

УДК 614.84

ekaterinagolovina@yandex.ru

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
И ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО ГОРЕНИЯ**

**THE EXPERIMENTAL DEPENDENCE OF THERMOANALYTICAL  
CHARACTERISTICS OBTAINED BY THERMAL ANALYSIS AND  
FIRE-RESISTANCE RATING FOR TEMPERATURE CONDITIONS  
OF HYDROCARBON COMBUSTION**

*Головина Е.В.,**Беззапонная О.В., кандидат технических наук, доцент,**Акулов А.Ю., кандидат технических наук, доцент,**Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург**Golovina E.V., Bezzaponnaya O.V., Akulov A.U.,**The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry  
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

В статье обосновываются экспериментальные зависимости термоаналитических характеристик огнезащитных составов (далее – ОЗС) интумесцентного типа, полученных методом термического анализа, и огнезащитной эффективности для углеводородного температурного режима. С помощью математических методов обосновываются статистически значимые термоаналитические параметры, характеризующиеся тесной корреляционной связью с временным параметром огнезащитной эффективности изучаемых огнезащитных составов. Для определения количественной связи между огнезащитной эффективностью ОЗС интумесцентного типа в условиях углеводородного температурного режима и термоаналитическими характеристиками данных составов, была построена множественная линейная регрессионная модель.

*Ключевые слова:* огнезащитный состав интумесцентного типа, термический анализ, огнезащитная эффективность, корреляционно-регрессионный анализ, углеводородный температурный режим.

The article substantiates the experimental dependences of the thermoanalytic characteristics of flame retardants of intumescent type, obtained by thermal analysis, and fire retardant efficiency for hydrocarbon temperature regime. With the help of mathematical methods, statistically significant thermoanalytic parameters characterized by a close correlation with the time parameter of the flame retardant efficiency of the studied flame retardants are justified. A multiple linear regression model was constructed to determine the quantitative relationship between the fire-retardant efficiency of an intumescent-type flame retardants under hydrocarbon temperature conditions and the thermal analytical characteristics of these compositions.

*Keywords:* intumescent type flame retardant, thermal analysis, flame retardant efficiency, correlation and regression analysis, hydrocarbon temperature regime.

В результате исследования огнезащитных материалов интумесцентного типа методами термического анализа [1-

4] и методом оценки огнезащитной эффективности [5-6], можно сделать вывод, что составы, характеризующиеся боль-

шей термостойкостью, с позиции метода СТА, также показали большую огнезащитную эффективность при огневых испытаниях в условиях углеводородного температурного режима. Отсюда возникло предположение о возможной зависимости между термоаналитическими параметрами, характеризующими термостойкость огнезащитной композиции, и временными показателями, характеризующими огнезащитную эффективность исследуемых составов.

Для определения термоаналитических характеристик, оказывающих наи-

большее влияние на огнезащитную эффективность исследуемых интумесцентных композиций был применен корреляционно-регрессионный анализ.

По результатам параллельных испытаний были рассчитаны средние значения термоаналитических характеристик, полученных методом синхронного термического анализа, для установления их влияния на значения времени достижения критической температуры стандартным образцом стальной конструкции (таблица 1).

Таблица 1  
Средние значения термоаналитических характеристик ОЗС различной химической природы, полученных методом СТА

№ ОЗС	$\tau_{кр}$ , мин	$\Delta m_{600}$ , %	$ЗО^{1100}$ , %	$T_{дтг}$ , °С	$v_{дтг}$ , %/мин	$\sum Q$ , Дж/г	$\Delta c_p$ , Дж/г К (600-900 °С)	$q$ , МВт/мг/мин (400-600 °С)
1	71	46,41	40,51	1050,40	1,16	11217,8	4,2	3,03
2	67	46,25	38,44	1049,70	1,45	11115,4	4,8	3,00
3	79	41,51	50,33	1061,84	1,24	2860,7	4,6	2,52
4	76	42,18	50,33	1066,16	1,15	2894,2	4,8	2,67
5	76	42,38	48,05	1076,92	1,49	2487,4	3,4	2,37
6	52	52,24	31,67	869,42	2,87	4574,8	2,3	1,20
7	67	46,55	41,22	1036,92	0,49	3620,6	4,2	2,47
8	59	46,92	38,09	1039,74	0,62	3612,5	4,0	2,58
9	54	48,87	36,12	1025,98	0,07	3007,7	2,5	0,98
10	19	59,66	30,51	746,94	0,60	4782,2	0,6	3,39
11	14	56,00	22,02	741,82	0,52	4315,9	0,4	3,27
12	12	55,52	22,33	744,40	0,52	5943,9	1,6	3,22
13	15	60,17	29,13	746,60	0,66	5748,8	1,7	2,94

**Примечание:**  $\tau_{кр}$  – время достижения стальной конструкцией 500 °С,  $\Delta m_{600}$  – потеря массы при температуре 600 °С,  $ЗО^{1100}$  – зольный остаток при температуре 1100 °С,  $T_{дтг}$  – максимальная температура потери массы ДТГ пика в интервале температур 700-1100 °С;  $v_{дтг}$  – скорость потери массы ДТГ пика в интервале температур 700-1100 °С,  $\sum Q$  – тепловой эффект;  $\Delta c_p$  – изменение удельной изобарной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С,  $q$  – скорость тепловыделения в интервале температур 400-600 °С

Для наглядности с помощью программы Microsoft Office Excel были построены диаграммы рассеивания (разброса) [7] с отображением коэффициента достоверности аппроксимации ( $R^2$ ), который показывает, насколько точно теоретическое распределение описывает реальное распределение (рисунок 1).

В соответствии с данными рисунка 1 коэффициент достоверности аппрокси-

мации ( $R^2$ ) достаточно высок для следующих параметров: потеря массы при температуре 600 °С, зольный остаток при температуре 1100 °С, температура максимума ДТГ пика и изменение удельной теплоемкости ( $0,83 \leq R^2 \leq 0,94$ ), что свидетельствует о близости расчетной линии тренда с экспериментальными данными. В случае с показателями скорости потери массы (горения пенококса), суммарного

теплового эффекта и скорости тепловыделения значение  $R^2 \leq 0,14$ , следовательно, теоретическое распределение на линии тренда не соответствует реальному

распределению данных, и эти параметры не могут быть использованы для прогноза.

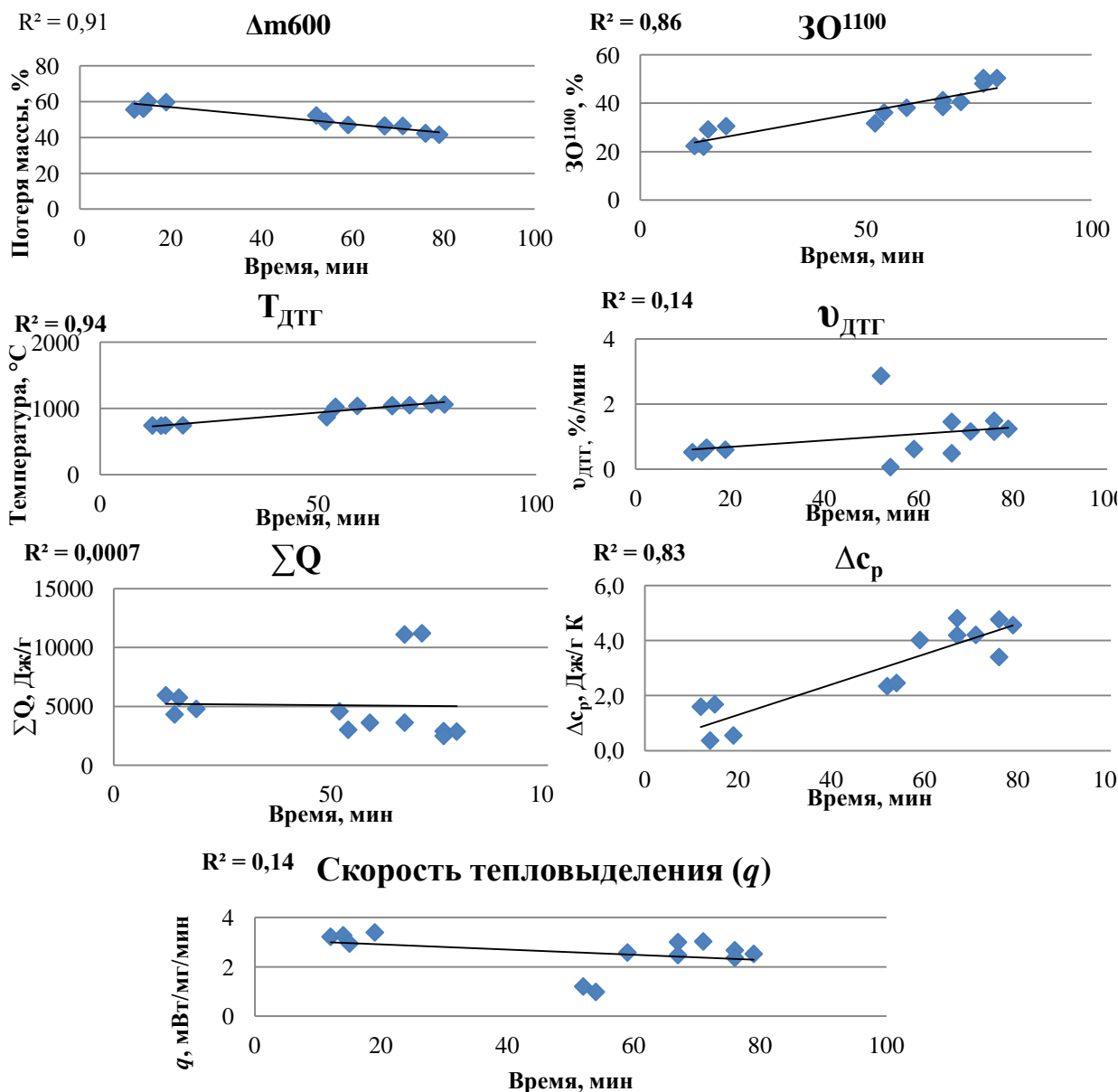


Рисунок 1. Диаграммы разброса значений анализируемых параметров в зависимости от времени достижения критической температуры металлической конструкцией

Для определения силы корреляционной связи между вышеуказанными термоаналитическими характеристиками и временем достижения критической

температуры металлической конструкцией был рассчитан коэффициент корреляции Пирсона по формуле:

$$r_{xy} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1)$$

где  $x$  – независимая переменная, выступающая в качестве фактора,  $y$  – зависимая переменная, являющаяся результатом,  $\bar{x}$  – среднее значение фактора,  $\bar{y}$  – среднее значение результата.

Результаты получившихся коэффициентов для рассматриваемых параметров представлены в таблице 2.

Таблица 2  
Коэффициент корреляции Пирсона ( $r_{xy}$ )

$r_{xy}$ для $\Delta m_{600}$	$r_{xy}$ для $ЗО^{1100}$	$r_{xy}$ для $T_{ДТГ}$	$r_{xy}$ для $\nu_{ДТГ}$	$r_{xy}$ для $\sum Q$	$r_{xy}$ для $\Delta c_p$ (600-900 °С)	$r_{xy}$ для $q$ (400-600 °С)
-0,95	0,92	0,97	0,37	-0,03	0,91	-0,37

Для оценки статистической значимости корреляционной связи были определены значения  $t$ -критерия по формуле:

$$t_{расч} = \frac{r_{xy} \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{xy}^2}}, \quad (2)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3  
Результаты оценки статистической значимости коэффициента корреляции Пирсона

Коэффициент корреляции Пирсона ( $r_{xy}$ )	$t_{расч}$	$t_{табл}$	Вывод
$r_{xy}$ для $\Delta m_{600}$	-7,85	2,20	Условие $ t_{расч}  > t_{табл}$ выполняется, следовательно полученные коэффициенты не являются случайными
$r_{xy}$ для $ЗО^{1100}$	5,95		
$r_{xy}$ для $T_{ДТГ}$	9,55		
$r_{xy}$ для $\Delta c_p$ (600-900 °С)	5,36		
$r_{xy}$ для $\nu_{ДТГ}$	0,97		Условие $ t_{расч}  > t_{табл}$ не выполняется, следовательно полученные коэффициенты не являются статистически значимыми
$r_{xy}$ для $\sum Q$	-0,06		
$r_{xy}$ для $q$ (400-600 °С)	-0,98		

Примечание:  $t_{расч}$  – расчетное значение  $t$ -критерия,  $t_{табл}$  – табличное значение  $t$ -критерия.

Значение коэффициента корреляции Пирсона для термоаналитических характеристик потери массы при 600 °С, зольный остаток при температуре 1100 °С, температура максимума ДТГ-пика и изменение удельной теплоемкости соответствует высокой тесноте корреляционной связи анализируемых параметров и значения времени достижения критической температуры стальной конструкцией.

Для исключения взаимосвязи между отобранными показателями, были рассчитаны коэффициенты Пирсона для пар анализируемых параметров. В соответствии с полученными данными значение потери массы при 600 °С следует исключить из анализируемых показателей, поскольку значение коэффициента корреляции Пирсона для данного параметра

соответствует сильной корреляционной связи с параметрами зольный остаток при 1100 °С ( $r_{xy} = -0,89$ ) и температурой максимума ДТГ-пика ( $r_{xy} = -0,95$ ).

Таким образом, для построения регрессионной модели с целью определения количественной связи между огнезащитной эффективностью огнезащитных составов интумесцентного типа в условиях углеводородного температурного режима и термоаналитическими характеристиками данных составов, исследуемых методом термического анализа, предлагается использовать в качестве независимых факторов ( $x$ ) зольный остаток при 1100 °С, температуру ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С и изменение удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С, в качестве зависимой величины ( $y$ ) – время достижения крити-

ческой температуры стальной конструкцией или другими словами огнезащитная эффективность терморасширяющегося огнезащитного состава в условиях углеводородного температурного режима. Условие обеспечения качества модели, чтобы  $n > 3 \times k$ , где  $n$  – количество наблю-

дений,  $k$  – количество факторов соблюдается ( $13 > 3 \times 3 = 9$ ) [9].

Для построения линейной модели множественной регрессии был применен инструмент «Регрессия» пакета «Анализ данных» в MS Excel. Полученное уравнение регрессии для анализируемых параметров имеет следующий вид:

$$\tau_{кр} = 0,8x_1 + 0,1x_2 + 1,8x_3 - 87,4 \quad R^2 = 0,96 \quad (3)$$

где  $\tau_{кр}$  – время достижения критической температуры стальной конструкцией,  $x_1$  – зольный остаток при температуре 1100 °С ( $3O^{1100}$ ),  $x_2$  – температура максимума ДТГ-пика в интервале температур 700-1100 °С ( $T_{ДТГ}$ ),  $x_3$  – изменение

удельной теплоемкости в интервале температур 600-900 °С ( $\Delta c_p$  (600-900 °С)).

Для оценки значимости уравнения регрессии был рассчитан F-критерий Фишера:

$$F = \frac{R^2(n-k-1)}{(1-R^2)k} \quad (4)$$

где  $n$  – число наблюдений,  $k$  – число независимых переменных,  $R^2$  – коэффициент множественной детерминации.

Критерий Фишера  $F_{расч} = 73,3$ . По таблице распределения Фишера критическое значение F-критерия равно 3,84 при числе независимых факторов, равном 4 и 13 проведенных параллельных испытаний и при уровне значимости 0,05. Условие  $F_{расч} \geq F_{кр}$  выполняется, следовательно,

но, можно сделать вывод о существенности статистической связи между  $y$  и  $x$ . Таким образом, уравнение регрессии является статистически значимым.

Графически результаты экспериментальных и расчетных значений огнезащитной эффективности терморасширяющегося огнезащитного состава в условиях углеводородного температурного режима представлены на рисунке 2.

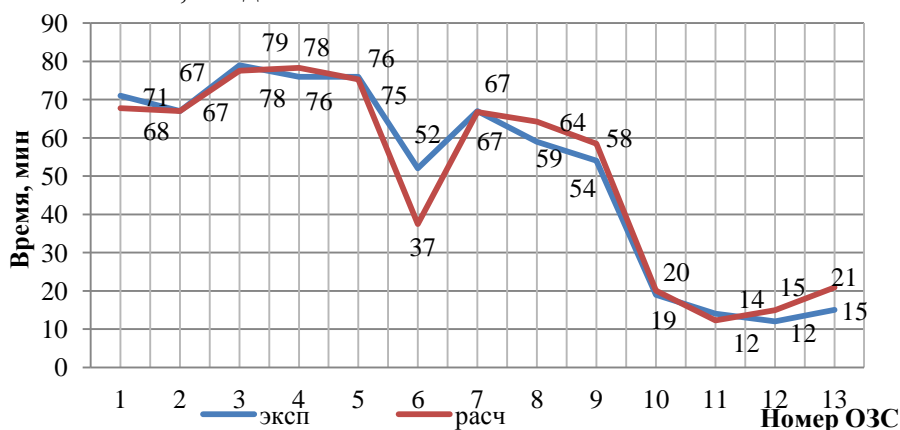


Рисунок 2. Результаты экспериментальных ( $\tau_{эксп}$ ) и расчетных ( $\tau_{расч}$ ) данных огнезащитной эффективности

Для подтверждения объективности применения предлагаемого метода дополнительно была определена огнезащитная эффективность для терморасширяющегося состава на основе силиконового связующего, не участвующего в вы-

шеуказанных расчетах посредством применения полученного уравнения множественной линейной регрессии. Термограмма анализируемого состава представлена на рисунке 3.

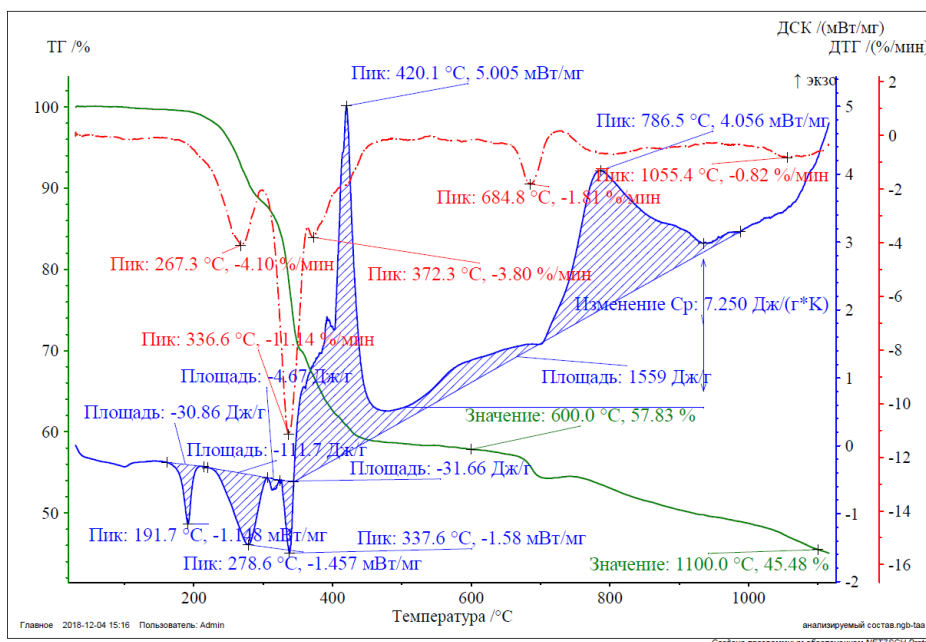


Рисунок 3. Термограмма огнезащитного состава на силиконовой основе (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

Результаты исследования огнезащитного состава методом СТА, расчетные и экспериментальные значения огнезащитной эффективности анализируемо-

го состава в условиях углеводородного температурного режима представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результат применения уравнения множественной линейной регрессии

ЗО <sup>1100</sup> , %	T <sub>ДТГ</sub> , °С	Δс <sub>р</sub> (600-900 °С)	τ <sub>расч</sub> , МИН	τ <sub>эсп</sub> , МИН
45,48	1055,4	7,25	78	75

Сравнение расчетных и экспериментальных данных указывает на их удовлетворительное совпадение (относительная погрешность прогноза времени достижения критической температуры 3,8 %), что дает основание использовать

полученное уравнение множественной линейной регрессии для расчетной оценки огнезащитной эффективности огнезащитных составов интумесцентного типа при отсутствии экспериментальных данных этих величин.

**Литература**

1. Беззапонная О.В., Головина Е.В., Мансуров Т.Х., Акулов А.Ю. Применение метода термического анализа для комплексного исследования и совершенствования вспучивающихся огнезащитных составов // Техносферная безопасность. – 2017. – № 2(15). – С. 3-7.
2. Беззапонная О.В., Головина Е.В., Мансуров Т.Х. Особенности проведения испытаний огнезащитных материалов интумесцентного типа методом термического анализа в условиях углеводородного пожара // Техносферная безопасность. – 2017. – № 3(16). – С. 44-49.
3. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V. Effect of mineral fillers on the heat resistance and combustibility of an intumescent fireproofing formulation on silicon base // Russian journal of Applied chemistry. – 2018. – Vol. 91. – No. 1. – Pp. 96-100.
4. Головина Е.В., Беззапонная О.В. Использование метода термического анализа для комплексного исследования и модернизации огнезащитных составов // Материалы Школы молодых ученых и специалистов МЧС России. Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. – 2017. – С. 36-39.

5. ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Часть 2. Альтернативные и дополнительные методы. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 08.11.2017).

6. ГОСТ Р 53295-2009 Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». (дата обращения: 05.02.2018)

7. Ферстер Э. Методы корреляционного и регрессионного анализа / Э. Ферстер, Б. Ренц. М.: Финансы и статистика, 1983. – 304 с.

8. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников / А.И. Кобзарь. М.: Физматлит, 2006. – 816 с.

9. Поттосина С.А. Экономико-математические модели и методы / С.А. Поттосина, В.А. Журавлев. Мн.: БГУИР, 2003. — 94 с.

#### References

1. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V., Mansurov T.Kh., Akulov A.Yu. *Primeneniye metoda termicheskogo analiza dlya kompleksnogo issledovaniya i sovershenstvovaniya vspuchivayushchikhsya ognezashchitnykh sostavov* // Tekhnosfernaya bezopasnost. – 2017. – № 2(15). – S. 3-7.

2. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V., Mansurov T.Kh. *Osobennosti provedeniya ispytaniy ognezashchitnykh materialov intumescentsnogo tipa metodom termicheskogo analiza v usloviyakh uglevodorodnogo pozhara* // Tekhnosfernaya bezopasnost. – 2017. – № 3(16). – S. 44-49.

3. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V. *Effect of mineral fillers on the heat resistance and combustibility of an intumescent fireproofing formulation on silicon base* // Russian journal of Applied chemistry. – 2018. – Vol. 91. – No. 1. – Pp. 96-100.

4. Golovina E.V., Bezzaponnaya O.V. *Ispolzovaniye metoda termicheskogo analiza dlya kompleksnogo issledovaniya i modernizatsii ognezashchitnykh sostavov* // Materialy Shkoly molodykh uchenykh i spetsialistov MChS Rossii. Ivanovo: FGBOU VO Ivanovskaya pozharno-spatatel'naya akademiya GPS MChS Rossii. – 2017. – S. 36-39.

5. GOST R EN 1363-2-2014 *Konstruktii stroitelnyye. Ispytaniya na ognestoykost. Chast 2. Alternativnyye i dopolnitelnyye metody. Dostup iz sprav.-pravovoy sistemy «KonsultantPlyus».* (data obrashcheniya: 08.11.2017).

6. GOST R 53295-2009 *Sredstva ognezashchity dlya stalnykh konstruksiy. Obshchiye trebovaniya. Metod opredeleniya ognezashchitnoy effektivnosti. Dostup iz sprav.-pravovoy sistemy «KonsultantPlyus».* (data obrashcheniya: 05.02.2018)

7. Ferster E. *Metody korrelyatsionnogo i regressionnogo analiza* / E. Ferster. B. Rents. M.: Finansy i statistika. 1983. – 304 s.

8. Kobzar A.I. *Prikladnaya matematicheskaya statistika. Dlya inzhenerov i nauchnykh rabotnikov* / A.I. Kobzar. M.: Fizmatlit. 2006. – 816 s.

9. Pottosina S.A. *Ekonomiko-matematicheskiye modeli i metody* / S.A. Pottosina. V.A. Zhuravlev. Mn.: BGUIR. 2003. — 94 s.