ISSN 1561-8358 (print) УДК 614.841,630.432

> Поступила в редакцию 02.03.2017 Received 02.03.2017

## В. В. Богданова<sup>1</sup>, Д. Н. Арестович<sup>2</sup>, В. П. Кирлица<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ, ОКАЗЫВАЮЩИХ ДОМИНИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОИЗОЛИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Использован метод математического планирования эксперимента для установления факторов, оказывающих определяющее влияние на термоизолирующие и атмосферостойкие свойства огнезащитных вспениваемых покрытий. Исследования проведены на модельном составе, состоящем из связующего, источника углерода, замедлителя горения и порообразующего агента. Оценку влияния содержания и соотношения основных компонентов покрытия проводили по изменению его термоизолирующей способности и атмосферостойкости. В ходе разведочных экспериментов выбрана рецептура модельного состава со следующим содержанием основных компонентов в расчете на 100 г краски: 30 г меламин-формальдегидной смолы, 10 г пентаэритрита, 30 г полифосфата аммония, 10 г двуокиси титана. Эксперименты по термоизолирующей способности состояли в замере времени в минутах, в течение которого на обратной стороне металлической пластины регистрируется температура 500 °C (СТБ 11.03.02-2010). Атмосферостойкость огнезащитного покрытия определяли согласно НПБ 98-2004. С использованием большого количества экспериментальных данных по изменению термозащитных и атмосферных свойств покрытия в зависимости от его рецептуры построена математическая модель для максимизации математического ожидания. Эта модель с использованием метода Бокса – Уилсона позволила определить оптимальное соотношение базовых компонентов в модельной рецептуре огнезащитного состава для обеспечения нормативных термоизоляционных и эксплуатационных свойств. Показано, что основной вклад в получение требуемого термоизолирующего эффекта вносят такие базовые компоненты состава, как карбонизирующий (пентаэритрит) и порообразующий (двуокись титана) агенты. Однако состав с улучшенными свойствами имеет худшие физико-механические характеристики и не соответствует нормативным требованиям. Найдено, что существует баланс между огне-термозащитными и атмосферостойкими свойствами покрытия. Установление этих фактов позволит направленно подходить к регулированию атмосферостойких и огнезащитных свойств известных и созданию новых эффективных, экономичных огнезащитных покрытий с требуемыми нормативными свойствами.

**Ключевые слова:** огнезащитное вспениваемое покрытие, математическое планирование эксперимента, доминирующие факторы, атмосферостойкость

**Для цитирования.** Богданова, В.В. Исследование основных рецептурных факторов, оказывающих доминирующее влияние на термоизолирующую способность и атмосферостойкость огнезащитных покрытий / В.В. Богданова, Д.Н. Арестович, В.П. Кирлица // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. − 2017. − №4. − С. 24−31.

#### V. V. Bogdanova<sup>1</sup>, D. N. Arestovich<sup>2</sup>, V. P. Kirlica<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Scientific Research Institute of Physico-Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus <sup>2</sup>Civil Protection University of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus <sup>3</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

# RESEARCH OF MAIN RECEPE FACTORS PROVIDING A DOMINANT IMPACT ON THE THERMAL INSULATING CAPACITY AND ATMOSPHERIC RESISTANCE OF FIRE PROTECTIVE COATINGS

**Abstract.** The method of mathematical experiment planning was used to determine the factors that exert a determining influence on heat-insulating and weather-resistant properties of flame retardant foaming coatings. The studies were carried out on a model composition consisting of a binder, a carbon source, a flame retardant and a pore-forming agent. Evaluation of the influence of the content and the ratio of the main components of the coating was carried out by a change in its heat-insulating ability and weather resistance. During the exploratory experiments, the formulation of the model composition was chosen with the following content of the main components per 100 g of paint: 30 g of melamine-formaldehyde resin, 10 g of

<sup>©</sup> Богданова В. В., Арестович Д. Н., Кирлица В. П., 2017

pentaerythritol, 30 g of ammonium polyphosphate, 10 g of titanium dioxide. Experiments on the thermal insulation ability consisted in measuring the time in minutes, during which the temperature of 500 °C was recorded on the back of the metal plate (STB 11.03.02-2010). Weather resistance of the fire retardant coating was determined according to the NPB 98-2004. Using numerous experimental data on the change in the thermal and atmospheric properties of the coating, a mathematical model was constructed to maximize the mathematical expectation, depending on its formulation. This model with the use of the Box – Wilson method allowed to determine the optimal ratio of the base components in the model formulation of the fire-retardant composition to provide the normative heat-insulating and operational properties. It is shown that the basic contribution to obtaining the required heat-insulating effect is made by such basic components of the composition as carbonizing (pentaerythritol) and pore-forming (titanium dioxide) agents. However, the composition with improved properties has the worst physical and mechanical characteristics and does not meet regulatory requirements. It has been found that there is a balance between fire-protective and weather-resistant coating properties. The establishment of these facts will make it possible to approach the regulation of weatherproof and fireproof properties in a directed manner and to create new efficient, economical fire-protective coatings with the required regulatory properties.

Keywords: intumescent flame retardant coating, mathematical planning of experiment, dominant factors, atmospheric resistance

**For citation.** Bogdanova V. V., Arestovich D. N., Kirlica V. P. Research of main recepe factors providing a dominant impact on the thermal insulating capacity and atmospheric resistance of fire protective coatings. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnych navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physicaltechnical series*, 2017, no. 4, pp. 24–31 (in Russian).

**Введение.** Известно, что одной из разновидностей полимерных композиционных материалов, проявляющих вспенивающий эффект, являются огне-термозащитные покрытия (ОТП), в состав которых входят четыре основные группы компонентов [1–3]: полимерное пленкообразующее связующее, источник углерода (коксообразующее вещество), порообразующий и дегидратирующий агенты. Для увеличения термоизолирующей способности огнезащитных покрытий данного типа авторами апробированы добавки, интенсифицирующие процесс вспенивания [4–7].

С использованием огнезащитных покрытий, состоящих в основном из перечисленных компонентов, наряду с эмпирическим подбором ингредиентов для создания композиций с эффективной огне-термозащитой выполнено большое количество исследований механизма процесса вспенивания и роста температуры на необогреваемой поверхности огнезащищенной металлической пластины [8–13]. Однако работ, где бы проводилась оценка влияния содержания и соотношения основных рецептурных компонентов на термоизолирующую способность и атмосферостойкость ОТП, не обнаружено. Вместе с тем наличие такой информации необходимо для обеспечения снижения количества эмпирических экспериментов и улучшения эксплуатационных характеристик при разработке новых рецептур таких покрытий.

С целью накопления информации о базовых рецептурных факторах, вносящих основной вклад в термоизолирующую способность покрытий при воздействии высоких температур, а также о влиянии этих же факторов на атмосферостойкость ОТП методом математического планирования эксперимента определено влияние содержания основных компонентов такого покрытия на его термоизолирующие свойства.

При выборе состава термовспенивающейся огнезащитной краски были проведены пробные исследования, цель которых — выбрать наилучший состав краски для достижения максимального значения долговечности и огнезащитной эффективности. В ходе разведочных экспериментов остановились на модельном составе, в который входили следующие компоненты в расчете на  $100\ \Gamma$  краски:  $x_1^{(0)}=10\ \Gamma$  источника углерода — пентаэритрита;  $x_2^{(0)}=30\ \Gamma$  фосфорсодержащего антипирена — полифосфата аммония;  $x_3^{(0)}=30\ \Gamma$  пленкообразователя — меламин-формальдегидной смолы;  $x_4^{(0)}=10\ \Gamma$  негорючего порообразующего наполнителя — двуокиси титана. Эти компоненты в соответствии с данными [1–3] были выбраны как основные составляющие огнезащитной краски по металлу.

Эксперименты состояли в замере времени в минутах, в течение которого на обратной стороне металлической пластины температура достигнет  $500\,^{\circ}$ С, и проводились по методике, соответствующей нормативному документу — СТБ 11.03.022010 «Система стандартов пожарной безопасности. Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний». Для исследуемого состава эти значения составили пятимерный вектор y = (57; 62; 60; 60; 60) мин, среднее значение — 59,8 мин. Атмосферостойкость ОТП определяли согласно НТБ 98-2004 «Огнезащитные покрытия. Методы определения устойчивости к старению».

Для построения математической модели, описывающей процесс защиты металла с помощью термовспенивающейся краски огневого воздействия, было решено вначале построить регрессионную модель, содержащую как линейные факторы  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$ , так и их парные взаимодействия:

$$E\{y\} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4,$$
(1)

где y – наблюдаемый эффект огнезащитного действия (огне-термоизолирующая эффективность, мин);  $E\{y\}$  – математическое ожидание y (эффекта);  $x_1, x_2, x_3, x_4$  – компоненты состава термовспенивающейся краски, измеряемые в граммах;  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}$  – неизвестные коэффициенты, подлежащие оцениванию.

Для получения наилучших линейных несмещенных оценок неизвестных параметров модели наблюдений (1) был использован полный факторный эксперимент (ПФЭ) с повторными (в данном случае двукратными) наблюдениями в каждой точке ПФЭ. В качестве центра плана ПФЭ была выбрана точка  $x_1^{(0)} = 10$  г,  $x_2^{(0)} = 30$  г,  $x_3^{(0)} = 30$  г,  $x_4^{(0)} = 10$  г четырехмерного пространства.

Каждая переменная  $x_i$  варьировалась на двух уровнях:  $x_i = x_i^0 \pm \Delta x_i$ , i = 1, 2, 3, 4. На верхнем уровне  $x_i = x_i^0 + \Delta x_i$ , на нижнем уровне  $x_i = x_i^0 - \Delta x_i$ . Здесь  $\Delta x_i$  – интервал варьирования по переменной  $x_i$ . Интервал варьирования по каждой компоненте состава термовспенивающейся краски был выбран равным 5 % от значения соответствующей компоненты в центре плана ПФЭ:  $\Delta x_1 = 0.5$  г,  $\Delta x_2 = 1.5$  г,  $\Delta x_3 = 1.5$  г,  $\Delta x_4 = 0.5$  г.

В модели (1) для построения  $\Pi\Phi$ Э перейдем от натуральных переменных  $x_i$  к кодированным переменным:

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i}, i = 1, 2, 3, 4.$$
 (2)

Каждая из кодированных переменных  $X_i$  принимает значение 1 на верхнем уровне переменной  $x_i$  и значение -1 – на нижнем уровне переменной  $x_i$ , i = 1, 2, 3, 4.

В кодированных переменных (2) модель наблюдения (1) принимает следующий вид:

$$E\{y\} = \theta_0 + \theta_1 X_1 + \theta_2 X_2 + \theta_3 X_3 + \theta_4 X_4 + \theta_{12} X_1 X_2 + \theta_{13} X_1 X_3 + \theta_{14} X_1 X_4 + \theta_{23} X_2 X_3 + \theta_{24} X_2 X_4 + \theta_{34} X_3 X_4.$$
(3)

Для получения наилучших линейных несмещенных оценок неизвестных параметров модели наблюдений (3) в шестнадцати вершинах гиперкуба кодированных переменных было проведено по два повторных эксперимента с составами термовспенивающейся краски. В табл. 1 представлены план проведения экспериментов и его результаты.

Для того чтобы записать модель наблюдений (3) в матричном виде

$$E\{y\} = P\theta$$
,

введем обозначения:  $\theta = (\theta_0, \, \theta_1, \, \theta_2, \, \theta_3, \, \theta_4, \, \theta_{12}, \, \theta_{13}, \, \theta_{14}, \, \theta_{23}, \, \theta_{24}, \, \theta_{34})$  – вектор неизвестных параметров размерности 11, P – матрица плана эксперимента с повторными наблюдениями, структура которой определяется табл. 2.

В матрице плана экспериментов P столбцы взаимно ортогональны. Наилучшая линейная несмещенная оценка  $\theta$  для модели наблюдений (3), согласно [18], имеет вид

$$\hat{\theta} = (P'P)^{-1}P'Y,\tag{4}$$

где Y = (24, 22, 27, 27, 31, 30, 29, 28, 25, 22, 26, 25, 26, 26, 22, 25, 24, 24, 25, 26, 32, 32, 26, 25, 23, 22, 21, 25, 23, 27, 26) — вектор наблюдаемых значений экспериментов размерности 32.

Так как матрица планирования экспериментов P имеет взаимно ортогональные столбцы, то формула (4) упрощается и принимает вид

$$\hat{\theta} = N^{-1} P' Y, \tag{5}$$

|                   |       |                | Table                 | 1. <b>The e</b> | experiment p | olan and its r | esults                |       |
|-------------------|-------|----------------|-----------------------|-----------------|--------------|----------------|-----------------------|-------|
| №                 | (     | Факторы в нату | ральном масш          | габе            | Фак          | горы в кодиров | анных перемен         | ных   |
| экспери-<br>мента | $x_1$ | $x_2$          | <i>x</i> <sub>3</sub> | $x_4$           | $X_1$        | $X_2$          | <i>X</i> <sub>3</sub> | $X_4$ |
| 1                 | 9,5   | 28,5           | 28,5                  | 9,5             | -1           | -1             | -1                    | -1    |
| 2                 | 9.5   | 28.5           | 28.5                  | 9.5             | -1           | -1             | -1                    | -1    |

| №                 | (     | Факторы в нату | ральном масш | табе  | Фак   | Функция |       |       |            |
|-------------------|-------|----------------|--------------|-------|-------|---------|-------|-------|------------|
| экспери-<br>мента | $x_1$ | $x_2$          | $x_3$        | $x_4$ | $X_1$ | $X_2$   | $X_3$ | $X_4$ | отклика, у |
| 1                 | 9,5   | 28,5           | 28,5         | 9,5   | -1    | -1      | -1    | -1    | 24         |
| 2                 | 9,5   | 28,5           | 28,5         | 9,5   | -1    | -1      | -1    | -1    | 22         |
| 3                 | 9,5   | 28,5           | 31,5         | 9,5   | -1    | -1      | 1     | -1    | 27         |
| 4                 | 9,5   | 28,5           | 31,5         | 9,5   | -1    | -1      | 1     | -1    | 27         |
| 5                 | 9,5   | 31,5           | 28,5         | 9,5   | -1    | 1       | -1    | -1    | 31         |
| 6                 | 9,5   | 31,5           | 28,5         | 9,5   | -1    | 1       | -1    | -1    | 30         |
| 7                 | 9,5   | 31,5           | 31,5         | 9,5   | -1    | 1       | 1     | -1    | 29         |
| 8                 | 9,5   | 31,5           | 31,5         | 9,5   | -1    | 1       | 1     | -1    | 28         |
| 9                 | 10,5  | 28,5           | 28,5         | 9,5   | 1     | -1      | -1    | -1    | 25         |
| 10                | 10,5  | 28,5           | 28,5         | 9,5   | 1     | -1      | -1    | -1    | 22         |
| 11                | 10,5  | 28,5           | 31,5         | 9,5   | 1     | -1      | 1     | -1    | 26         |
| 12                | 10,5  | 28,5           | 31,5         | 9,5   | 1     | -1      | 1     | -1    | 25         |
| 13                | 10,5  | 31,5           | 28,5         | 9,5   | 1     | 1       | -1    | -1    | 26         |
| 14                | 10,5  | 31,5           | 28,5         | 9,5   | 1     | 1       | -1    | -1    | 26         |
| 15                | 10,5  | 31,5           | 31,5         | 9,5   | 1     | 1       | 1     | -1    | 22         |
| 16                | 10,5  | 31,5           | 31,5         | 9,5   | 1     | 1       | 1     | -1    | 25         |
| 17                | 9,5   | 28,5           | 28,5         | 10,5  | -1    | -1      | -1    | 1     | 24         |
| 18                | 9,5   | 28,5           | 28,5         | 10,5  | -1    | -1      | -1    | 1     | 24         |
| 19                | 9,5   | 28,5           | 31,5         | 10,5  | -1    | -1      | 1     | 1     | 25         |
| 20                | 9,5   | 28,5           | 31,5         | 10,5  | -1    | -1      | 1     | 1     | 26         |
| 21                | 9,5   | 31,5           | 28,5         | 10,5  | -1    | 1       | -1    | 1     | 32         |
| 22                | 9,5   | 31,5           | 28,5         | 10,5  | -1    | 1       | -1    | 1     | 32         |
| 23                | 9,5   | 31,5           | 31,5         | 10,5  | -1    | 1       | 1     | 1     | 26         |
| 24                | 9,5   | 31,5           | 31,5         | 10,5  | -1    | 1       | 1     | 1     | 25         |
| 25                | 10,5  | 28,5           | 28,5         | 10,5  | 1     | -1      | -1    | 1     | 23         |
| 26                | 10,5  | 28,5           | 28,5         | 10,5  | 1     | -1      | -1    | 1     | 22         |
| 27                | 10,5  | 28,5           | 31,5         | 10,5  | 1     | -1      | 1     | 1     | 22         |
| 28                | 10,5  | 28,5           | 31,5         | 10,5  | 1     | -1      | 1     | 1     | 21         |
| 29                | 10,5  | 31,5           | 28,5         | 10,5  | 1     | 1       | -1    | 1     | 25         |
| 30                | 10,5  | 31,5           | 28,5         | 10,5  | 1     | 1       | -1    | 1     | 23         |
| 31                | 10,5  | 31,5           | 31,5         | 10,5  | 1     | 1       | 1     | 1     | 27         |
| 32                | 10,5  | 31,5           | 31,5         | 10,5  | 1     | 1       | 1     | 1     | 26         |

где N = nm – общее число проведенных экспериментов, n – количество различных точек в  $\Pi\Phi\Theta$ , т – количество повторных наблюдений в каждой точке.

Используя статистические функции электронных таблиц Excel, можно получить оценки параметров модели наблюдений (3):

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

$$(6)$$

Проверим, будет ли полученная модель (6) адекватна результатам экспериментов или нет. Согласно формуле (4.5.28) из [18], модель признается неадекватной на уровне значимости α, если выполняется неравенство

$$\frac{\left(N-n\right)\left(m\overline{Y'}\overline{Y}-N\left\|\hat{\theta}\right\|^{2}\right)}{\left(n-p\right)\left(Y'Y-m\overline{Y'}\overline{Y}\right)} > F_{\alpha;n-p;N-n},\tag{7}$$

| Τ | a | б | Л | И   | Ц | a  | 2. | Матрица Р   |
|---|---|---|---|-----|---|----|----|-------------|
|   | T | a | b | 1 e | • | 2. | Tł | ne matrix P |

| $X_0$ | $X_1$ | $X_2$ | <i>X</i> <sub>3</sub> | $X_4$ | $X_1X_2$ | $X_1X_3$ | $X_1X_4$ | $X_2X_3$ | $X_2X_4$ | $X_3X_4$ |
|-------|-------|-------|-----------------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1     | -1    | -1    | -1                    | -1    | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 1     | -1    | -1    | -1                    | -1    | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 1     | -1    | -1    | 1                     | -1    | 1        | -1       | 1        | -1       | 1        | -1       |
| 1     | -1    | -1    | 1                     | -1    | 1        | -1       | 1        | -1       | 1        | -1       |
| 1     | -1    | 1     | -1                    | -1    | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       | 1        |
| 1     | -1    | 1     | -1                    | -1    | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       | 1        |
| 1     | -1    | 1     | 1                     | -1    | -1       | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       |
| 1     | -1    | 1     | 1                     | -1    | -1       | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       |
| 1     | 1     | -1    | -1                    | -1    | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        | 1        |
| 1     | 1     | -1    | -1                    | -1    | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        | 1        |
| 1     | 1     | -1    | 1                     | -1    | -1       | 1        | -1       | -1       | 1        | -1       |
| 1     | 1     | -1    | 1                     | -1    | -1       | 1        | -1       | -1       | 1        | -1       |
| 1     | 1     | 1     | -1                    | -1    | 1        | -1       | -1       | -1       | -1       | 1        |
| 1     | 1     | 1     | -1                    | -1    | 1        | -1       | -1       | -1       | -1       | 1        |
| 1     | 1     | 1     | 1                     | -1    | 1        | 1        | -1       | 1        | -1       | -1       |
| 1     | 1     | 1     | 1                     | -1    | 1        | 1        | -1       | 1        | -1       | -1       |
| 1     | -1    | -1    | -1                    | 1     | 1        | 1        | -1       | 1        | -1       | -1       |
| 1     | -1    | -1    | -1                    | 1     | 1        | 1        | -1       | 1        | -1       | -1       |
| 1     | -1    | -1    | 1                     | 1     | 1        | -1       | -1       | -1       | -1       | 1        |
| 1     | -1    | -1    | 1                     | 1     | 1        | -1       | -1       | -1       | -1       | 1        |
| 1     | -1    | 1     | -1                    | 1     | -1       | 1        | -1       | -1       | 1        | -1       |
| 1     | -1    | 1     | -1                    | 1     | -1       | 1        | -1       | -1       | 1        | -1       |
| 1     | -1    | 1     | 1                     | 1     | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        | 1        |
| 1     | -1    | 1     | 1                     | 1     | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        | 1        |
| 1     | 1     | -1    | -1                    | 1     | -1       | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       |
| 1     | 1     | -1    | -1                    | 1     | -1       | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       |
| 1     | 1     | -1    | 1                     | 1     | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       | 1        |
| 1     | 1     | -1    | 1                     | 1     | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       | 1        |
| 1     | 1     | 1     | -1                    | 1     | 1        | -1       | 1        | -1       | 1        | -1       |
| 1     | 1     | 1     | -1                    | 1     | 1        | -1       | 1        | -1       | 1        | -1       |
| 1     | 1     | 1     | 1                     | 1     | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 1     | 1     | 1     | 1                     | 1     | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |

где  $\overline{Y}$  — вектор размерности n средних значений экспериментов, в точках с повторными наблюдениями,  $F_{\alpha;n-p;N-n}$  — квантиль уровня  $\alpha$  распределения Фишера с n-p, N-n степенями свободы, p — число оцениваемых параметров модели.

В нашем случае n = 16, m = 2, N = 32, p = 11, Y'Y = 21174,  $\|\hat{\boldsymbol{\theta}}\|^2 = 659,4570313$ ,  $\overline{Y'Y} = 10578,5$ ,  $F_{0,05;5;16} = 2,8524$ . Левая часть неравенства (7) принимает значение 10,2353, что больше, чем 2,8534.

Таким образом, на уровне значимости  $\alpha = 0.05$  модель наблюдений (6) признается неадекватной и должна быть отклонена. Этот вывод говорит о том, что модель огнезащитного действия термовспенивающейся краски для металлических конструкций должна быть сложнее. Поэтому было решено усложнить модель наблюдений (3) и в новой модели учесть эффекты взаимодействия факторов  $X_1, X_2, X_3, X_4$  тройного и четвертного порядка.

Усложненная модель наблюдений принимает вид:

$$E\{y\} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{23} X_2 X_3 + b_{24} X_2 X_4 + b_{34} X_3 X_4 + b_{123} X_1 X_2 X_3 + b_{124} X_1 X_2 X_4 + b_{134} X_1 X_3 X_4 + b_{234} X_2 X_3 X_4 + b_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4.$$

$$(8)$$

В модели наблюдений (8) число неизвестных параметров p=16, а вектор неизвестных параметров  $\theta$  имеет вид:  $\theta'=(b_0,b_1,b_2,b_3,b_4,b_{12},b_{13},b_{14},b_{23},b_{24},b_{34},b_{123},b_{124},b_{134},b_{234},b_{1234}).$ 

Аналогично тому, как были получены оценки коэффициентов для модели наблюдений (3), можно получить оценки коэффициентов для модели наблюдений (8):

$$E\{y\} = 25,5625 - 1,4375X_1 + 1,5X_2 - 0,125X_3 - 0,375X_4 - 0,625X_1X_2 + 0,25X_1X_3 - 0,125X_1X_4 - 0,9375X_2X_3 + 0,3125X_2X_4 - 0,3125X_3X_4 + 0,8125X_1X_2X_3 + 0,4375X_1X_2X_4 + 0,5625X_1X_3X_4 + 0,375X_2X_3X_4 + 0,625X_1X_2X_3X_4.$$

$$(9)$$

Проверим значимость коэффициентов в модели наблюдений (9). Согласно формуле (3.2.13) из [18] коэффициент  $\theta_j$  значим, если выполняется неравенство

$$\frac{\left|\theta_{j}\right|}{s\sqrt{c_{jj}}} > t_{\alpha;N-p},\tag{10}$$

где  $t_{\alpha;N-p}$  – квантиль уровня  $\alpha$  распределения Стьюдента с N-p степенями свободы;  $c_{jj}$  – j-й диагональный элемент матрицы  $(P_1'P_1)^{-1}$ ;  $P_1$  – расширенная матрица планирования экспериментов, составленная по аналогии с матрицей P и включающая дополнительные столбцы, учитывающие эффекты взаимодействия факторов  $X_1, X_2, X_3, X_4$  тройного и четвертного порядка  $(X_1X_2X_3, X_1X_2X_4, X_1X_3X_4, X_2X_3X_4, X_1X_2X_3X_4)$ ;  $s^2$  – несмещенная оценка дисперсии равноточных наблюдений.

Для модели наблюдений (9) с двумя повторными наблюдениями в каждой точке ПФЭ имеем:  $p=16,\ N=32,\ s\sqrt{c_{jj}}=0,1822,\ t_{0,05;16}=2,1199.$  Следовательно, в силу (10) коэффициенты, стоящие при факторах  $X_3,\ X_4,\ X_1X_3,\ X_1X_4,\ X_2X_4,\ X_3X_4,\ X_2X_3X_4,\$ оказываются незначимыми на уровне значимости  $\alpha=0,05.$  Отбрасывая незначимые коэффициенты в модели (9), приходим к модели наблюдений

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

$$(11)$$

Проверим, будет ли адекватна модель (11) на уровне значимости  $\alpha = 0,05$ . Для этого воспользуемся неравенством (7). Для модели (11) имеем:  $\|\hat{\theta}\|^2 = 660,5859375$ ,  $F_{\alpha;n-p;N-n} = F_{0,05;7;16} = 2,6571966$ . Значения YY и  $\overline{YY}$  остаются такими же, как и для модели наблюдений (6). Левая часть неравенства (7) принимает значение 2,45378, что меньше, чем 2,6572. Следовательно, модель (11) адекватна на уровне значимости 0,05 результатам экспериментов.

Для того чтобы перейти от кодированных к натуральным переменным, необходимо произвести в модели наблюдений (11) следующую замену переменных:  $X_1 = (x_1-10)/0,5$ ;  $X_2 = (x_2-30)/1,5$ ;  $X_3 = (x_3-30)/1,5$ ;  $X_4 = (x_4-10)/0,5$ .

Получаем модель наблюдений в натуральных переменных:

$$E\{y\} = 84899, 3 - 8527, 87x_1 - 2978, 17x_2 - 2954, 17x_3 - 9200, 0x_4 + 299, 167x_1x_2 + 296, 667x_1x_3 + 920, 0x_1x_4 + 103, 472x_2x_3 + 321, 667x_2x_4 + 318, 333x_3x_4 - 10, 3889x_1x_2x_3 - 32, 1667x_1x_2x_4 - 31, 833x_1x_3x_4 - 11, 111x_2x_3x_4 + 1, 111x_1x_2x_3x_4.$$

$$(12)$$

Модель (11) можно использовать для максимизации математического ожидания y по методу Бокса — Уилсона [18]. Градиент функции (11) в центре плана ПФЭ, то есть при  $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = 0$  представляет собой вектор размерности четыре: g = (-1,4375; 1,5; 0; 0). Двигаясь по направлению этого градиента с шагом  $\alpha_s = 0,2$ , переходим из центра плана ПФЭ в точку с координатами  $X_1 = -0,2875$ ,  $X_2 = 0,3$ ,  $X_3 = 0$ ,  $X_4 = 0$ , или в натуральных переменных в точку с координатами  $x_1 = 9,86$ ,  $x_2 = 30,45$ ,  $x_3 = 30$ ,  $x_4 = 10$ . При изменении рецептуры в соответствии с полученными значениями, определяющими максимальную огнезащитную эффективность факторов по методу Бокса — Уилсона [18], получен новый состав термовспенивающейся краски с улучшенными огнезащитными свойствами. Однако этот состав, как показали дополнительные экспериментальные исследования, имеет худшие физико-механические характеристики и не соответствует требованиям технических нормативных правовых актов Республики Беларусь, предъявляемым к сроку сохранения огнезащитной эффективности состава.

Заключение. Таким образом, применение метода математического планирования эксперимента позволило выявить рецептурные факторы, оказывающие определяющее влияние на термоизолирующие свойства вспененной структуры, образующейся при тепловом воздействии на огнезащитное покрытие. Найдено, что существует баланс между огне-термозащитными и атмосферостойкими свойствами покрытия. Показано, что основной вклад в получение требуемого термоизолирующего эффекта вносят карбонизирующий и порообразующий агенты. Установление этого факта позволяет направленно подходить к регулированию эксплуатационных и термозащитных свойств известных огнезащитных покрытий и созданию новых эффективных и экономичных вспениваемых материалов.

#### Список использованных источников

- 1. Халтуринский, Н. А. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий / Н. А. Халтуринский, Т. А. Рудакова // Изв. ЮФУ. Техн. науки. -2013. -№ 8 (145). С. 220-227.
- 2. Машляковский, Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. О. Репкин. Л.: Химия, 1989. 235 с.
- 3. Антонов, А.В. Горение косообразующих вспучивающихся покрытий / А.В. Антонов, И.С. Решетников, Н.А. Халтуринский // Успехи химии. − 1999. − Т. 68, № 7. − С. 667–673.
- 4. Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных покрытиях / О. А. Зыбина [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 12. С. 30–33.
- 5. Некоторые аспекты повышения огнезащитной эффективности вспенивающегося покрытия / В. П. Васин [и др.] // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф. Вологда: ВОГТУ, 2011. С. 132–135.
- 6. Лапушкин, М.П. Влияние неорганических антипиренов на огнезащитную эффективность составов интумесцентного типа / М.П. Лапушкин, П.А. Фещенко, Р.А. Вахитов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 1/2. С. 48—54.
- 7. Влияние состава и особенностей поведения вспучивающихся огнезащитных покрытий на их эффективность / А. Н. Гаращенко [др.] // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2010. Вып. 4. С. 33—38.
- 8. Branca, C. Analysis of the combustion kinetics and thermal behavior of an intumescent system / C. Branca, D. Blasi, H. Horacek // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2002. Vol. 41. P. 2107–2114.
- 9. Blasi, D. The state of the art of transport models for charring solid degradation / D. Blasi // Polymer International. -2000 Vol. 49. -P. 1133-1146.
- 10. Страхов, В. Л. Огнезащита строительных конструкций / В. Л. Страхов, А. М. Крутов, Н. Н. Давыдкин. М.: ТИМР, 2000.-433 с.
- 11. Математическое моделирование горения вспучивающихся огнезащитных материалов / В. Л. Страхов [и др.] // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 2. С. 63—73.
- 12. Ненахов, С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. 2010. № 8. С. 11–57.
- 13. Влияние состава и особенностей поведения вспучивающихся огнезащитных покрытий на их эффективность / А. Н. Гаращенко [и др.] // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф. Вологда: ВОГТУ, 2011. С. 135–138.
  - 14. Асатурян, В. И. Теория планирования эксперимента / В. И. Асатурян. М.: Радио и связь, 1983. 248 с.

#### References

- 1. Khalturinski N. A., Rudakova T. A. About of mechanism of fire retardant intumescent covers formation. *Izvestiya YFU. Tehnicheskie nauki = Izvestiya SFedU. Engineering Sciences*, 2013, no. 8, pp. 220–227 (in Russian).
- 2. Mashlyakovsky L. N., Lykov A. D., Repkin V. O. *Organic coatings of low flammability*. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 235 p. (in Russian).
- 3. Antonov A. V., Reshetnikov I. S., Khalturinskii N. A. Combustion of oblique-forming intumescent coatings. *Russian Chemical Reviews*, 1999, vol. 68, no. 7, pp. 605–614. Doi: 10.1070/rc1999v068n07abeh000408
- 4. Zybina O. A., Yakunina I. E., Babkin O. E., Mnatsakanov S. S. Specific reactions of ingredients in fireproof intumescent coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie = Russian Coatings Journal*, 2014, no. 12, pp. 30–33 (in Russian).
- 5. Vasin V. P., Rudakova T. A., Grigor'ev Y. A., Azerin N. A. Some Aspects of Increasing the Fire-Resistance Efficiency of a Foaming Coating. *Polimernye materialy ponizhennoi goriuchesti: trudy VI Mezhdunarodnoi konferentsii* [Polymeric Materials of Low Combustibility: Proceedings of the VI International Conference]. Vologda, Vologda State University, 2011, pp. 132–135 (in Russian).
- 6. Lapushkin M. P., Feshchenko P. A., Vahitov R. A. Influence of inorganic flame retardants on the flame retardant effectiveness of compositions of intumescent type. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie* = *Russian Coatings Journal*, 2007, no. 1/2, pp. 48–54 (in Russian).
- 7. Garashchenko A. N., Kul'kov A. A., Vasin V. P., Rudakova T. A. Influence of the composition and behavior of intumescent flame retardant coatings on their efficiency. *Voprosy oboronnoi tekhniki. Seriia 15. Kompozitsionnye nemetallicheskie materialy v mashinostroenii* [Questions of defense technology. Series 15. Composite nonmetallic materials in mechanical engineering.], 2010, iss. 4, pp. 33–38 (in Russian).

- 8. Branca C., Blasi D., Horacek H. Analysis of the combustion kinetics and thermal behavior of an intumescent system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, pp. 2107–2114. Doi: 10.1021/ie010841u
- 9. Blasi D. The state of the art of transport models for charring solid degradation. *Polymer International*, 2000, vol. 49, pp. 1133–1146. Doi: 10.1002/1097-0126(200010)49:10<1133::aid-pi519>3.0.co;2-e
- 10. Strakhov V. L., Krutov A. M., Davydkin N. N. Fire protection of building structures. Moskow, TIMR Publ., 2000. 433 p. (in Russian).
- 11. Strakhov V. L., Garashchenko A. N., Kuznetsov G. V., Rudzinskii V. P. Mathematical modeling of the combustion of intumescent flame retardant materials. *Combustion, Explosion, and Shock Wave*, 2001, vol. 37, no. 2, pp. 178–186. Doi: 10.1023/a:1017557726294
- 12. Nenakhov S. A., Pimenova V. P. Physical chemistry of foaming fireproof coatings based on ammonium polyphosphate (literature review). *Pozharovzryvobezopasnost' = Fire and Explosion Safety*, 2010, no. 8, pp. 11–57 (in Russian).
- 13. Garashchenko A. N., Kul'kov A. A., Pasin V. P., Rudakova T. A. Influence of the composition and behavior of intumescent flame retardant coatings on their effectiveness. *Polimernye materialy ponizhennoi goriuchesti: trudy VI Mezhdunarodnoi konferentsii* [Polymeric Materials of Low Combustibility: Proceedings of the VI International Conference]. Vologda, Vologda State University, 2011, pp. 135–138 (in Russian).
  - 14. Asaturyan V. I. Theory of experimental design. Moscow, Radio i sviaz' Publ., 1983. 248 p. (in Russian).

### Информация об авторах

Богданова Валентина Владимировна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией огнетушащих материалов, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bogdanova@bsu.by

Арестович Дмитрий Николаевич — кандидат технических наук, ученый секретарь, Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь (ул. Машиностроителей, 25, 220118, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dm ar@tut.by

Кирлица Валерий Петрович – кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kirlitsa@bsu.by

#### Information about the authors

Valentina V. Bogdanova – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Fire-Extinguishing Materials, Scientific Research Institute of Physico-Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdanova@bsu.by

Dmitry N. Arestovich – Ph. D. (Engineering), Scientific Secretary, Civil Protection University of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus (25, Mashinostroiteley Str., 220118, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dm ar@tut.by

Valery P. Kirlitsa – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kirlitsa@bsu.by