений представляют собой вектор Y размерности 48:

$$Y' = (25, 37, 37, 52, 61, 46, 52, 54, 35, 35, 36, 64, 45, 58, 59, 52, 52, 43, 50, 46, 54, 46, 61, 63, 50, 46, 38, 54, 17, 52, 28, 15, 17, 9, 15, 23, 23, 22, 26, 13, 17, 17, 12, 29, 12, 43, 13, 17). \quad (16)$$

Таблица 4

План полного факторного эксперимента 2^3 и результаты проведения опытов по оптимизации рецептуры антипиреновой композиции для ППУ

№ эксперимента	Факторы в кодированных переменных			Функция отклика, $y_{ппу}$	
	X_1	X_2	X_3	$y_{ппу1}, \%$	$y_{ппу2}, ^\circ\text{C}$
1	-1	-1	-1	46; 61; 52; 37; 37; 25	45; 31; 48; 18; 44; 23
2	-1	-1	1	64; 36; 35; 35; 54; 52	46; 49; 50; 59; 54; 36
3	-1	1	-1	43; 52; 52; 59; 58; 45	65; 20; 43; 36; 37; 50
4	-1	1	1	63; 61; 46; 54; 46; 50	25; 47; 29; 26; 52; 56
5	1	-1	-1	52; 17; 54; 38; 46; 50	41; 49; 50; 28; 31; 41
6	1	-1	1	23; 15; 9; 17; 15; 28	16; 35; 13; 27; 13; 21
7	1	1	-1	17; 17; 13; 26; 22; 23	24; 15; 19; 10; 17; 16
8	1	1	1	17; 13; 43; 12; 29; 12	21; 53; 16; 34; 33; 32

Для экспериментов относительно увеличения температуры вектор Y будет другим:

$$Y' = (23, 44, 18, 48, 31, 45, 36, 54, 59, 50, 49, 46, 50, 37, 36, 43, 20, 65, \\ 56, 52, 26, 29, 47, 25, 41, 31, 28, 50, 49, 41, 21, 13, 27, 13, 35, \\ 16, 16, 17, 10, 19, 15, 24, 32, 33, 34, 16, 53, 21). \quad (17)$$

С использованием данных (16) и электронных таблиц *Excel* построена математическая модель для потери массы, которая после исключения незначимых коэффициентов на уровне значимости 0,05 выглядит следующим образом:

$$E\{y\} = 36,89583 - 11,5625X_1 - 4,47917X_1X_2 - 3,5625X_1X_3 + 3,145833X_1X_3. \quad (18)$$

Проверка по критериям Фишера и Стьюдента позволила установить адекватность модели (18) и значимость всех ее коэффициентов. В натуральных переменных модель наблюдений (18) имеет вид:

$$E\{y\} = -337,063 + 229,514x_1 + 19,0477x_2 + 8,33334x_3 - \\ - 21,3294x_1x_2 - 23,75x_1x_3 + 8,98809x_2x_3. \quad (19)$$

Аналогично построена математическая модель (20) для приращения температуры:

$$E\{y\} = 34,25 - 6,95833X_1 + 1,91667X_2 - 1,20833X_1X_2 - \\ - 2X_1X_3 + 2,125X_2X_3 + 6,333X_1X_2X_3 \quad (20)$$

и установлена ее адекватность результатам наблюдений на уровне значимости 0,05. В натуральных переменных модель (20) трансформируется к виду (21):

$$E\{y\} = -6318,33 + 2194,75x_1 + 888,881x_2 + 1264,1x_3 - 307,325x_1x_2 - \\ - 435,533x_1x_3 - 174,871x_2x_3 + 60,3144x_2x_3. \quad (21)$$

Для увеличения эффективности первоначальной антипиреновой композиции для ППУ (снижения потери массы и приращения температуры) использовали модель (19) и метод Бокса–Уилсона. Антиградиентом функции отклика (19) в центре ПФЭ становится вектор $g = (11,5625; 0; 0)$ размерности три, в направлении которого из центра плана ПФЭ осуществлен переход с шагом $\alpha = 0,2$ в новую точку: $X_1^{(1)} = 2,3125$, $X_2^{(1)} = X_3^{(1)} = 0$ (в натуральных переменных $x_1^{(1)} = 3,7\%$, $x_2^{(1)} = 7\%$, $x_3^{(1)} = 5\%$). Средние значения данных по огнезащитной эффективности для шести наблюдений для новой антипиреновой смеси оказались несколько лучше по сравнению с исходной композицией и составили: по потере массы — 51,18 %, по приращению температуры газообразных продуктов горения — 37,22 °С. Так как это улучшение оказалось незначительным, то было сделано предположение, что исходная антипиреновая смесь дает значения $y_{\text{ппу}}$ близкие к некоторому локальному минимуму.

Для выявления возможности дальнейшего улучшения огнезащитной эффективности антипиреновой смеси при варьировании содержания ее компонентов осуществлен следующий переход из точки $x_1^{(1)}$, $x_2^{(1)}$, $x_3^{(1)}$ в

направлении прежнего вектора g с шагом $\alpha = 0,302$ в точку со значениями переменных, определяющих новую антипиреновую рецептуру для ППУ: $x_1^{(2)} = 4,05$, $x_2^{(2)} = x_2^{(0)} = 7\%$, $x_3^{(2)} = x_3^{(0)} = 5\%$. Во время огневых испытаний образца ППУ, огнезащищенного данной антипиреновой смесью, получены результаты, средние значения которых для потери массы (59,75 %) и приращения температуры (47,18 °С) свидетельствуют о снижении огнезащитной эффективности по сравнению с предыдущей рецептурой. Исходя из вышесказанного предыдущая рецептура антипиреновой смеси с сочетанием факторов $x_1^{(1)} = 3,7\%$, $x_2^{(1)} = 7\%$, $x_3^{(1)} = 5\%$ была принята за улучшенную.

Следовательно, на основе построенных адекватных математических моделей (19) и (21) для потери массы вспенивающегося полиуретана и приращения температуры газообразных продуктов горения стало возможным увеличить огнестойкость ППУ при изменении первоначальной рецептуры антипиреновой смеси. Полученные модели наблюдений позволяют также количественно оценить средние ожидаемые характеристики процесса горения ППУ в зависимости от состава антипиреновой композиции. Так, абсолютные значения коэффициентов моделей (19) и (21) указывают, что наибольшее влияние на огнестойкость ППУ оказывает изменение содержания в антипиреновой смеси хлорфосфорсодержащего компонента (ТХЭФ). Анализ полученных уравнений регрессий показал также, что огнестойкость ППУ может возрастать при одновременном варьировании содержания в антипиреновой смеси хлорфосфор- и азотсодержащих реагентов и/или гидроксида двухвалентного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода математического планирования эксперимента для нахождения факторов, оказывающих определяющее влияние на огнезащитно-огнетушащую эффективность синтетических азот-, фосфорсодержащих замедлителей горения по отношению к древесине, торфу, жесткому напыляемому ППУ, а также на огнезащитные свойства вспениваемых красок, позволило подтвердить и детализировать механизм их действия. Установлено, что в случае применения для прекращения горения природных горючих материалов доминирующим процессом является ингибирование радикальных процессов в газовой фазе летучими азотсодержащими продуктами. В случае исследуемой антипиреновой композиции для пенополиуретана характерен паритетный механизм огнезамедлительного действия, заключающийся в образовании вспененных фосфорсодержащих теплоизолирующих структур в конденсированной фазе и одновременном снижении температуры в пламенной зоне летучими галоген- и азотсодержащими продуктами.

При обработке полученных данных по схеме полного факторного эксперимента для огнезащитных красок по металлу определены наиболее значимые компоненты (карбонизирующий агент, антипирен), вносящие определяющий вклад в огнезащитные свойства вспенивающихся красок.

Показано, что синергизм азот-, фосфорсодержащих замедлителей горения обусловлен их комплексным действием: фосфор преимущественно участвует в образовании теплоизолирующих органоминеральных структур в конденсированной фазе, а азот является ингибитором реакций в газовой фазе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Богданова В. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Минск, 2003. Вып. 2. С. 344–375.
2. Богданова В. В., Кобец О. И. // Вестн. БГУ. Сер. Химия. Биология. География. 2009. Вып. 1. С. 34–39.
3. Богданова В. В., Кобец О. И. // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 125–133.
4. Богданова В. В., Кобец О. И. // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 21–27.
5. Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971.
6. Асатурян В. И. Теория планирования эксперимента : учеб. пособие. М. : Высш. шк., 1983.
7. Саутин С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л. : Химия, 1975.
8. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М. : Высш. шк., 1978.
9. Богданова В. В., Усеня В. В., Кобец О. И., Тищенко В. Г. // Проблемы лесоведения и лесоводства : сб. науч. тр. ИЛ НАН Беларуси. Гомель, 1998. Вып. 49. С. 108–114.
10. Методика экспериментального определения теплоизолирующей эффективности покрытий, предназначенных для повышения пределов огнестойкости стальных строительных конструкций: МВИ 402-96; введена 04.02.1996 / НИИ ПБ ПЧС МЧС Респ. Беларусь. Минск, 1996.
11. Богданова В. В., Кобец О. И., Людко А. А. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : сб. науч. тр. Минск, 2011. С. 272–284.
12. Богданова В. В., Кобец О. И., Людко А. А. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация : материалы V Междунар. науч.-практ. конф. : в 3 т. Минск, 2011. Т. 1. С. 148–151.
13. Крашенинникова М. В. // Пожаровзрывобезопасность. 2008. № 2. С. 36–39.
14. Богданова В. В., Тихонов М. М., Бурая О. Н. // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы междунар. науч.-практ. конф. : в 2 ч. Могилев, 2011. Ч. 2. С. 87–88.
15. Богданова В. В., Тихонов М. М. // Вес. НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэх. навук. 2013. № 1. С. 24–28.

Поступила в редакцию 25.10.2013.