

Балакин Вячеслав Михайлович – ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»; e-mail: balakin_v.m@mail.ru; г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 35; тел.: 89222099191, 83433571457; к.х.н., доцент; профессор кафедры технологии переработки пластмасс.

Селезнев Андрей Михайлович – e-mail: seleznev_a.m@mail.ru; тел.: +79506400926; кафедра технологии переработки пластмасс; аспирант.

Balakin Vyacheslav Mixajlovich – "Ural State Forestry University"; e-mail: balakin_v.m@mail.ru; 35, Siberian Route street, Ekaterinburg, Russia; phone +79222099191, +73433571457; cand. of chem. sc.; associate professor; professor of plastic processing technology.

Белов Владимир Владимирович – Уральский институт ГПС МЧС России; e-mail: kursbel@mail.ru; г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; тел.: +79530091153; курсант.

Seleznev Andrew Michailovich – e-mail: seleznev_a.m@mail.ru; phone: +79506400926; the department of technology plastics materials processing; post-graduate student.

Belov Vladimir Vladimirovich – Ural Institute SFS EMERCOM of Russia; e-mail: kursbel@mail.ru; 22, Mira street, Yekaterinburg, Russia; phone: +79530091153; cadet.

УДК 699.81; 536.46

В.Г. Крупкин, Г.Н. Мохин, Н.А. Халтуринский

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ
ОГНЕЗАЩИТНЫМИ ВСПУЧИВАЮЩИМИСЯ СОСТАВАМИ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОЖАРА**

Под воздействием пожара активные огнезащитные вспучивающиеся составы образуют многослойные каркасы на поверхности защищаемых изделий. В работе развивается модель, описывающая образование многослойной структуры в случае распространения фронта разложения в пульсирующем режиме. Предполагается, что такие режимы возникают вследствие наличия экзотермической стадии в суммарно-эндотермических реакциях разложения. При достижении критической температуры тонкий слой исходного состава быстро вспучивается и карбонизируется с образованием защитного слоя, на один-два порядка превышающего исходный по толщине. Таким образом, происходит послойное разложение состава, обеспечивающее хорошую огнезащиту. Рассчитано время, в течение которого огнезащитный состав изолирует изделие от воздействия пожара при заданном законе роста температуры пожара.

Огнезащитные вспучивающиеся составы; пульсирующий режим; многослойные структуры; пожаробезопасность.

V.G. Krupkin, G.N. Mokhin, N.A. Khalturinsky

**MODELING OF THE FORMATION OF MULTILAYERED STRUCTURE BY
FIRE-RETARDANT INTUMESCENT COATINGS UNDER THE INFLUENCE
OF A FIRE**

Active fire-retardant intumescent coatings form multilayered structures on protected surfaces under the influence of fire. A model is developed that describes the formation of multilayered structures in pulsed modes of propagation of the decomposition front. It is assumed that these modes occur due to an exothermal stage in the net endothermal reactions of decomposition. Upon reaching a critical surface temperature a thin reactive layer is rapidly transformed into char layer 1-2 orders of the magnitude thicker than the original one. Thus the coating decomposes layer by layer and ensures excellent protection under fire. The time of fire-retardant action of the intumescent coating is calculated.

Fire-retardant intumescent coatings; pulsed mode; multilayered structures; fire safety.

Введение. Создание надежных огнезащитных составов и выяснение механизма их действия остается одной из актуальных задач науки и технологии. К числу наиболее перспективных относятся активные огнезащитные составы [1].

Огнезащитный вспучивающийся состав, разработанный в ИХФ РАН [2], наносится тонким слоем на изделие и вспучивается при нагреве его выше определенной температуры. Эксперименты показывают, что тонкий слой защитного покрытия (порядка 1 мм) под воздействием высокой температуры начинает образовывать высокопористый карбонизированный каркас, толщина которого на один-два порядка превышает толщину исходного слоя покрытия. Для таких составов был экспериментально обнаружен эффект послойного разложения, который указывает на возникновение пульсирующих режимов распространения фронта химического превращения. В работах [3], [4] была предложена модель распространения фронта в пульсирующем режиме, использующая минимальное число эмпирических параметров.

В настоящей работе на основе этой модели рассматривается задача об образовании многослойного карбонизированного каркаса в условиях, моделирующих воздействие пожара в замкнутом помещении при заданном законе роста температуры пожара.

1. Постановка задачи. Построение количественной теории разложения огнезащитных вспучивающихся составов с учетом детального механизма реакций до сих пор является сложной задачей [5] и существующие до настоящего времени модели [6–8] строились на основе гипотез о механизмах процесса. Ни одна из этих моделей не позволяет объяснить образование многослойной структуры карбонизированного каркаса, наблюдаемого в эксперименте для некоторых составов, когда фронт разложения распространяется в пульсирующем режиме.

В настоящей работе развивается предложенная нами ранее модель [3], [4], описывающая распространение фронта разложения и трансформации огнезащитного покрытия при возникновении пульсирующего режима. При нагреве внешней поверхности активного покрытия до критической температуры происходит быстрое разложение приповерхностного слоя исходного состава конечной толщины с образованием слоя карбонизированного каркаса. Общая толщина каркаса вырастет скачкообразно за относительно короткое время, и химическая реакция прекращается. При дальнейшем прогреве каркаса температура под ним опять повышается, и процесс повторяется.

Пульсирующие режимы распространения горения в конденсированной фазе были обнаружены в работе [9]. При определенном соотношении между параметрами системы равномерное распространение фронта химической реакции становится неустойчивым, и возникает пульсирующий режим горения. Существование пульсирующих режимов было обнаружено экспериментально при исследовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [10]. В ходе экзотермической реакции выделяющееся тепло локально ускоряет скорость реакции, но вследствие особенностей химической кинетики равномерное распространение фронта горения становится невозможным.

Аналогичные эффекты могут иметь место и в случае пульсирующего режима распространения фронта разложения огнезащитного состава с образованием многослойного каркаса. Такой процесс возможен, если какая-либо из стадий в механизме разложения материала осуществляется экзотермически, т.е. может протекать с самоускорением. Можно предположить, что если бы все стадии реакции протекали эндотермически, то они бы замедлялись по мере разложения вещества, и пульсирующий режим был бы невозможным.

2. Математическая модель и основные уравнения. Рассмотрим полупространство, заполненное огнезащитным материалом с исходной температурой T_0 . В момент времени $t = 0$ температура на поверхности вещества начинает расти. Будем считать, что зависимость температуры поверхности от времени описывается известной функцией $T_b = T_b(t)$. В реальных пожарах в замкнутых помещениях эта температура растет по мере развития пожара. Кривая нагрева, полученная в наших экспериментах, с высокой точностью аппроксимируется функцией $T_b(t) = a + b \ln(t)$, где $a = 342$, $b = 147$, температура измеряется в градусах Цельсия, а время – в минутах ($t \geq 1$). Вследствие прогрева материала температура на его поверхности повышается и достигает критической температуры T^* , при которой начинается химическая реакция. В существующих моделях для активных огнезащитных составов температура T^* принимается постоянной для заданного состава, поэтому мы также будем считать эту температуру постоянной. Она определяется из данных по кинетике разложения материала или из эксперимента.

Будем предполагать, что при образовании нового слоя карбонизированного каркаса отсутствуют потери массы, т.е. при газификации весь выделившийся газ остается запертым внутри пор каркаса. Это предположение достаточно хорошо выполняется при образовании слоев каркаса, которые лежат ниже уже образовавшихся слоев.

Для высокопористого каркаса коэффициент теплопроводности оказывается заметно меньшим, чем для исходного материала. При пористости, стремящейся к 1, коэффициент теплопроводности стремится к значению для газовой фазы.

В данных предположениях уравнения вместе с начальными и граничными условиями в безразмерных величинах имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \sigma \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2}, \quad \xi > \delta(\tau) \quad \text{и} \quad \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2}, \quad \xi < \delta(\tau),$$

$$\tau = 0, \quad 0 \leq \xi < 1: \quad \theta = 1; \quad 1 \leq \xi < \infty: \quad \theta = 0,$$

$$\tau > 0, \quad \xi = 0: \quad \theta = \theta_b(\tau); \quad \xi \rightarrow \infty: \quad \theta = 0.$$

На границе раздела между исходным составом и карбонизированным каркасом:

$$\tau > 0, \quad \xi = \delta(\tau): \quad \theta(\delta - 0) = \theta(\delta + 0), \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi}(\delta - 0) = \lambda \frac{\partial \theta}{\partial \xi}(\delta + 0).$$

Здесь введены следующие безразмерные переменные и параметры: $\xi = x/L$ – безразмерная координата, $\tau = t / (L^2 / a_2)$ – безразмерное время, $\theta = (T - T_0) / (T^* - T_0)$ – безразмерная температура, $\theta_b(\tau) = (T_b(t) - T_0) / (T^* - T_0)$ – безразмерная температура на поверхности каркаса, $\delta(\tau)$ – текущая толщина карбонизированного каркаса в безразмерных единицах, L – толщина единичного слоя карбонизированного каркаса, a_2 – теплопроводность исходного слоя, σ и λ – отношение коэффициентов теплопроводности и теплопроводности исходного состава и каркаса. В расчетах принимались значения, полученные в эксперименте для состава [2], а именно: $T^* = 240$ °C, $\lambda = 5$, $\sigma = 1/12$.

В ходе численного решения толщина каркаса изменялась скачкообразно при достижении критической температуры на границе раздела между карбонизированным каркасом и исходным слоем.

3. Результаты. Рассчитанное по описанной выше модели время образования новых слоев каркаса показано в табл. 1.

Таблица 1

Рассчитанное время образования новых слоев каркаса

δ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
τ	0	40	80	125	176	233	296	364	438	518

В работе [4] изучалась модель с постоянной температурой пожара $\theta_b = \text{const}$. Было найдено, что рассчитанное по указанной модели время образования новых слоев каркаса аппроксимируется квадратичной функцией $\tau \sim B \delta^2$, где B обратно квадратично зависит от θ_b . Толщина карбонизированного каркаса примерно пропорциональна первой степени θ_b и квадратному корню из времени: $\delta(\tau) \sim \theta_b \tau^{0.5}$.

В настоящей работе изучается случай, когда температура пожара растет, соответственно повышается и тепловая нагрузка на огнезащитный слой. Из таблицы видно, что число слоев сначала возрастает пропорционально первой степени времени, а затем, по мере уменьшения скорости роста температуры пожара, слои образуются с большими интервалами.

Зависимость температуры на границе раздела между карбонизированным каркасом и исходным составом от времени (рис. 1) показывает, что после быстрого образования первых слоев карбонизированного каркаса температура на границе раздела между исходным составом и карбонизированным каркасом колеблется в небольших пределах (приблизительно от $0,9 T^*$ до T^*). Эти колебания связаны со скачкообразным увеличением толщины каркаса.

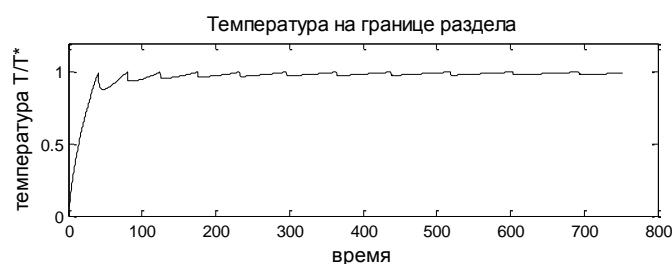


Рис. 1. Температура на границе раздела между исходным составом и каркасом

Обсуждение и выводы. Разработанная в данной работе модель предсказывает некоторые параметры экспериментально наблюдаемых пульсирующих режимов распространения фронта разложения. Мы предполагаем, что это связано с экзотермичностью одной из стадий механизма разложения, которая вызывает кратковременное самоускорение разложения и быструю трансформацию слоя исходного вещества. Этот вопрос требует дополнительных исследований и создания более сложных моделей, которые учитывают конечную скорость химической реакции, тонкую структуру фронта разложения и позволяют определить распределение температуры внутри реагирующего слоя в ходе его разложения.

Однако такие более сложные модели будут содержать большое число параметров, многие из которых сложно определить в эксперименте. Это затрудняет количественные оценки и сравнение с экспериментом. Анализ основных временных и пространственных масштабов процесса и найденные зависимости между безразмерными параметрами будут полезны в выявлении основных закономерностей разложения с учетом более сложных кинетических схем и тонкой структуры фронта.

Соотношения между температурой пожара, временем воздействия, толщиной и числом слоев карбонизированного каркаса позволяют вывести формулы, пригодные для решения практических задач огнезащиты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Weil E.D.* Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review // *Journal of Fire Sciences*. – 2011. – Vol. 29. – P. 259.
2. *Халтуринский Н.А., Крупкин В.Г.* О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2011. – Т. 20, № 10. – С. 33.
3. *Крупкин В.Г., Мохин Г.Н., Халтуринский Н.А.* Моделирование пульсирующих режимов разложения активных огнезащитных составов // *Горение и взрыв*. Вып. 6 / Под ред. С.М. Фролова. – М.: Торус-Пресс, 2013. – С. 187.
4. *Крупкин В.Г., Мохин Г.Н., Халтуринский Н.А.* Пульсирующие режимы образования многослойной структуры на поверхности огнезащитных вспучивающихся составов // *Хим. физика*. – 2013. – Т. 32, № 7. – С. 1.
5. *Lewin M.* Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 88. – P. 13.
6. *Buckmaster J., Anderson C., Nachman A.* A model for intumescent paints // *Int. J. of Eng. Sci.* – 1986. – Vol. 24. – P. 263.
7. *Shih Y.C., Cheung F.B., Koo J.H.* Theoretical Modeling of Intumescent Fire-Retardant Materials // *Journal of Fire Sciences*. – 1998. – Vol. 16. – P. 46.
8. *Di Blasi C., Branca C.* Mathematical model for the nonsteady decomposition of intumescent coatings // *AIChE Journal*. – 2001. – Vol. 47. – P. 2359.
9. *Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // *ФГВ*. – 1971. – Т. 7, № 1. – С. 19.
10. *Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П.* Новые явления при горении конденсированных систем // *Докл. АН СССР*. – 1973. – Т. 208, № 4. – С. 892.

Статью рекомендовал к опубликованию к.ф.-м.н. Б.С. Ермолаев.

Крупкин Владимир Герцович – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН); e-mail: krupkin@chph.ras.ru; 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; тел.: +74959397295; зам. директора; в.н.с.; д.ф.-м.н.

Мохин Григорий Николаевич – e-mail: mokhin@gmail.com; тел.: +74959397295; отдел горения и взрыва; с.н.с.; к.ф.-м.н.

Халтуринский Николай Александрович – e-mail: khalt@chph.ras.ru; тел.: +74959397361; отдел горения и взрыва; г.н.с.; д.ф.-м.н.; профессор.

Krupkin Vladimir Gercovich – Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences; e-mail: krupkin@chph.ras.ru; 4, Kosygin street, Moscow, 119991, Russia; phone: +74959397295; deputy director; leading researcher; dr. of phis.-math. sc.

Mokhin Grigory Nikolaevich – e-mail: mokhin@gmail.com; phone: +74959397295; department of combustion and explosions; senior researcher; cand. of phis.-math. sc.

Khalturinsky Nikolay Alexandrovich – e-mail: khalt@chph.ras.ru; phone: +74959397361; department of combustion and explosions; chief researcher; dr. of phis.-math. sc.; professor.