

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУ ПІНОКОКСУ ПРИ ВОГНЕЗАХИСТІ ТКАНИНИ ІНТУМЕСЦЕНТНИМ ПОКРИТТЯМ

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF PINOCOXY LAYER IN FIRE PROTECTION OF FABRICS WITH INTUMESCENT COATINGS

Цапко Ю.В., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0003-0625-0783, Цапко О.Ю., к.т.н., с.н.с., ORCID: 0000-0003-2298-068X, Бондаренко О.П., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0002-8164-6473 (Національний університет біоресурсів і природокористування України, Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського, Київський національний університет будівництва та архітектури, Український державний науково-дослідний інститут "Ресурс", м. Київ)

Tsapko Yu., Doctor of Technical Sciences, ORCID: 0000-0003-0625-0783, Tsapko A., PhD, Senior Research Fellow, ORCID: 0000-0003-2298-068X, Bondarenko O., PhD, Associate Professor, ORCID: 0000-0002-8164-6473 (National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kyiv National University of Construction and Architecture, Ukrainian State Research Institute "Resource")

Проведено аналіз вогнезахисних матеріалів для тканин і встановлено, що мізерність даних для пояснення і опису процесу вогнезахисту, нехтування еластичними покриттями призводить до загорання конструкцій з тканин під дією полум'я. У зв'язку з цим виникає необхідність визначення умов утворення бар'єру для горіння та поширення полум'я тканиною і встановлення механізму гальмування передачі температури до матеріалу.

The analysis of fire-retardant materials for textile materials was carried out and the scarcity of data for material processing, explanation and description of the process of fire protection, which leads to the ignition of fabric structures under the action of flame. Therefore, it is necessary to determine the conditions for the formation of a barrier to combustion and the spread of flame by the fabric and to establish a mechanism for inhibiting the transfer of temperature to the material. For this purpose, a method for determining the thermal conductivity during swelling of the coating is proposed, which allows to estimate the coefficient of thermal conductivity of the foam cocoa layer under high temperature action. According to experimental data and theoretical dependences, the volume heat capacity of the foam coke layer was calculated to be 429.5 kJ/(m³·K) and the thermal conductivity coefficient was

0.031 W/(m·K). As a result of research it is proved that the process of thermal insulation of textile material consists in the formation of soot-like products on the surface of the sample. Features of inhibition of the heat transfer process to the material, which is treated with an intumescent coating, are the formation on the fabric surface of a heat-protective layer of coke. The assessment of the maximum possible penetration of temperature through the thickness of the coating was performed. The temperature on the surface of the sample is significantly higher than the ignition temperature of the fabric, and on the unheated surface does not exceed 150 °C. Thus, there is reason to argue about the possibility of targeted regulation of fire protection processes of the fabric by applying coatings capable of forming a heat-insulating layer on the surface of the material, which inhibits the rate of heat transfer.

Ключові слова:

Захисні засоби, текстильний матеріал, горіння, втрата маси, оброблення поверхні тканини, спучення.

Protective equipment, textile material, combustion, weight loss, fabric surface treatment, swelling.

Вступ. Аналіз напрямків використання легко зведених конструкцій з текстильних займистих виробів під час тимчасового виконання тих чи інших завдань Збройних сил України та підрозділів ДСНС показав їхню актуальність в теперішній час, коли наметові споруди набрали широко застосування. Під час опалювання таких споруд можливе займання та швидке поширення пожежі. З огляду на той факт, що саме цей матеріал чутливий до впливу високої температури, підвищити рівень пожежної безпеки об'єктів, де використовуються будівельні конструкції з текстильних матеріалів можливо за допомогою їх вогнезахисного оброблення.

Для комплексного захисту деревини від загоряння використовуються суміші неорганічних солей, але вогнезахисне оброблення цими речовинами для текстильних матеріалів не придатне, оскільки вироби з тканин не жорсткі і вогнезахисне покриття осипається з поверхні, а з часом матеріал втрачає захисні властивості, що приводить до займання горючих конструкцій при дії високотемпературного полум'я. Підвищення ефективності системи неорганічних речовин, до яких додають окремі органічні компоненти, у певній мірі знижують процеси передачі тепла до матеріалу, але потребують нанесення значної кількості, підвищення атмосферостійкості та еластичності при коливаннях конструкції. Високу ефективність вогнезахисту матеріалів показують інтумесцентні покриття, які при високотемпературній дії утворюють на поверхні пінококсовий теплоізоляційний шар.

Тому дослідження, що направлені на визначення теплофізичних властивостей шару пінококсу при вогнезахисті тканини інтумесцентним покриттям, є актуальними.

Огляд останніх досліджень та публікацій. В роботі [1] було проведено широкомасштабні випробування вогнезахисної тканини для того, щоб отримати інформацію про поведінку вогню в реальному застосуванні. Отримані дані використовуватись як еталон при оцінці інформації результатів класифікаційних випробувань. Також були розроблені різні сценарії тестування, які моделювали як додатки в будівлях. Масштабні випробування показали важливість вимірювання димоутворення та виникнення полум'яних крапель у класифікаційній схемі. Але не наведені відповідні фізико-хімічні дані щодо зміни властивостей тканини в процесі експлуатації.

Експериментальні результати, які наведені в роботі [2], показали, що граничний індекс кисню вихідної тканини збільшився до 32%, а опір листа зменшився до 1,13 кОм. Під час піролізу вихідної та вогнезахисної тканини максимальна температура розкладання та максимальний викид легкого газу знизилися до 290°C, а вміст залишків вуглецю збільшився з 12,6% до 39,2% при 700 °C, що вказує на те, що полімеризація аніліну, легованого поліаніліном, призвела до вогнезахисних властивостей тканини. Але залишаються невирішеними питання, які пов'язані з механізмом утворення пінококсу.

В роботі [3] розглядається використання водно-спиртового розчину тетроексидсилану, водного розчину силікату натрію, фосфорутримуючих антипіренів для надання вогнезахисних властивостей природнім текстильним матеріалам. Досліджуються час та пікова швидкість тепловиділення, які є найважливішими факторами при прогнозуванні інтенсивності зростання пожежі. Однак, не вказано як витримують дані композиції зміну температурно-вологісних полів.

В роботі [4] за допомогою електронно-скануючої мікроскопії та енергодисперсійного мікроаналізу було показано, що чиста бавовняна тканина містить 68,77% вуглецю та 31,22% кисню. Після її модифікації на поверхні обробленої тканини утворюються частинки натрію – 0,02%, фосфору – 0,04% та калію – 0,05%, які розподілено досить нерівномірно. Показано, що в целюлозних матеріалах, модифікованих композиціями на основі силікату натрію та сечовини, гідрофосфату натрію, зростають вогнезахисні властивості. Проте, виконання даних робіт по вогнезахисту тканин потребує спеціального устаткування на стадії виготовлення матеріалів.

В роботі [5] органічне поєднання бору, фенілборазотної кислоти було пов'язано з розгалуженим поліетиленіміном, що було підтверджено випробуваннями. Термогравіметричний аналіз показав, що полімер в мольному співвідношенні 1:1 з етиленіміном демонструє оптимальну термоокислювальну стабільність, легко наноситься на бавовняні тканини

методом занурення з високим поглинанням в середовищі ацетону. Тканина з добавкою 33,8 мас. % антипірену володіє самозатухаючою здатністю. Аналіз морфології обуглювання оброблених тканин виявив вогнестійкість покриття за рахунок спучення.

В роботі [6] досліджено вплив ступеня однорідності золю SiO_2 на тривалість періоду індукції та якість вогнестійких покриттів на текстильних матеріалах. Перспективи використання ІЧ-спектроскопії як експрес-методу для вивчення фазового складу гелевого покриття, ступеня завершення гідролізу кремнійорганічного компонента та коригування параметрів для отримання високоякісного вогнестійкого бінарного покриття золі показала система антипірену SiO_2 . Однак, не сказані сфери застосування приведених виробів.

Таким чином, з літературних джерел встановлено, що вогнезахисні покриття здатні захищати поверхню текстильного матеріалу від впливу вогню при експлуатації, але не визначені параметри, які забезпечують стійкість до втрати вогнезахисних властивостей. Мізерність пояснення і опису процесу вогнезахисту тканин, нехтування застосуванням органічних речовин для утворення спученого шару коксу призводить до загорання конструкцій з текстильних матеріалів під дією полум'я. Тому встановлення параметрів захисту текстильних матеріалів і впливу покриттів на цей процес, обумовило необхідність проведення досліджень у даному напрямку.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є встановлення теплофізичних властивостей шару пінококсу при впливі високої температури на тканину, вогнезахищену інтумесцентним покриттям. Це дає можливість розширити область вогнезахисного захисту на об'єктах з застосуванням текстильних матеріалів.

Матеріали і методи досліджень. Для встановлення вогнезахисної ефективності текстильного матеріалу використовували зразки парусинової тканини, артикул 11293 (41% бавовна, 59% льон), розміром 310×140 мм (рис. 1) [7].

Зразки оброблювали покриттям, що утворює на поверхні захисну плівку та здатна під дією високої температури створити на поверхні пінококсний захисний шар. Така композиція представлена покриттям «ФАЄРВОЛ-ВУД». Отриману масу перемішували і наносили на зразок текстильного матеріалу у кількості 330 г/м^2 (рис. 1) [8].

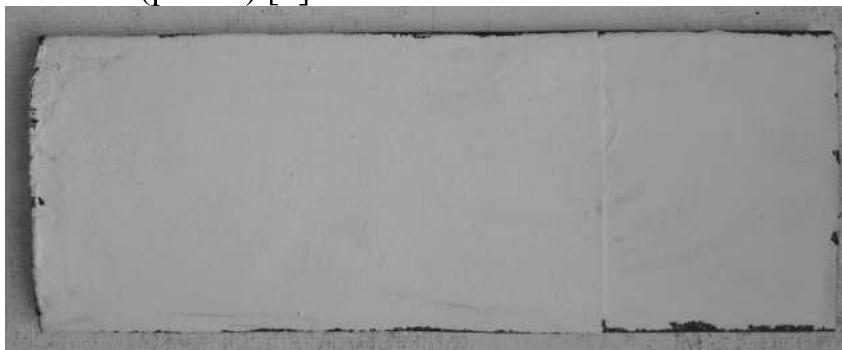


Рис. 1. Тканина, покрита інтумесцентним покриттям

Після сушіння до постійної маси проводили випробування оброблених зразків тканини.

Для проведення дослідження використовували установку з визначення займистості тканин, яка додатково була оснащена пристроєм для вимірювання температури на поверхні зразка в ході випробувань за допомогою термопари.

Зразок тканини, оброблений інтумесцентним покриттям, закріплювали у тримачі зразка та вставляли у випробувальну камеру. Зразок фіксували так, щоб кінець термопари притискувався до внутрішньої поверхні зразка. Запалювали палик, підводили до зразка тканини та вимірювали температуру на зворотній поверхні. По вимірних величинам визначали теплофізичні властивості та фіксували зміни покриття [9].

Дослідження з моделювання процесу теплопровідності покриття при термічній дії проводили з застосуванням основних положень математичної фізики [10].

Результати досліджень. Оскільки визначення теплофізичних характеристик вогнезахисної тканини пов'язано в необхідності виміру температури в тонкому шарі вогнезахисту (до 0,5 мм) має певні труднощі. Тому було запропоновано метод вирішення задачі теплопровідності для двохшарової пластини з різними теплофізичними властивостями. Так, у початковий момент часу до поверхні зразка вогнезахисної тканини підводиться постійний по часу тепловий потік q_0 , що підтримується постійним протягом всього процесу нагрівання і поширення температури проходить через покриття до досягнення критичної температури тканини. При цьому протилежна частина зразка адіабатизована ($q=0$).

Розглядалися дві області:

1 – зона спученого шару пінококсу, $0 < x \leq R$ (R – координата перетворення плівки покриття у спучений шар пінококсу, м);

2 – тканина (матеріал зразка з твердою речовиною вогнезахисного покриття) ($R - R_1$), м.

Диференціальні рівняння переносу тепла на поверхні тканини мають вигляд [11]:

для покриття

$$\frac{\partial^2 T_1(x, \tau)}{\partial x^2} - \frac{1}{a_1} \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial \tau} = 0 \quad (\tau > 0; 0 < x < R), \quad (1)$$

а безпосередньо у тканині

$$\frac{\partial^2 T_2(x, \tau)}{\partial x^2} - \frac{1}{a_2} \frac{\partial T_2(x, \tau)}{\partial \tau} = 0 \quad (\tau > 0; R < x < R_1), \quad (2)$$

з початковими та граничними умовами

$$T_1(x, 0) = T_2(x, 0) = T_0, \quad (3)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial x} = q_0 = \text{const}, \quad (4)$$

$$T_1(R, \tau) = T_2(R, \tau), \quad (5)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(R, \tau)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(R, \tau)}{\partial x}, \quad (6)$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2(x, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (7)$$

де $T_1(x, \tau)$, $T_2(x, \tau)$ – температурне поле вспученого шару пінококсу покриття і тканини в точках з координатами x в момент часу τ ;

a_1, a_2 – коефіцієнти теплопровідності покриття та тканини;

λ_1, λ_2 – коефіцієнти теплопровідності покриття та тканини;

$R, (R_1-R)$ – товщина покриття та тканини.

Після математичних перетворень задача теплопровідності (1)-(7), якщо температурне поле $T_2(x, \tau)$ для тканини в кожний момент часу рівномірно розподіленою по координаті x (однакова у всіх точках $R < x < R_1$), температурне поле $T_1(x, \tau)$ спученого шару пінококсу може бути записано у наступному виді [12]:

$$T_1(x, \tau) - T_1(0, \tau) = -\frac{q_0}{\lambda_1} \cdot x + \frac{\alpha(\tau)}{2\sqrt{\varphi_1}} \cdot x^2, \quad (8)$$

де $\alpha(\tau)$ – швидкість зміни в часі температури тканини.

При цьому зміна температури тканини описується наступним виразом:

$$\alpha(\tau) = \frac{\partial T_2(R, \tau)}{\partial \tau} = \frac{q_0}{[c_1 \rho_1 \cdot R + c_2 \rho_2 \cdot (R_1 - R)]}, \quad (9)$$

За експериментальними даними швидкість зміни температури тканини можна представити у виді:

$$\alpha(\tau) = \frac{\partial T_2(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{T_2(R, \tau_2) - T_2(R, \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (10)$$

Прирівнюючи (9) і (10) отримуємо рівняння для визначення об'ємної теплоємності шару спученого коксу:

$$c_1 \rho_1 = \frac{1}{R} \left[\frac{q_0 (\tau_2 - \tau_1)}{T_2(R, \tau_2) - T_2(R, \tau_1)} - c_2 \rho_2 (R_1 - R) \right]. \quad (11)$$

Якщо підставити $x=0$ і $x=R$ в залежність (8) то отримаємо рівняння:

$$T_1(R, \tau) = T_1(0, \tau) - \frac{q_0}{\lambda_1} \cdot R + \frac{\alpha(\tau)}{2\sqrt{\varphi_1}} \cdot R^2. \quad (12)$$

За експериментальними даними перепаду температур ΔT досліджуваного спученого шару коксу було визначена залежність у наступному виді:

$$T_1(R, \tau) - T_1(0, \tau) = \frac{q_0 \cdot R}{\lambda_1} - \frac{\alpha(\tau) \cdot R^2}{2\lambda_1} \cdot c_1 \rho_1. \quad (13)$$

З (13) визначено рівняння для розрахунку коефіцієнта теплопровідності:

$$\lambda_1 = \frac{q_0 \cdot R - 0,5\alpha(\tau) \cdot R^2 \cdot c_1 \rho_1}{T_1(R, \tau) - T_1(0, \tau)}, \quad (14)$$

За отриманою залежністю (14) розраховуємо теплопровідність спученого шару коксу за експериментальними значеннями теплового потоку, різниці температур і швидкості зміни температури тканини (рівняння (10)), геометричних розмірів і об'ємної теплоємності пінококсу розрахованої за рівнянням (11).

Для встановлення теплопровідності через інтумесцентне покриття на поверхні тканини були проведені дослідження при дії радіаційної панелі, що імітує джерело запалювання. Результати досліджень із займання зразка тканини, проведеними у лабораторних умовах, наведено на рис. 2.

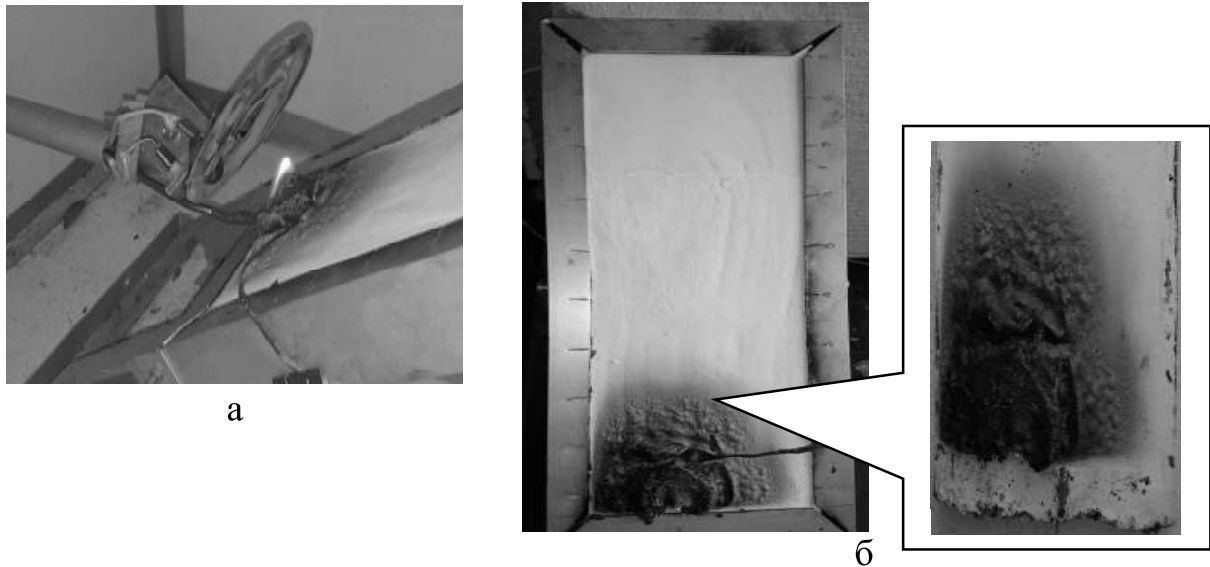


Рис. 2. Результати випробувань вогнезахисної тканини: *а* – вплив полум'я радіаційної панелі на зразок тканини; *б* – спучення покриття поверхні зразка тканини; *в* – утворення на поверхні горючої речовини теплоізолювального шару піно коксу

При дії полум'я пального на зразки вогнезахисної тканини почалося інтенсивне спучення та незначне підвищення температури на оберненій поверхні зразка. У результаті проведених випробувань встановлено, що під впливом полум'я протягом 600 с спучення для модельного зразка тканини, обробленого вогнезахисною композицією, склало близько 14 мм.

Результати досліджень з експериментального визначення динаміки температури на поверхні зразків тканини, у вигляді експериментальних кривих, які отримано за вище приведеною методикою, наведено на рис. 3.

Дослідження показали, що зразок вогнезахисної тканини витримав температурний вплив полум'я радіаційної панелі, при дії теплового потоку відбувалось спучення покриття, яке продовжувалося протягом 300 с, температура (рис. 3, крива 2) на внутрішній поверхні не перевищила 180 °С.

Визначення теплофізичних характеристик тканини без вогнезахисту проводили за методикою [13], результати досліджень приведено в табл. 1.

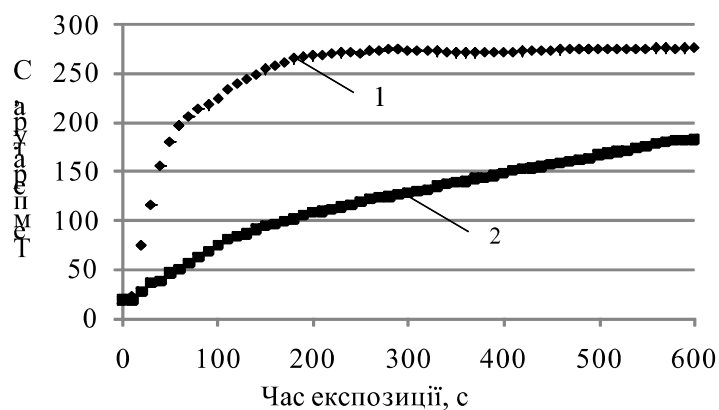


Рис. 3. Динаміка наростання температури на поверхні тканини при впливі полум'я радіаційної панелі: 1 – температура полум'я; 2 – температура на оберненій поверхні

Таблиця 1

Теплофізичні характеристики тканини

Назва матеріалу	Товщина, мм	Маса, г	Розрахункові характеристики виробів з деревини			
			Густина ρ , кг/м ³	Температуро-провідність, м ² /с	Теплопровідність λ , Вт/(м·К)	Теплоємність, кДж/(кг·К)
Тканина 310×140 мм	1,2	25,3	550,0	$16,2 \cdot 10^{-6}$	0,079	2,87

За отриманими під час випробувань даними температурних вимірювань (рис. 5), з використанням отриманих залежностей (11) і (14), розраховано теплофізичні властивості пінококсу. Так, об'ємна теплоємність шару пінококсу становила $429,5 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$, а коефіцієнт теплопровідності склав $0,031 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ відповідно.

Таким чином, отримані дослідження з визначення займистості вогнезахищеної тканини, відповідають властивостям утворення теплостійкого шару пінококсу під дією високотемпературного полум'я, а значить показують стійкість вогнезахисної композиції до впливу високої температури.

Висновки. Особливості гальмування процесу передавання тепла до матеріалу, що оброблений інтумесцентним покриттям, полягають в утворенні на поверхні тканини теплозахисного шару коксу. Так, на поверхні зразка була створена температура, що значно перевищила температуру займання тканини, а на необігрітій поверхні не перевищила $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Проведено моделювання процесу передавання тепла через піно коксовий шар на поверхні тканини при її захисту інтумесцентним покриттям, отримані залежності, що дозволяють одержувати зміну динаміки теплопередачі при спучуванні покриття та визначено коефіцієнт теплопровідності. За експериментальними даними і отриманими залежностями розраховано об'ємну теплоємність шару піно коксу, що становить $429,5 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ та коефіцієнт теплопровідності, що склав $0,031 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Подяка. Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку проекту (реєстраційний номер № 0121U001007), який виконується за рахунок бюджетного фінансування в 2021-2022 р.р., а також на розробку наукових тем у програмі наукового співробітництва COST Action CA20139 «Холістичне проектування більш високих дерев'яних будівель» (HELEN).

1. Blomqvist P., Bergstrand A., Neumann N., Thureson P., Bengtsson S. Fire safety of textile membranes in temporary structures. Fire and Materials / 14th International Conference and Exhibition, Proceedings. – 2015. – pp. 554-567.

2. Zhou Q., Shao J., Zhou Q., Chen J., Zhou T. In situ polymerization of polyaniline on cotton fabrics with phytic acid as a novel efficient dopant for flame retardancy and conductivity switching / New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44(8). – pp. 3504-3513.

3. Takey Y., Taussarova B.R., Burkytbay A. Investigation of heat processed cellulose textile materials of sol-gel composition / Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. – 2020. – Vol. 6. – pp. 236-240.

4. Tausarova B.R., Stasenko A.Yu. Giving flame retardant properties to cellulosic textile Materials using Sol-gel technology / Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. – 2020. – Vol. 4. – pp. 365-372.

5. Chan Y.Sh., Si L., Lee I.K., Ng P.F., Chen L., Yu B., Hu Yu., Yuen K.K.R., Xin H.J., Fe B. A novel boron-nitrogen intumescent flame retardant coating / Cellulose. – 2018. – Vol. 25. – pp. 843-857. DOI: [10.1007/s10570-017-1577-2](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1577-2).

6. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotaryova O., Hapon Y., Emen F.M. Formation of fire retardant properties in elastic silica coatings for textile materials / Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 1006. – pp. 25-31.

7. Tsapko Yu., Tsapko A., Bondarenko O. Research of conditions of removal of fire protection from building construction / Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 864. – pp. 141-148. DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.864.141](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.864.141).

8. Tsapko Yu., Tsapko A., Bondarenko O. Determination of the laws of thermal resistance of wood in application of fire-retardant fabric coatings / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – Vol. 2. – 2/10 (104). – 2020. – pp. 13-18. DOI: [10.15587/1729-4061.2020.200467](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.200467).

9. Tsapko Yu.V., Tsapko A.Yu., Bondarenko O.P. Research of conditions of removal of fire protection from building construction / Key Engineering Materials. Actual Problems of Engineering Mechanics: Materials Science and Technologies. 2020. – Vol. 864. – pp. 141-148. doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.864.1](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.864.1).

10. Tsapko Yu., Lomaha V., Bondarenko O., Sukhanevych M. Research of Mechanism of Fire Protection with Wood Lacquer / Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 1006. – pp. 32-40. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1006.32>.

11. Potter M.C. Engineering analysis. – New York: Springer, 2018. – 444 p.

12. Janna W.S. Engineering Heat Transfer. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2010. – 692 p.

13. Tsapko Yu., Zavialov D., Bondarenko O., Marchenco N. Determination of thermal and physical characteristics of dead pine wood thermal insulation products / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – Vol. 4. – 4/10 (100). – 2019. – pp. 37-43. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.175346>.