

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ**

На правах рукопису

Пастухов Павло Васильович

УДК 614.841:678

**ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА
ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ**

21.06.02 – пожежна безпека

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник:
кандидат технічних наук,
доцент О.І.Лавренюк

Львів – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1. Хімічна будова, пожежовибухонебезпечні властивості та застосування епоксидних полімерів	11
1.2. Особливості процесів піролізу та горіння епоксидних полімерних матеріалів	18
1.3. Способи керованого зниження горючості епоксидних полімерних матеріалів	24
1.4. Обґрунтування мети роботи і постановка задачі дослідження	35
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	37
2.1. Теоретичне обґрунтування вибору антипірену для епоксіамінних композицій	37
2.2. Вихідні речовини, матеріали та методика одержання зразків	42
2.3. Методика визначення групи горючості	46
2.4. Методика визначення температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій	47
2.5. Методика визначення швидкості поширення полум'я	48
2.6. Методи диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів	49
2.7. Методика визначення коефіцієнта димоутворення	49
2.8. Методика ІЧ-спектроскопічних досліджень	50
2.9. Методика визначення міцності на розрив	50
2.10. Методика випробування на твердість	51
2.11. Методика визначення водо- та хімічтійкості композицій	51
2.12. Статистична обробка результатів досліджень	52

2.13. Висновки	53
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ	55
3.1. ІЧ-спектроскопічний аналіз процесу структурування епоксіамінних композицій за участю антипірена-затвердника	55
3.2. Вплив антипірена на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксіамінних композицій	61
3.3. Експериментальне визначення температур займання та самозаймання полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксидних смол	70
3.4. Група горючості епоксіамінних композицій	75
3.5. Вплив антипірена-затвердника на процеси димоутворення при горінні епоксиполімерів	80
3.6. Висновки	84
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ	86
4.1. Поверхнева твердість епоксикомпозитів	87
4.2. Виявлення впливу купрум(II) гідроксокарбонату на міцність епоксіамінних композицій	89
4.3. Водостійкість та хімічностійкість модифікованих епоксіамінних композицій	91
4.4. Оптимізація складу полімерних композицій зі зниженою горючістю на основі модифікованих епоксидних смол	95
4.5. Принципова технологічна схема одержання полімерних матеріалів на основі епоксидних смол зі зниженою горючістю	99
4.6. Висновки	107
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	111
ДОДАТКИ	125

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

КІ – кисневий індекс, %;

Hal – атом галогену;

М – нейтральна молекула, наприклад водень;

ЕД-20 – епоксидіанова смола відповідної марки;

ПЕПА – поліетиленполіамін;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

ДТГ – диференційний термогравіметричний аналіз;

ТГА – термогравіметричний аналіз;

t_z – температура займання, °С;

T_c – температура самозаймання, °С;

t_{\max} – максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °С;

t_0 – початкова температура випробувань, °С;

Δt_{\max} – максимальний приріст температури, °С;

τ – час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, хв.;

m_n – маса зразка до випробування на горючість, г;

m_k – маса зразка після випробування на горючість, г;

Δm – втрата маси зразка після випробування на горючість, г;

v – швидкість горіння, м/с;

l – довжина частинки, яка згоріла, м;

τ – тривалість горіння на відстань l , с;

F – поверхнева твердість, МПа;

G – навантаження, при якому вдавлювався конусоподібний індентор у зразок, Н;

S – глибина проникнення конусоподібного індентора у зразок, м;

ΔM – зміна маси зразка після витримки у певному середовищі, %;

M – маса досліджуваного зразка до першого занурення його в середовище, г;

M_1 – маса досліджуваного зразка після витримки в середовищі, г;

F_p – навантаження, при якому зруйнувався зразок, Н;

A_o – початковий поперечний переріз зразка, мм²;

σ_p – міцність на розрив, МПа;

D_m – коефіцієнт димоутворення, м²/кг;

V – об'єм камери вимірювання коефіцієнта димоутворення, м³;

L – довжина шляху променя світла в задимленому середовищі, м;

m – маса зразка, кг;

T_o – значення світлопропускання, %.

T_{min} – відповідно значення початкового та кінцевого світлопропускання, %;

$\varphi_{ни}$ – концентрація насиченої пари;

φ_n – нижня концентраційна межа поширення полум'я.

ВСТУП

Актуальність теми. Важливою проблемою для багатьох країн світу, в тому числі і для України, є надзвичайні ситуації, зокрема пожежі. Останніми роками існує тенденція до збільшення їх кількості. Особливу увагу привертають пожежі, які сталися внаслідок займання полімерних матеріалів, адже збільшуються економічні, екологічні, соціальні збитки від них. Навіть у тих країнах, де досягнуті певні успіхи із зменшенням кількості пожеж, вони продовжують завдавати великих збитків [1, 2]. Тому пошуки шляхів зниження горючості полімерних матеріалів, зменшення виділення диму, токсичних продуктів під час їх горіння є одним із основних завдань пожежної безпеки.

Полімерні матеріали на основі епоксидних смол посідають провідне місце у різних сферах промисловості України. Їх застосовують як герметики, клеї, заливні компаунди, антикорозійні покриття тощо. Це пов'язано з тим, що епоксиполімерні матеріали мають цілий ряд переваг: вони характеризуються малою в'язкістю, високою адгезійною міцністю до різних матеріалів, достатньою механічною міцністю та стійкістю в нейтральних середовищах. Однак, їм притаманні такі недоліки як низька тепло- і термостійкість, підвищена пожежна небезпека, що часто обмежує їх застосування. Але завдяки добрій сумісності епоксидних смол з багатьма типами полярних органічних речовин, доброму змочуванню поверхонь різних наповнювачів і субстратів та високій адгезії до них, відкриваються широкі можливості для їх модифікування.

Роботи зі зниження горючості епоксиполімерних матеріалів ведуться давно. Вони розвиваються в декількох напрямках: застосування антипіренів реакційноздатного типу для синтезу смол, застосування антипіренів у якості затвердників, використання адитивних антипіренів. У підсумку асортимент антипіренів, придатних для зниження горючості полімерів, дуже різноманітний.

Втім, як свідчать літературні дані, найпоширенішим методом зниження горючості епоксиполімерів є їх модифікування сполуками, що містять галогени, фосфор, азот, а також введення в полімерну матрицю наповнювачів. Однак такі

системи практично не вивчені. Відомості про вплив антипіренів на пожежонебезпечність епоксиполімерів не носять системного характеру. Практично відсутні дослідження стосовно впливу антипіренів на фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалів на їх основі.

Пошук нових хімічних речовин, які б ефективно знижували горючість композиційних матеріалів на основі епоксидних смол, добре суміщалися з полімером, не погіршуючи фізико-механічні властивості матеріалів, а також були б нетоксичними, доступними та відносно недорогими є актуальним питанням і має як теоретичний, так і практичний інтерес.

Науковим підґрунтям такого пошуку є розкриття особливостей впливу модифікувальних добавок на показники пожежної безпеки та експлуатаційні характеристики матеріалів на основі епоксидних смол, що і обумовило актуальність дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі процесів горіння та загальної хімії Львівського державного університету безпеки життєдіяльності відповідно до “Концепції Державної цільової соціальної програми забезпечення пожежної безпеки на 2011-2015 роки”, затвердженої розпорядженням Кабінету Міністрів України від 29 грудня 2010 р. № 2348-р та “Державної цільової соціальної програми забезпечення пожежної безпеки на 2012-2015 роки”, затвердженої постановою Кабінету Міністрів України від 1 червня 2012 р. № 590, у рамках виконання науково-дослідної роботи кафедри та університету “Композиційні матеріали на основі епоксидних смол з пониженою горючістю” (номер державної реєстрації 0116U005258), в якій здобувач був виконавцем.

Ідея роботи полягає у зниженні горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол шляхом введення до їх складу купрум(II) гідроксокарбонату, який, завдяки зв'язуванню з поліетиленполіаміном, одночасно виконує функцію антипірена і затвердника.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розкриття особливостей впливу купрум(II) гідроксокарбонату на показники пожежної безпеки епоксіамінних композицій.

Для реалізації мети визначено та поставлено до розв'язання наступні задачі дослідження:

- провести аналіз пожежної безпеки епоксіамінних матеріалів та чинників, які впливають на показники пожежної безпеки;
- виявити шляхи зниження горючості епоксіамінних композицій;
- розробити методика отримання модифікованих антипіреном епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю;
- виявити вплив антипірена на показники пожежної безпеки епоксіамінних композицій;
- встановити вплив співвідношення компонентів на фізико-механічні та експлуатаційні властивості композицій;
- розробити проект технічних документів на виготовлення і застосування епоксіамінної композиції з пониженою пожежною безпекою та поліпшеними експлуатаційними властивостями.

Об'єкт дослідження – показники пожежної безпеки модифікованих епоксіамінних композицій.

Предмет дослідження – вплив купрум(II) гідроксокарбонату на показники пожежної безпеки епоксіамінних композицій.

Методи досліджень. Основні результати роботи одержані з використанням сучасних методів досліджень: інфрачервоної спектроскопії, термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів. Горючість, коефіцієнт димоутворення, температуру займання та самозаймання, швидкість поширення полум'я, міцність на розрив, поверхневу твердість, водо- та хімістійкість визначено за стандартними методиками із застосуванням метрологічно атестованого обладнання та повірених засобів вимірювання. Вірогідність одержаних результатів підтверджено статистичною обробкою з використанням комп'ютерного програмного забезпечення MathCAD.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розкритті особливостей впливу купрум(II) гідроксокарбонату на показники пожежонебезпечності епоксіамінних композицій як наукове підґрунтя зниження їх горючості, при цьому:

– вперше науково обґрунтовано та експериментально встановлено, що введення в епоксіамінні композиції купрум(II) гідроксокарбонату в кількості від 20 до 40 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого призводить до отримання композиції з пониженою горючістю та поліпшеними експлуатаційними властивостями;

– набуло подальшого розвитку застосування модифікувальних добавок до епоксіамінних композицій, які знижують пожежну небезпеку та забезпечують збереження на належному рівні експлуатаційних характеристик;

– удосконалено технологію одержання епоксіамінних композицій з пониженою горючістю та поліпшеними експлуатаційними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі проведених експериментальних досліджень розроблено нові епоксіамінні композиції зі зниженою горючістю, що не містять галогенів. Завдяки застосуванню нового антипірена-затвердника одержані композиції не поширюють полум'я і є самозгасаючими. Вони характеризуються високою міцністю, твердістю, водо- та хімістійкістю, що є передумовою успішного їх використання в якості компаундів різноманітного призначення, захисних покриттів, герметиків, шпаклівок чи преміксів на об'єктах, де висуваються жорсткі вимоги щодо пожежної безпеки.

Результати дисертаційних досліджень апробовано та впроваджено в роботу ТДВ “Стрий Авто”. Підтверджено перспективність застосування в промисловості полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксидних смол зі зниженою горючістю й поліпшеними експлуатаційними властивостями. Отримані в роботі результати також впроваджено в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності при викладанні

дисциплін: “Теорія розвитку та припинення горіння”, “Теорія горіння та вибуху”, “Теоретичні основи пожежовибухонебезпечності”.

Особистий внесок здобувача полягає у формуванні наукових ідей, постановці мети і завдань досліджень, виборі методик та об’єкту досліджень. Аналіз вітчизняних та закордонних літературних джерел, виконання експериментальної частини, формулювання основних висновків роботи проведені автором самостійно. Обробка експериментальних даних та оформлення публікацій здійснені в співпраці з колегами.

Апробація результатів роботи. Основні результати досліджень були представлені на II Міжнародній науково-практичній конференції: “Пожежна безпека: теорія і практика” (Черкаси, 2012); Всеукраїнській науково-практичній конференції “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія та практика)” (Харків, 2014); II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием “Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы” (Улан-Удэ, 2014); Международной научно-практической конференции “Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации” (Гомель, 2014); VII Міжнародній науково-практичній конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (Черкаси, 2016).

Публікації. Основний зміст роботи опубліковано в 5 статтях у фахових виданнях ДАК України та 1 статті у виданні, яке включено до міжнародних наукометричних баз, а також у матеріалах 5 доповідей на науково-технічних конференціях. За результатами роботи оформлено заявку на отримання патенту України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних в роботі літературних джерел і додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 124 сторінках друкованого тексту, що містить: 20 рисунків, 13 таблиць та 2 додатки.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Хімічна будова, пожежовибухонебезпечні властивості та застосування епоксидних полімерів

Основою для цілої низки ефективних матеріалів різного цільового призначення є епоксидні смоли. Це олігомерні сполуки, які містять в молекулі не менше двох епоксидних чи гліцидних груп [3]. Залежно від вихідних матеріалів епоксидні смоли умовно поділяють на 4 групи: смоли на основі дифенілолпропану, інших двохатомних фенолів, аліфатичних спиртів та продукти епоксидування ненасичених сполук [4-6]. Однак в промисловості найчастіше (більше 70% світового виробництва епоксидних смол) використовують діанові смоли (табл. 1.1), які одержують на основі дифенілолпропану та епіхлоргідрину [7].

Таблиця 1.1

Властивості епоксидіанових епоксидних смол

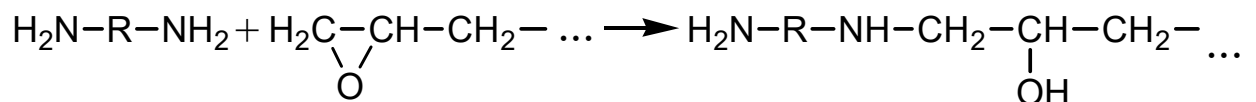
Молекулярна маса	Вміст епоксидних груп, мас. %	Вміст гідроксильних груп, мас. %	Температура розм'якшення, °С	В'язкість при 40°С, Па·с
350-400	24,2-21,5	0,8-0,1	–	0,8-2
400-600	21,5-14,5	2,5-0,8	–	20-60
600-800	14,05-10,0	4,6-2,5	–	2*
800-1000	10,0-8,0	5,1-4,6	55-50	–
1000-1400	8,0-6,0	6,0-5,1	70-55	–
1400-1800	6,0-4,0	6,5-6,0	85-70	–
1800-3500	4,0-2,0	6,8-6,5	100-85	–

* при 100°С

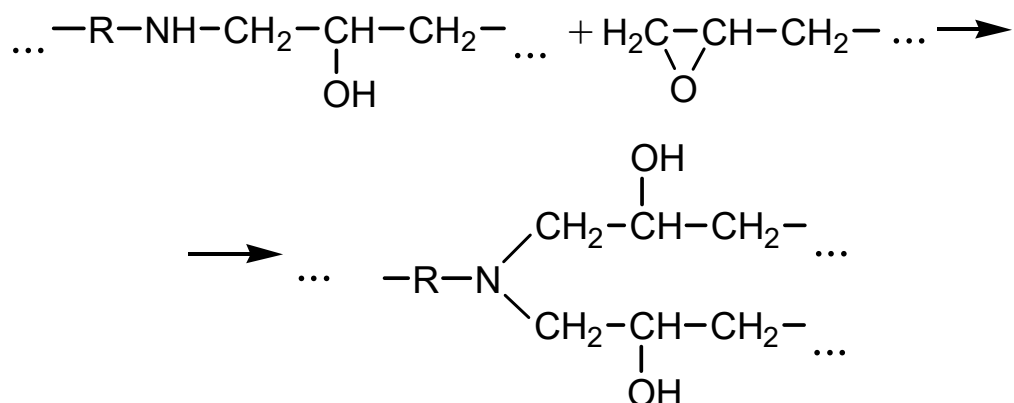
Молекули епоксидних олігомерів в основному лінійні. Епоксидні полімери утворюються внаслідок хімічної взаємодії функційних груп олігомерів з різними типами реакційноздатних речовин, так званими

затвердниками. В результаті затверднення утворюються поперечні зв'язки, полімери набувають просторово зшитої, тривимірної структури. Затверднення, як правило, протікає за двома основними механізмами: внаслідок каталітичної полімеризації епоксидних груп або хімічної взаємодії затвердника як з епоксидними, так і з гідроксильними групами олігомера [8].

На даний час відомо більше сотні промислових марок затвердників [9, 10]. Вибір затвердника визначається конкретним призначенням затвердненого полімеру, умовами його формування та експлуатації. В промисловості переважно застосовують затвердники амінного типу. До затвердників амінного типу належать сполуки, які мають вільні аміногрупи. В якості таких затвердників застосовують аліфатичні, аліциклічні, арилаліфатичні, ароматичні ди- і поліаміни, продукти їх модифікації, а також олігоамідоаміни з кінцевими амінними групами. Амінні затвердники можна застосовувати для затверднення практично всіх видів епоксидних олігомерів. Реакція затверднення протікає внаслідок взаємодії аміногрупи затвердника та епоксидної групи епоксидного олігомера [11]:



Після того, як прореагували майже всі первинні аміногрупи, протікає взаємодія епоксидної групи з вторинним атомом нітрогену аміносполуки:



Аліфатичні аміни, зокрема етилендіамін, гексаметилендіамін, триметилгексаметилендіамін, діетилентриамін, триетилентетраамін, гексаметилендіамін, поліетиленполіамін, – перші із промислово освоєних затвердників та широко застосовуються в практиці на даний час. Аліфатичні аміни мають малу в'язкість і добре суміщаються з епоксидними смолами. Реакція між аліфатичними амінами та епоксидними олігомерами протікає при кімнатній температурі чи помірному нагріванні. Життєздатність епоксидних композицій з аліфатичними амінами становить 1-3 год. при 15-25°C.

Матеріали, одержані із застосуванням аліфатичних амінів, характеризуються високою адгезією та механічною міцністю. Завдяки утворенню хімічного зв'язку C – N, який виникає при затвердненні епоксидних олігомерів амінами, одержані полімери стійкі до більшості неорганічних кислот і лугів. Зі зростанням аліфатичного ланцюга діамінів зростає гнучкість епоксиамінного сітчастого полімеру [5].

Однак аліфатичні аміни леткі та доволі токсичні. В зв'язку з близьким розташуванням функціональних аміногруп, що призводить до високої частоти зшивки, полімери, одержані з застосуванням аліфатичних амінів в якості затвердників, мають невисоку еластичність. Суттєвим недоліком аліфатичних амінів є помутніння матеріалу, затвердненого без нагрівання.

Завдяки модифікації аліфатичних амінів вдається усунути притаманні їм недоліки. Використання модифікованих аліфатичних поліамінів, а саме аддуктів поліамінів з епоксидними мономерами та олігомерами, призводить до покращення фізико-механічних характеристик матеріалів, усунення помутніння. Амінні аддукти менш токсичні в порівнянні з аліфатичними поліамінами [9]. Внаслідок конденсації поліамінів з фенолом і формальдегідом отримують доволі активні навіть при 0-20°C модифіковані аліфатичні поліаміни. Матеріали затверднені такими затвердниками мають високі хімічну стійкість і фізико-механічні характеристики. Блокування первинних аміногруп альдегідами чи кетонами – ще один спосіб модифікації аліфатичних амінів. Альд- чи кетіміни використовують для одержання матеріалів, які затверднюють

при високій вологості повітря і під водою. Сформовані матеріали мають добрі декоративні властивості [12].

Схожими за властивостями до аліфатичних діамінів є деякі аліциклічні, арилаліфатичні і гетероциклічні діаміни, а, зокрема, *n*-ксилідендіамін, *n*-(2-аміноетил)піперазин, ізофорондіамін. Ці сполуки добре суміщаються з епоксидними олігомерами і мають малу в'язкість. Вони менш леткі аніж аліфатичні діаміни, однак токсичні.

Ароматичні аміни на відміну від аліфатичних, які застосовуються для затверднення епоксидних смол, мають нижчу реакційну здатність порівняно з аліфатичними амінами [9]. Тому затверднення проводять при температурі 150°C і вище. Найчастіше для затверднення епоксидних смол використовують такі ароматичні аміни: *m*-фенілендіамін, 4,4'-діамінодифенілметан, 4,4'-діамінодифенілсульфон, 4,4'-діаміно-3,3'-дихлордифенілметан. Затверднені ароматичними амінами епоксидні матеріали характеризуються підвищеною теплостійкістю та високою хімічною стійкістю.

Доволі часто для затверднення епоксидних олігомерів використовують продукти конденсації поліамінів з аліфатичними дикарбоновими кислотами – олігоамідоаміни чи поліамідоаміни [13]. До переваг використання амідомінів порівняно з поліамінами належать менша леткість і токсичність. Епоксиамідоамінні композиції мають більшу життєздатність і нижчу усадку, а затверднені матеріали – підвищену еластичність і ударну в'язкість. Амідомінам притаманні такі недоліки як погана сумісність з епоксидними смолами, а також низька міцність матеріалів в нагрітому стані, що супроводжується розтріскуванням зразків.

При затвердненні епоксидних олігомерів амідомінами, змінюючи співвідношення олігомер – затвердник, можна регулювати фізико-механічні та захисні властивості матеріалів. Зокрема, матеріали з покращеною стабільністю кольору при атмосферному впливі та підвищеною стійкістю до дії розчинників і хімічних реагентів отримують при надлишку епоксидної смоли. Скорочення тривалості затверднення, покращення еластичності матеріалів і підвищення їх

стійкості до дії деяких розчинників досягається шляхом використання надлишкової кількості затвердника [6].

Отож, завдяки підбору вихідних компонентів, їх співвідношення та умов затверднення, можна одержати епоксидні полімерні матеріали з необхідним комплексом властивостей.

Завдяки специфічним і, одночасно, майже універсальним властивостям епоксидні полімери широко застосовуються в найрізноманітніших галузях. Як зазначено в роботі [6], за окремими властивостями багато полімерів перевершують епоксидні смоли, але надзвичайно рідко можна зустріти в одному матеріалі таке вдале поєднання фізичних, механічних, діелектричних та хімічних властивостей.

На ринку України основний асортимент епоксидних смол представлений у вигляді лакофарбових матеріалів, полімербетонів, зв'язуючих для армованих і шаруватих пластиків, компаундів, клеїв, пресматеріалів та пінопластів. Найчастіше епоксидні смоли застосовуються як захисні покриття (антикорозійні і хімічно стійкі покриття в хімічній і нафтовій промисловості, харчовій промисловості для захисту консервної тари, в автомобіле- і суднобудуванні та ін.) – 45% та в цивільному будівництві (покриття підлоги, полімербетони, герметики і ремонтні розчини) – 20%. Інші галузі застосування епоксидних смол включають шаруваті пластики для діелектриків і друкарських плат (12%), заливні і просочувальні компаунди електротехнічного призначення (12%), виробництво клеїв і композиційних матеріалів (5-7%).

На основі епоксидних смол створюють найміцніші армовані матеріали і конструкційні клеї для суднобудування [14], авіації та космічної техніки [15, 16]. Епоксидні смоли широко використовуються для створення електроізоляційних, антикорозійних та інших захисних покриттів, призначених для захисту металевих конструкцій і обладнання, бетону, дерева [17].

Інтегральні мікросхеми герметизують пресматеріалами на основі епоксидних смол [18]. З метою захисту від зовнішнього впливу епоксидні компаунди застосовують в електромашинобудуванні для умонолітнення

електротехнічного обладнання, а саме трансформаторів, двигунів, дроселів, електромагнітів, кабельних муфт та ін. На основі епоксидних компаундів виготовляють литі вироби (відливки), технологічне оснащення та інструменти, станини прецизійних верстатів (токарних, фрезерних та ін.). Їх використовують також для ін'єкцій тріщин, заповнення пустот у виробах і будівельних конструкціях з метою ремонту і підсилення, влаштування наливних покриттів підлог з особливо високими вимогами до властивостей [7].

Для забезпечення потреб техніки та промисловості епоксидні смоли пропонують використовувати в різноманітних нових галузях. Перевагами застосування епоксидних полімерів в порівнянні з іншими смолами (наприклад, фенольними, поліефірними, акриловими) є вдале поєднання в них високих механічних [19] та діелектричних властивостей, водо- та хімістійкості [20] з технологічністю вихідних смол і композицій на їх основі.

Висока технологічність епоксидних смол обумовлена їх низькою в'язкістю, навіть у поєднанні із затвердниками, що не створює додаткових ускладнень при переробці. Завдяки високій реакційній здатності та великій кількості функційних груп різного типу епоксидні смоли добре суміщаються з затвердниками, багатьма низькомолекулярними і олігомерними продуктами. Епоксидні олігомери спроможні легко структуруватися при температурах від 5 до 80°C, а в присутності каталізаторів – навіть при знижених температурах. Завдяки відсутності виділення продуктів конденсації при затвердненні епоксидні смоли мають малу усадку.

Та все ж першочергову роль при застосуванні епоксидних смол в промисловості та будівництві відіграють конструкційні характеристики матеріалів, що створюються на їх основі. Наявність в структурі епоксидних смол полярних груп забезпечує їм високу адгезію практично до всіх твердих і еластичних матеріалів (крім неполярних полімерів). Епоксидні матеріали характеризуються високою міцністю, добрими електроізоляційними показниками та стійкістю до дії радіоактивного випромінювання.

На особливу увагу заслуговує опір дифузійній проникності та деструкуючій дії зовнішніх агресивних середовищ. Затверднені епоксидні смоли стійкі до дії лугів, водних розчинів солей і кислот, що не володіють окисними властивостями, наприклад, фосфатної, хлоридної і розбавленої сульфатної кислот. Вони стійкі в атмосфері хімічних підприємств, ґрунті, прісній і морській воді, в умовах дії органічних розчинників і реагентів, за винятком кетонів, ароматичних вуглеводнів і складних ефірів при підвищеній температурі (90-95°C) [20]. Нітратна і концентрована сульфатна кислоти руйнують епоксидні смоли.

Однак, епоксидні смоли мають ряд суттєвих недоліків. Це недостатня пластичність, відповідно високі внутрішні напруження, низька стабільність адгезійного зв'язку в агресивних середовищах, низька стійкість до удару. Надзвичайно актуальною проблемою для епоксидних, як загалом і для більшості інших полімерів, є відносно невисока тепло- і термостійкість та, найголовніше, підвищена пожежна небезпечність. Пожежна небезпечність епоксидних смол зумовлена їх горючістю, тобто здатністю займатися, підтримувати і поширювати горіння, димовиділенням при горінні і дії полум'я, токсичністю продуктів горіння і піролізу, а також втратою фізико-механічних і функційних властивостей виробів на їх основі при дії полум'я.

Розклад епоксидних полімерів розпочинається при температурах вищих за 150-170°C, а при температурі 400°C вони займаються. Лінійна та масова швидкості горіння полімерів дорівнюють відповідно 3,5-4 мм/хв. і 7,8 г/с·м³. Температура поверхні при горінні епоксидних полімерів сягає 500-530°C, температура полум'я – 950-970°C. Залежно від природи вихідних реагентів, які використовують при синтезі олігомерів, а також кількості і природи затвердника кисневий індекс епоксидних полімерів коливається в межах 19,8-34,7%. Горять вони з утворенням сажі. При горінні епоксиолімерів спостерігається виділення великої кількості газоподібних продуктів розпаду. Димоутворення їх в 10-250 разів більше в порівнянні з деревиною [21].

1.2. Особливості процесів піролізу та горіння епоксидних полімерних матеріалів

Характерною особливістю горіння полімерних матеріалів, та, зокрема матеріалів на основі епоксидних смол, є багатостадійність процесу перетворення їх в кінцеві продукти згорання [22, 23]. На першій стадії відбувається акумуляція теплової енергії від джерела запалювання та прогрівання полімерного матеріалу до температури, при якій розпочинаються фізико-хімічні перетворення конденсованої фази (рис. 1.1).

На відміну від газів, горіння полімерів характеризується специфічною стадією розкладу і газифікації матеріалу, що супроводжується виділенням летких низькомолекулярних продуктів і карбонізованого залишку. В подальшому відбувається горіння епоксидних матеріалів в середовищі газоподібного окисника, яке виникає внаслідок займання летких продуктів їх піролізу.

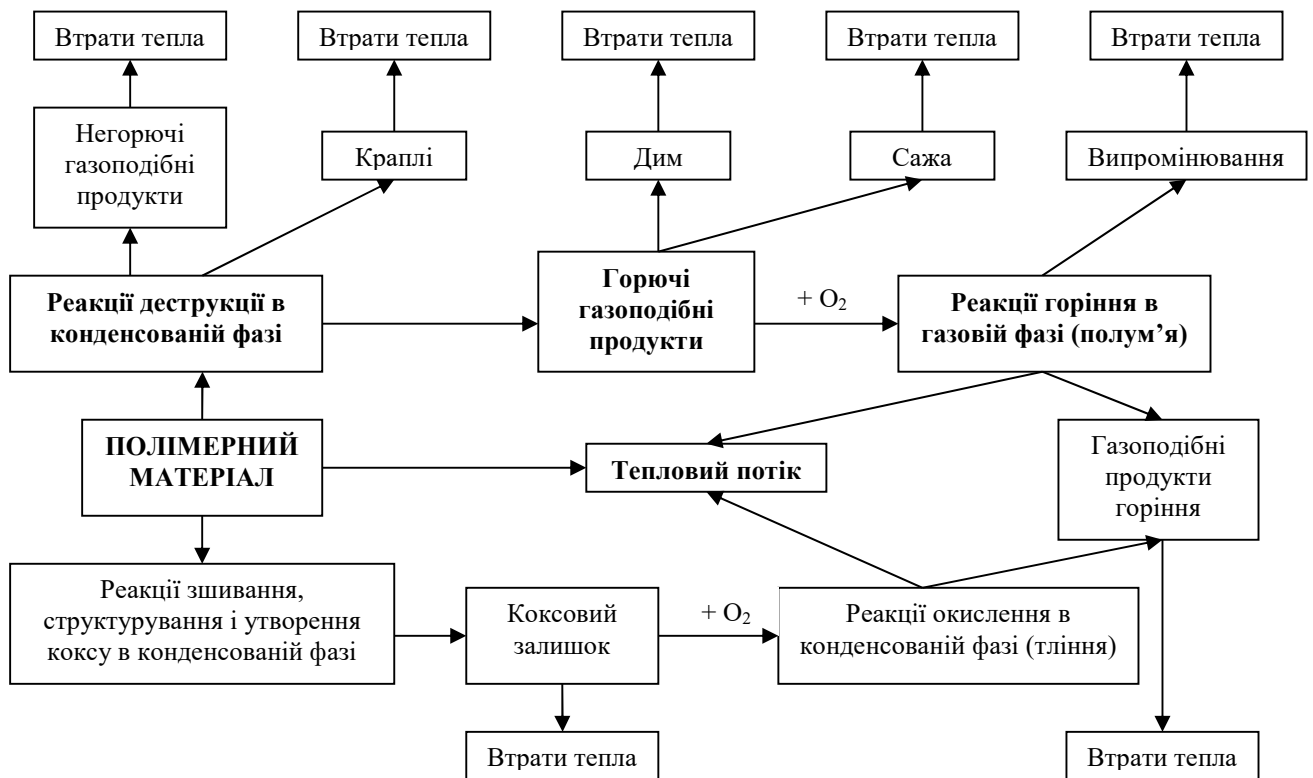


Рис. 1.1. Схема горіння полімерних матеріалів

Варто зазначити, що механізм займання полімерних матеріалів донині детально не встановлений. Займання полімерів в середовищі газоподібного окисника, наприклад повітря, найчастіше розглядають з позицій теорій займання в газовій фазі. Згідно з аналітичною моделлю враховують дифузію горючої речовини від поверхні і дифузію окисника до поверхні. Однак можливі умови, при яких займання полімерів відбувається внаслідок гетерогенної реакції взаємодії кисню чи іншого окисника з поверхневим шаром.

Характер переносу тепла до полімеру для його розігрівання і займання залежить від типу джерела запалювання і умов дії теплового потоку. При пожежі полімери розігріваються в основному завдяки конвективному і радіаційному переносу тепла від полум'я. Швидкість прогрівання полімеру залежить від теплофізичних властивостей і умов теплообміну з навколишнім середовищем, а також від розмірів і форми матеріалу [24]. В прогрітому під дією потоку тепла поверхневому шарі відбувається піроліз полімерів.

На даний час не існує єдиної думки щодо ролі кисню повітря в процесі розкладу полімерів при горінні. Очевидно переважання термічної чи термоокисної деструкції в процесі газифікації полімерів при горінні залежить від природи полімеру, механізму його розкладу, температури піролізу, яка визначається температурою поверхні матеріалу, що горить, а також від дифузії кисню, тобто від умов горіння.

Механізм термічної деструкції епоксидних смол є складним процесом та до сьогодні достеменно не встановлений. Згідно з експериментальними даними [25] термічний розклад епоксидних олігомерів розпочинається при температурі вище 240°C і протікає за вільно-радикальним механізмом. Продуктами деструкції в цих умовах є карбон (II) оксид, метан, а також формальдегід, акролеїн та ацетальдегід.

Авторами роботи [26] в продуктах деструкції епоксидних смол виявлені незначні кількості етану, етилену, пропану, пропілену. Вони можуть утворюватися як з аліфатичної частини молекули смоли, так і при деструкції залишків молекул дифенілолпропану, який входить в склад полімерного

ланцюга. Продукти розпаду, які утворюються в результаті розриву зв'язків в ланці дифенілолпропану молекули епоксидної смоли, залишаються переважно в твердих продуктах розкладу у вигляді стабільних радикалів. Ці радикали можуть виникати при розриві зв'язку фенольна група – карбон чи кисень – карбон.

На думку автора роботи [27] основними продуктами деструкції діанових епоксидних смол є феноли. При помірному нагріванні смол на першій стадії відбувається ізомеризація епоксидних груп в карбонільні та спиртові групи, а потім дегідратація і розрив макромолекулярного ланцюга. Проміжним продуктом розкладу є дифенілолпропан, який може розкладатися як за гомолітичним, так і за гетеролітичним механізмом. При гомолітичному розкладі дифенілолпропану окрім фенолу можуть утворюватися ізомери інших фенолів: метилфенолу, етилфенолу і пропілфенолу, а при гетеролітичному – ізопропілфенол. Ізопропілфенол може легко ізомеризуватися в сполуку з хіноїдною структурою, яка зазвичай стабілізується при подальшому заміщенні, наприклад, при взаємодії з киснем.

Передбачено [27] також можливість термічного перетворення діанових епоксидних смол, яке супроводжується циклізацією з утворенням похідних бензопірану і їх гомологів, а саме метилбензпірану, етилбензпірану та пропілбензпірану.

Встановлено [28], що склад летких продуктів деструкції епоксидних смол залежить від температури. Зокрема, при збільшенні температури зростає вихід низькокиплячих продуктів піролізу (табл. 1.2) епоксидних олігомерів на основі епіхлоргідрину і дифенілолпропану. Серед висококиплячих продуктів ідентифіковані фенол, крезолі, етилфенол, ізопропіл- та ізопропенілфенол, бісфенол А та ін.

Вивчення процесу термічної деструкції затверднених епоксидних смол [29] показало, що склад летких продуктів піролізу незатверднених олігомерів і полімерів на їх основі різний. Встановлено, що затверднені олігомери розкладаються за реакцією першого порядку з енергією активації 109-

142,5 кДж/моль [30]. Причому в полімері насамперед деструктують фрагменти з непрореагованими епоксидними групами, які і є джерелом утворення майже всіх газоподібних продуктів. Якщо глибина затверднення велика і в полімері практично відсутні незв'язані епоксидні групи, то першою стадією розкладу полімеру є дегідратація.

Таблиця 1.2

Леткі продукти піролізу епоксидних олігомерів

Компонент, %	Температура	
	350°C	450°C
Метан	0,73	1,87
Вода	34,1	11,1
Етилен	–	1,09
Карбон (II) оксид	–	1,3
Етан	0,49	1,5
Метилацетамін	–	0,15
Карбон (IV) оксид	0,16	1,27
Метилхлорид	–	0,6
Акролеїн	0,07	0,57
Пропіоновий альдегід	0,13	0,22
Вінілхлорид	0,92	0,51
Циклопентадієн	–	0,25
Бензол	–	0,16
Метилциклопентадієн	0,38	16,5
Толуол	57,2	57,2

На стійкість до деструкції суттєво впливає тип затвердника. Зокрема, епоксидні смоли, затверднені амінами, розкладаються легше порівняно з епоксидними смолами, затвердненими ангідридами. Це, очевидно, пов'язано з тим, що продукти затверднення епоксидних смол амінами, як правило, містять більше вільних гідроксильних груп аніж смоли, затверднені ангідридами [28].

Термодеструкція затверднених амінами епоксидних полімерів протікає за наступним механізмом [31, 32]. За температур 400-500°C відщеплюється водень від ароматичної чи аліфатичної ланок ланцюга, що пояснюється великим його вмістом в продуктах піролізу. При цьому відбувається конденсація вуглецевих залишків і утворення квазі-графітової структури.

Наступною стадією розкладу полімеру є розрив ланцюга, а саме карбон-оксигенових і нітроген-карбонних зв'язків. Внаслідок цієї реакції можуть утворюватися глідицидилові ефіри, а також карбон (II) оксид та різноманітні альдегіди.

Однак в летких продуктах піролізу не виявлено нітрогенвмісних сполук, які, очевидно, знаходяться в смолянистих нелетких залишках.

Продукти затверднення смол ангідридами містять складний діефір, при розкладі якого виділяється олефін і карбон (IV) оксид. При розкладі таких смол утворюється більше низькокиплячих летких продуктів, ніж із смол, затверднених амінами. Ймовірно, це пов'язано з розпадом залишків ангідриду, який входить в трьохмірну структуру затвердненої смоли.

Термоокисна деструкція епоксидних полімерів має автокаталітичний характер. Виявлено [33], що проміжними продуктами, які відповідають за вироджене розгалуження при окисненні епоксидних полімерів, є пероксидні сполуки. Причому зі збільшенням тривалості окиснення концентрація пероксидів зростає за експоненційним законом. Тому передбачають, що затверднені епоксидні смоли окиснюються за ланцюговою реакцією через алкільні і пероксидні радикали з утворенням гідрпероксидів.

Концентрація пероксидів в смолі, затвердненій поліетиленполіаміном значно вища, ніж в смолі, затвердненій малеїновим ангідридом. Крім того, зазначено [6], що смола, затверднена поліетиленполіаміном, починає окиснюватися з помітною швидкістю вже при 150°C, а смола, затверднена малеїновим ангідридом, – при 200°C.

Займання ж полімерів відбувається, якщо газоподібні продукти піролізу виділяються в кількості, достатній для виникнення горіння. Процес горіння

може протікати за двома режимами гомогенним і гетерогенним, або тлінням. В першому випадку горіння протікає внаслідок окиснення газоподібних продуктів деструкції полімеру і більша частина тепла, що відповідає за підтримки самостійного хімічного перетворення, виділяється в газовій фазі. В цьому випадку поверхня полімеру значно холодніша за область газового полум'я. Температура поверхні становить 400-650°C, а в газовій фазі досягаються температури 1100-1200°C і вище. В другому випадку, тобто при тлінні, все тепло виділяється, в основному, в поверхневому шарі конденсованої фази, де й спостерігається максимальна температура 800-900°C.

При горінні органічних полімерних матеріалів в атмосфері повітря окисником виступає кисень, а горючими речовинами – водень і карбонвмісні газоподібні продукти деструкції полімеру, які в результаті окиснення перетворюються у воду, вуглекислий або чадний газ. При цьому горюча речовина та окисник розділені зоною горіння, а хімічна реакція взаємодії між ними лімітується швидкістю змішування і подачі реагентів в полум'я.

Газове полум'я має тепловий характер. Його існування визначається наявністю достатньо великого теплового ефекту при згорянні продуктів деструкції полімеру і суттєвою залежністю швидкості реакції окиснення від температури.

Критичні явища, притаманні процесам горіння, спостерігаються і при горінні полімерів. Так, внаслідок зниження температури полум'я можна спостерігати стрибкоподібний процес переходу горіння в повільне окиснення. Суттєвою відмінністю цих процесів є швидкість перетворення реагентів в кінцеві продукти. Тому існують так звані критичні умови, які визначають межі можливості горіння певного полімерного матеріалу. Ці умови не є абсолютними характеристиками конкретного матеріалу, а залежать, насамперед, від геометрії зразків і полум'я, температури полімеру і газового середовища [34-37].

Відтак встановлення кінетики і механізму високотемпературних процесів термічної та термоокисної деструкції, а також механізму горіння

епоксиполімерів дозволить науково обґрунтовано розробити шляхи зниження їх горючості. Оскільки епоксидні смоли належать до органічних полімерів, то досягнути того, щоб матеріали на їх основі стали абсолютно негорючими і не згоряли в умовах пожежі неможливо. Та, здебільшого, пожежі виникають внаслідок дії джерел запалювання малої потужності. Тому важливо знизити горючість полімеру, щоб він повільніше займався, повільніше поширювалося полум'я, а для займання необхідні були б більш жорсткі умови.

1.3. Способи керованого зниження горючості епоксидних полімерних матеріалів

Проблему зниження горючості полімерів, як правило, розглядають з точки зору багатостадійності процесу їх дифузійного горіння [21]. Для сповільнення процесу можна діяти на кожен із стадій горіння хімічними чи фізичними методами. Фізичні способи впливу на процес горіння полягають в зниженні швидкості підведення тепла до полімеру, збільшенні інтенсивності відведення тепла в навколишнє середовище, сповільнення дифузії горючих компонентів до фронту полум'я, зрив полум'я потоками газів. Хімічні способи базуються на зміні структури полімеру, що призводить до зміни механізму і швидкості хімічних реакцій розкладу матеріалу, а також займання і горіння горючих продуктів і, відповідно, до інгібування цих реакцій, застосування хімічних реагентів (інгібіторів газофазних реакцій горіння), які впливають на полум'я.

Найчастіше для зниження горючості полімерних матеріалів використовують методи, які впливають на процеси, що протікають в конденсованій чи газовій фазах, а також змінюють тепло- і масообмін між ними.

В конденсованій фазі можна застосовувати більш термостабільні полімери, які містять ароматичні чи гетероциклічні ланки в основному ланцюзі; вводити сполуки, які зменшують вихід газоподібних продуктів деструкції і скеровують процес деструкції в напрямку утворення коксу; змінювати

теплофізичні характеристики полімеру, вводючи добавки, які впливають на теплоємність, теплопровідність, або розкладаються з поглинанням тепла. Зниження швидкості реакції горіння в газовій фазі досягається шляхом використання полімерів і добавок, які розкладаються з виділенням малотоксичних негорючих речовин, що, в свою чергу, знижуватиме концентрацію горючих газів; інгібування реакцій, які відповідають за продовження ланцюгового процесу горіння за вільно радикальним механізмом. На поверхні розділу між конденсованою і газовою фазою можна сповільнити горіння завдяки нанесенню на поверхню полімерного матеріалу захисного покриття [35-42].

Від конкретного призначення полімерних матеріалів і умов експлуатації виробів на їх основі використовують такі способи зниження горючості: наносять вогнезахисні покриття, застосовують наповнювачі та антипірени, здійснюють хімічну модифікацію та керований синтез полімерів, а також комбінують різні способи [36, 40, 43]. Епоксидні полімерні матеріали зниженої горючості здебільшого одержують внаслідок хімічної модифікації епоксидних смол чи затвердників, введення в полімерну матрицю наповнювачів чи антипіренів.

Основним напрямком хімічної модифікації епоксидних смол є повна чи часткова заміна епоксидного олігомера чи бісфенолу відповідними галоген- чи фосфоровмісними реагентами. Для зниження горючості застосовують також галоген- чи фосфоровмісні затвердники: бі- і багатофункціональні кислоти, аміни, феноли [23].

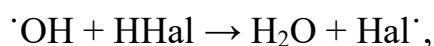
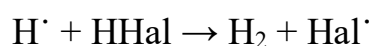
Та все ж більш поширеним і ефективним способом зниження горючості епоксиполімерних матеріалів є застосування інертних чи реакційноздатних антипіренів та наповнювачів. В якості антипіренів найчастіше використовують галоген-, фосфор-, нітроген- та борвмісні неорганічні або органічні речовини.

Різноманітність і співвідношення запропонованих на світовому ринку антипіренів епоксидних смол може бути проілюстрована даними, представленими на рис. 1.2.



Рис. 1.2. Співвідношення основних антипіренів епоксидних смол, запропонованих на світовому ринку

Практично всі галогенвмісні антипірени є інгібіторами горіння. Механізм їх дії полягає в інгібуванні вільнорадикальних процесів, які протікають при розкладі полімеру, внаслідок утворення речовин, спроможних взаємодіяти з вільними радикалами:



де Hal – атом галогену;

M – нейтральна молекула, наприклад водень.

Окрім того, ці антипірени спроможні впливати на такі фізичні процеси як сповільнення дифузії окисника до поверхні та розбавлення горючих газів в зоні реакції [23]. Ефективність галогенвмісних антипіренів знижується в такій послідовності $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$.

Найбільше практичне застосування серед галогенвмісних антипіренів знаходять хлоровані парафіни, гексабромбензол, декабромдифеніл, пентабромтолуол, октабромдифенілоксид, пентабромфеноксібензол, тетрабром(хлор)бісфенол А, пентабром- і трибромфенол, хлорендіковий та тетрахлорфталевий ангідрид, дибромбутендіол і дибромнеопентилгліколь. Ефективність зниження горючості епоксиполімерних матеріалів при використанні галогенвмісних антипіренів посилюється в присутності оксидів деяких перехідних металів (арсену, вісмуту, стибію, плюмбуму, молібдену, селену та ін.), чи органічних фосфатів (крезилдифеніл-, третбутилфенілдифеніл-, третбутил-, три(β -хлоретил)-, триізопропілфеніл-фосфат) [21].

Зокрема, робота [44] присвячена розробці епоксіамінної композиції, яка в якості галогеновмісного антипірену містить декабромдифенілоксид, а також суміш мінеральних наповнювачів. Така композиція має знижену горючість при збереженні на високому рівні технологічних та фізико-механічних властивостей. Вона призначена для покриття підлоги промислових будівель.

Запатентована [45] хімічно стійка вогнезахисна епоксиполімерна композиція для покриття підлоги. Зниження горючості покриттів ($KI = 32,8-33,6\%$) досягається шляхом введення в композицію трихлордифенілу, хлорпарафіну, хлоргідринового ефіру пентабромфенолу та α -оксіетилфероцену.

В роботі [46] для підвищення вогнестійкості запропоновано використовувати сповільнювач горіння, що являє собою кополімер бромстиролу та N-бромованих фенілмалеїнімідів. Введення цих добавок забезпечує ще й стійкість композиції до цвілі.

Композиція для наливних безшовних підлог на основі епоксидної смоли додатково містить хлорпарафін, стибій оксид, диметакрилат триетиленгліколю та хром оксид [47]. Завдяки такому поєднанню компонентів, композиція має високу стійкість до стирання, менш токсична в порівнянні з відомими аналогами, наноситься методом наливання, добре розтікається по поверхні та

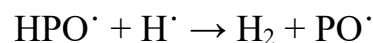
має знижену горючість. Зокрема зазначено, що тривалість самостійного горіння розглянутої композиції не перевищує 5-8 с.

Описана [48] хімічно стійка, слабогорюча полімерна композиція придатна для ремонту і відновлення бетонних і залізобетонних будівельних конструкцій. Композиція на основі епоксидіанової смоли додатково містить продукт бромовання 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфеніл)етилену, який включає 50,44% бромованого, 22,38% хлору, 26,54% карбону і 0,64% гідрогену. Кисневий індекс цієї композиції коливається в межах 29,9-32%, а коефіцієнт димоутворення в режимі горіння становить 560-630 м²/кг.

Застосування в якості бромвмісного антипірену декабромдифенілоксиду в поєднанні з синергістом стибій оксидом дозволило одержати полімерну композицію на основі епоксидної смоли, придатну для верхнього конструкційного шару підлоги промислових приміщень [49]. Використання антипірену на снові доступної промислової сировини гарантує композиції, поряд зі зниженням горючості (КІ = 39,2-45,0%), збереження на достатньо високому рівні технологічних та фізико-механічних властивостей.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню впливу фосфоровмісних антипіренів, механізм їх дії достеменно не вивчений. Так, в присутності фосфоровмісних сполук відбувається інгібування газофазних полум'яних реакцій. Однак, такий ефект досягається лише в тому випадку, коли фосфоровмісні антипірени достатньо леткі, що мало б забезпечити їх перехід в газову фазу за температур, до яких нагріта поверхня матеріалу при його горінні.

Зокрема передбачено, що інгібування полум'яних реакцій відбувається внаслідок загибелі активних центрів при взаємодії їх з активними частинками, що утворюються в результаті дисоціації сполук фосфору в зоні полум'я.



Втім, більшість сполук фосфору впливають на процеси, які протікають в конденсованій фазі при горінні полімерів. В основному це обумовлено збільшенням виходу нелеткого коксового залишку і зменшення кількості горючих продуктів, які утворюються при деструкції полімеру.

Варто також зазначити про можливість перетворення фосфоровмісних сполук в умовах горіння в фосфорні кислоти, які при високих температурах легко конденсуються з утворенням поліфосфорних кислот. В'язка плівка поліфосфорних кислот на поверхні полімеру є фізичним бар'єром дифузії горючих речовин і окисника в зону горіння, а також виконує роль теплоізолятора.

Окрім того, сполуки фосфору спроможні сповільнювати та подавляти гетерогенне горіння коксового залишку [21].

В якості фосфоровмісних антипіренів використовуються найрізноманітніші сполуки такі як, наприклад, червоний фосфор, амонійфосфати, органічні аліфатичні похідні фосфору, фосфоровмісні полієфіри і поліфосфазени.

Так, ціла низка робіт [50-56] присвячена використанню моноамінійфосфату в якості антипірена епоксидних композицій в поєднанні з різноманітними добавками, зокрема, залізоалюмінієвими оксидами, олігоефірциклокарбонатом, активованою базальтовою лускою, коінтеркальованим графітом, порожнистими скляними мікросферами тощо. При сумісному застосуванні згаданих компонентів індекс потенційної небезпеки епоксиолімерних композицій знижується в 4,5-5 разів. Такий ефект досягається завдяки зниженню показника токсичності продуктів горіння, коефіцієнта димоутворення при горінні, теплоти згоряння і підвищення величини кисневого індексу.

Вогнестійкі полімерні композиції на основі епоксидної смоли, придатні для виготовлення деталей і виробів в електротехніці, літако-, судно-, машинобудуванні, автомобільній промисловості, були одержані при використанні в якості антипірена двозаміщеного алюмофосфату. Кисневий індекс таких композицій становить 31-63%. Важливо, що запропонований

антипірен не чинить негативного впливу на фізико-механічні властивості, а також стійкість композицій до дії води [57, 58].

Описана полімерна хімічностійка епоксидна композиція [59] для верхнього шару покриття підлоги з пониженою горючістю, в якій як антипірен використано фосфоровмісний метакрилат. Показано, що при збільшенні вмісту фосфоровмісного метакрилату в композиції кисневий індекс зростає до 23,0-25,4%.

Введення в епоксидні композиції фосфполіолу – суміші оксіпропілованих ефірів пентаеритриту і метилфосфонової кислоти, фостетролу, що складається з оксіетильованого тетраалкілфосфонату пентаеритриту і фосдіолу А – складного олігомерного гідроксилвмісного ефіру підвищує термостійкість матеріалів на їх основі [60]. Передбачено, що при цьому ініціюється коксоутворення, збільшується вихід карбонізованого залишку після завершення основної стадії деструкції.

Запропоновані способи [61-64] одержання вогнестійких епоксидних композицій передбачають введення в полімерну матрицю моноалкільованих чи арилованих фосфінових кислот, а також солей фосфінових чи дифосфінових кислот. Крім того, деякі з отриманих композицій є самозгасаючими і характеризуються високою стійкістю при зберіганні.

Давно відомим і дуже ефективним антипіреном є червоний фосфор. Він нетоксичний і термічно стабільний до 450°C. Ймовірно, що червоний фосфор, маючи полімерну будову (P_n), в полум'ї перетворюється в молекули P_2 , які активно реагують з киснем з утворенням P_2O_5 . Однак червоний фосфор активно реагує з вологою з утворенням токсичного газу фосфіну. Тому при використанні фосфору в якості антипірену необхідно його стабілізувати чи інкапсулювати. Окрім того, червоний фосфор має властивий колір, що надає коричневого чи червоного забарвлення композиціям.

Зокрема в роботі [65] описана клейова композиція на основі епоксидної смоли з використанням в якості антипірену червоного фосфору. Зниження

горючості композицій досягається при введенні всього 4 мас. % червоного фосфору.

Втім, існують відомості [66] і про використання в якості антипіренів токсичних і канцерогенних фосфорорганічних сполук, а зокрема три(2,3-дибромпропіл)фосфату.

На особливу увагу заслуговує використання в якості антипірена 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксиду. Як зазначено [67-72], введення його в епоксидні смоли не лише знижує швидкість поширення полум'я, але й підвищує термостійкість зразків на їх основі. При вмісті антипірену 1,7% (в перерахунку на фосфор) кисневий індекс композиції становить 54%. До недоліків згаданого антипірену відносять погану розчинність в ацетоні. Це, очевидно, викликає труднощі при обробці матеріалів в мікроелектронній промисловості. Вирішення цієї проблеми полягає [73] у введенні в антипірен фрагмента малеїнової чи ітаконової кислоти.

Про результати досліджень впливу цілої низки фосфоровмісних антипіренів, а саме олігомерного фосфату Fyroll PNX, дифенілоктилфосфату, діетилового ефіру N,N-біс-(2-гідроксіетил)амінометафосфорної кислоти, триізобутилового ефіру фосфорної кислоти, дихлоретилового ефіру вініл фосфонової кислоти йдеться в роботі [74]. Так, застосування дихлоретилового ефіру вінілфосфонової кислоти дозволило змінити категорію стійкості до горіння з ПГ (полум'я поширюється по горизонтально закріпленому зразку) до ПВ-1 (полум'я поширюється лише по вертикально закріпленому зразку). Однак, при цьому помітно знижується електрична міцність компаунду.

Триізобутиловий ефір фосфорної кислоти також змінює категорію стійкості до горіння до ПВ-1, але призводить до зростання діелектричної проникності.

Найефективнішим із запропонованої серії антипіренів виявився діетиловий ефір N,N-біс-(2-гідроксіетил)амінометафосфорної кислоти. Його застосування гарантує збереження на належному рівні діелектричних

характеристик компаунда при одночасному підвищенні електричної міцності і зниженні швидкості поширення полум'я.

Дедалі більшою популярністю користуються нітрогенвмісні антипірени. Однак, роль нітрогену як елемента, що гарантує зниження горючості полімерних матеріалів достеменно не встановлена. Відомо, що при розкладі нітрогенвмісних антипіренів утворюється інертний газ азот, який спроможний розбавляти горючу суміш до негорючих концентрацій. Очевидно, що чим більша кількість газу утворюватиметься, тим ефективнішим мав би бути антипірен.

В порівнянні з іншими антипіренами нітрогенвмісні антипірени є екологічно чистими та нетоксичними. В продуктах їх розкладу не виділяються такі шкідливі речовини як, наприклад, діоксин чи галогеноводні [75]. Введення в структуру полімеру нітрогенвмісних гетероциклів з міцними C=N-зв'язками сприяє збільшенню виходу карбонізованого залишку при піролізі полімерів.

Доволі ефективними є антипірени в молекулах яких одночасно містяться атоми нітрогену та фосфору. Передбачено, що нітрогенвмісні нуклеофільні угруповання сприяють розриву P-O-P-зв'язків. Отож зростає вплив фосфору на процеси, які протікають в конденсованій фазі.

Одним з найпоширеніших нітрогенвмісних антипіренів є меламін та його похідні [76, 77]. Так, в роботі [61] меламін поліфосфат використовується в основному в поєднанні з фосфінатами, гідроксидами металів та фосфатами. Він характеризується високою термостабільністю і практично не впливає на температуру склування полімеру. Меламінові солі фосфорної кислоти введені в епоксидні композиції забезпечують вищу термостабільність і вищий вихід коксу, а, отже, і нижчу схильність до займання в порівнянні з гетероциклічними аліфатичними сполуками оксазолідонового, імідного та ізоціанурового типу [78, 79].

Перспективним шляхом надання традиційним епоксиолімерним матеріалам властивостей негорючості і морозостійкості є застосування сполук, що одночасно містять імідні, імідазольні та галогенові групи [80]. Композиції

на основі епоксидних смол з добавками таких модифікаторів-антипіренів є самозгасаючими, мають високу адгезійну міцність, високі діелектричні показники і є придатними до використання в умовах різкого перепаду температур від $(-96)^{\circ}\text{C}$ до $(+100)^{\circ}\text{C}$.

Відомо [81] про застосування борвмісних речовин в якості антипіренів. Зазначено, що в багатьох випадках їх ефективність зростає при сумісному застосуванні з галогенвмісними антипіренами. Сполуки бору діють на процес розкладу полімеру в конденсованій фазі, скеровуючи його в напрямку карбонізації, а не утворення CO чи CO₂. Антипірени цього типу на палаючій поверхні створюють захисний шар, який діє як бар'єр для окисника, що запобігає подальшому окисненню полімеру. Вони придушують реакцію тління карбонізованого продукту. Борвмісні антипірени є дешевшою та менш токсичною альтернативою стибій оксиду.

Авторами робіт [82, 83] виявлено, що застосування високодисперсного порошку борної кислоти в якості наповнювача-антипірена полімерних матеріалів сприяє охолодженню полімерної матриці при горінні і призводить до утворення склоподібної плівки оксиду бору на палаючій поверхні. Температура займання борвмісної епоксиполімерної композиції на 30°C вища, аніж композиції без додавання борної кислоти.

Ефективність застосування цинку борату, борної кислоти та бор оксиду в якості антипіренів епоксидної смоли, що містить червоний фосфор, була проаналізована в роботі [84]. Введення в композицію 15 мас.% червоного фосфору призвело до зростання значення кисневого індексу до 32,5%. Максимальний ефект зниження горючості спостерігався при сумісному використанні фосфору та цинку борату й борної кислоти в співвідношенні 9:1, а також фосфору та бор оксиду в співвідношенні 7:3.

Наведені в літературних даних результати експериментальних досліджень свідчать, що використання невеликих кількостей силіційвмісних антипіренів суттєво знижує горючість полімерних матеріалів. Антипірени на основі силіцію сприяють коксоутворенню в конденсованій фазі, а також зв'язують радикали у

газовій фазі. Такі антипірени вважають екологічно чистими, оскільки вони не чинять шкідливого впливу на навколишнє середовище.

При синтезі епоксидних композицій зі зниженою горючістю добре зарекомендували себе полідиметилсилоксани з кінцевими гідроксильними групами [85]. Окрім того, введення силоксанових ланок в епоксидну матрицю сприяє підвищенню діелектричної міцності, об'ємного і поверхневого опору.

Епоксидні полімери з різним вмістом силіцію були одержані з силіційвмісних епоксидних олігомерів шляхом затверднення 4,4'-діамінодифенілметаном [86]. При цьому реакційна здатність силіційвмісних сполук з амінними затвердниками була вищою аніж у звичайних епоксидних олігомерів. Отримані епоксидні полімери мали високий кисневий індекс та знижену горючість.

Запропонований спосіб підвищення термостабільності і зниження горючості епоксиолімерів шляхом застосування різноманітних дисперсних силікатів та алюмосилікатів [87, 88], а саме: аеросилу, кварциту, каолініту, відходів глиноземного виробництва – залізоалюмінієвих оксидів та продуктів їх відпалу діанасу, шамоту і периклазу. Зокрема встановлено, що на процеси термоокисної деструкції суттєво впливає наявність на поверхні дисперсних наповнювачів кислотно-основних центрів, а горючість епоксиолімерів залежить лише від хіміко-мінералогічного складу наповнювачів.

Отож, як свідчить аналіз останніх досліджень і публікацій найчастіше з метою зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол застосовують інертні добавки, однак спостерігається тенденція до зниження обсягів їх використання. Це, насамперед, обумовлено тим, що такі антипірени негативно впливають на фізико-механічні та фізико-хімічні властивості полімерних композиційних матеріалів. Вони схильні мігрувати на поверхню полімеру, можуть екстрагуватися з матеріалу водою, оліями, миючими засобами. Тому на все більшу увагу заслуговують реакційноздатні антипірени, які, завдяки наявності функцій них груп, вступають в різноманітні реакції в процесі отримання полімеру.

1.4. Обґрунтування мети роботи і постановка задачі дослідження

Як видно з наведеного літературного огляду, на даний час доволі перспективними і конкурентноздатними є полімерні композиційні матеріали на основі епоксидних смол. Широке застосування епоксиолімерних матеріалів в різних галузях промисловості обумовлене цілим спектром покращених властивостей. Однак високі темпи промислового виробництва висувають щоразу нові вимоги до композиційних матеріалів з метою забезпечення високих експлуатаційних характеристик виробів на їх основі. Застосування відомих і розповсюджених епоксидних композицій вже не в змозі забезпечити в повній мірі необхідні властивості матеріалам. В ряді випадків обмежене використання полімерних матриць на основі епоксикомпозитів обумовлене недостатньою тепло- і термостійкістю, а також підвищеною пожежною небезпекою.

Відтак назріла необхідність у створенні наукових основ не лише для розробки нових модифікованих епоксидних композитів і раціональної технології одержання пожежобезпечних матеріалів на їх основі, але і для прогнозування умов експлуатації матеріалів і конструкцій, що виключали б можливість виникнення і швидкого поширення пожежі.

Серед безлічі запропонованих в літературі рецептур для створення пожежобезпечних епоксиолімерних матеріалів лише деякі застосовують на практиці. Передовсім, це обумовлено негативним впливом антипіренових добавок на фізико-механічні, діелектричні та інші експлуатаційні й технологічні властивості матеріалів. Пошук нових антипіренів і вибір оптимальних рецептур, здебільшого, проводиться емпірично, ґрунтуючись на залежностях впливу складу композиції на властивості матеріалу. При цьому практично не враховуються особливості впливу антипірену на структуру отриманих матеріалів.

Отож, не зважаючи на велику кількість робіт, присвячених зниженню пожежної небезпеки епоксиолімерів, проблема пошуку нових хімічних речовин, які б ефективно знижували горючість та не чинили негативного

впливу на експлуатаційні властивості епоксикомпозитів не повністю зреалізована, а тому і актуальна.

Тому метою даної роботи було встановлення основних закономірностей впливу антипіренів на показники пожежної безпеки та експлуатаційні властивості епоксидних композицій.

Для досягнення поставленої мети необхідно було дослідити можливість поєднання компонентів в одній системі, встановивши при цьому оптимальні співвідношення компонентів та температурно-часові режими одержання композицій; провести комплексні дослідження показників пожежної безпеки та експлуатаційних властивостей композицій на основі модифікованих епоксидних смол залежно від співвідношення компонентів, а також розробити рекомендації для виготовлення і застосування матеріалів на основі епоксидної композиції зі зниженою горючістю.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Теоретичне обґрунтування вибору антипірену для епоксіамінних композицій

На сьогоднішній день доволі перспективними є металовмісні антипірени [89, 90]. Для отримання важкогорючих композиційних матеріалів на основі епоксидних смол застосовують неорганічні сполуки металів, зокрема оксиди, гідроксиди або солі, а також комплексні сполуки металів змінної валентності з різними лігандами.

Так, в роботі [91] показана перспективність застосування оксидів перехідних металів, зокрема ZnO , V_2O_5 , CuO , для зниження горючості композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Зазначено [92], що такі оксиди металів змінної валентності як MnO_2 , Fe_2O_3 і особливо CuO зменшують вихід карбон оксиду в продуктах розкладу і димоутворюючу здатність епоксидних полімерів в режимі піролізу. Сполуки ванадію (ванадій оксид, ванадій хлорид, ванадієва бронза, кобальт ванадат) підвищують термостійкість полімерів, знижують інтенсивність екзоефектів окислення та сприяють зменшенню виходу горючих продуктів піролізу.

Введення молекулярних комплексів солей металів змінної валентності (кобальт, манган, нікель та цинк хлориду, кобальт сульфату) з 3(5)-метилпіразолом в якості антипіренових добавок епоксидних композицій, затверднених *n,n'*-діамінодіфенілметаном, гарантує підвищення вогнестійкості та теплостійкості композицій при збереженні на високому рівні фізико-механічних властивостей [93].

Введення хром ацетату в епоксидну смолу завдяки інтенсифікації коксоутворення та зменшення швидкості газифікації знижує горючість полімеру на її основі, а добавка нікель ацетату, навпаки, підвищує горючість [94].

Суттєвим вкладом в область розробки епоксидних композицій зниженої горючості стало відкриття синергічних ефектів антипіренів-наповнювачів [95, 96], а зокрема бінарних та потрійних сумішей гідратів оксидів заліза, алюмінію та магнію. Це дало змогу розробити важкогорючі полімерні наливні покриття на основі суміші діанової і хлорполіоліольної епоксидних смол. Крім того, при використанні бінарних і потрійних синергічних систем існує можливість “консервування” в наповненій полімерній композиції, оптимізованій за ступенем наповнення, певної частки іншого дисперсного компонента для надання додаткової властивості без зниження горючості полімерної композиції. Та, разом з тим, недоліком таких композицій є висока міра наповнення (130 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язного), що може супроводжуватися зниженням фізико-механічних властивостей матеріалів на їх основі.

На особливу увагу заслуговує застосування в якості антипіренів міді та її сполук. Зокрема, в літературі [97] описаний спосіб одержання вогнестійкого зв'язного на основі епоксидної смоли (ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22) та затвердника (ізометил-тетрагідрофталевий ангідрид), що додатково містить наночастинки металічної міді. Відома також епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням, що містить епоксидну діанову смолу, моноціанетилдіетилен-триамін як затвердник, олігоефіртриепоксидний олігомер як модифікатор, моноамонійфосфат як антипірен, активовану базальтову луску і оксид міді (II) [98]. Запропонована [99] клейова композиція зниженої горючості, що містить епоксидну діанову смолу, фурфуролацетоновий мономер, неорганічний наповнювач, амінний затвердник і, в якості активного антипірена, оксихлорид міді і мідно-магнієвий оксихлорид.

В патенті [100] описано вогнестійке полімерне зв'язуюче на основі епоксидних смол, що як добавку містить тетра-4-карбокситфалоціанін міді чи тетра-4-амінофталоціанін міді. Таке зв'язуюче характеризується ще й підвищеною термостійкістю та термостабільністю.

Авторами роботи [101] в якості антипіренів епоксидних смол запропоновано використовувати мідноамічні, мідномоноетаноламінові та

міднодіетаноламінові комплекси ціанурової і діалізіоціанурової кислот. Результати проведених досліджень засвідчили, що введення таких комплексів призводить до зростання кисневого індексу одержаних композицій.

Однак, здебільшого запропоновані антипірени є хімічно інертними, вони спроможні лише механічно суміщатися з полімером, утворюючи з ним однорідну суміш. Їх застосування призводить лише до збільшення молекулярної маси композицій. Оскільки такі антипірени не беруть участі в утворенні структурно полімерної сітки, то композиції не мають високих фізико-механічних властивостей. В кінцевому результаті це призводить до того, що з часом такі антипірени виділяються на поверхні полімерного матеріалу у вигляді рідини чи кристалічних утворень або екстрагуються водою, оліями, розчинниками і миючими засобами.

Проте утруднення займання та зниження горючості матеріалів органічного походження стає особливо ефективним у разі введення в композицію саме активних антипіренів – речовин, що вступають з матеріалом у хімічну взаємодію [102].

Відомо, що акцепторні атоми перехідних металів багатьох неорганічних солей виявляють неабияку схильність до хімічного зв'язування з різними донорними гетероатомами (N, O, S тощо) органічних речовин, з утворенням координаційних сполук [103]. В цьому плані дуже перспективними речовинами є сполуки купруму, атоми металу яких виявляють неабияку електронноакцепторну спроможність стосовно електронодонорних гетероатомів різних горючих органічних речовин [104].

Результати структурних досліджень координаційних сполук купруму з органічними нітрогенумісними речовинами [105] свідчать про їх винятково високу схильність до комплексоутворення з нітрогенумісними вуглеводнями. Це зумовлено чималою хімічною спорідненістю акцепторних атомів купруму до донорних атомів нітрогену органічних амінів і можливістю утворювати міцні координаційні σ -зв'язки типу $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$ та $\text{H}^+ \rightarrow \text{N}$ [106]. Це дає змогу виявити можливу високу здатність солей купруму при взаємодії з

нітрогенумісним затвердником знижувати горючість епоксидних композицій.

Особливо привабливим з точки зору антипіренової спроможності може виявитися купрум(II) гідроксокарбонат. Завдяки особливій електронній структурі атому купруму, солі купруму(II) є неперевершеними акцепторами електронів і тому таку сіль як $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ можна використовувати для ефективного σ -зв'язування з амінами. На відміну від солей перехідних металів з незаповненими d -підрівнями, атоми купруму(II) характеризуються такою електронною структурою: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9 4p^0$.

Як видно зі схеми атоми купруму у ступені окиснення +2 на зовнішньому рівні мають чотири вільні атомні орбіталі – одну s і три p , здатних до акцептування електронів [107]. Утворення сполук за участю атомів купруму(II) регламентується участю шести $sp^3 d^2$ -гібридизованих орбіталей іону Cu^{2+} , які орієнтовані до вершин деформованого октаедра.

Окрім схильності до комплексоутворення, купрум(II) гідроксокарбонат спроможний при нагріванні розкладатися з утворенням вуглекислого газу та водяної пари за наступним механізмом [108]:



Ці гази, потрапляючи в полум'я, розбавлятимуть горючу газову суміш до негорючих концентрацій, що може призвести до гасіння полум'я.

При виборі антипірену, попри бажану високу ефективність в зниженні горючості, необхідно враховувати також його доступність, дешевизну, токсичність, мутагенний, канцерогенний та інші шкідливі впливи на організм людини як вихідних речовин, так і їх продуктів розкладу і згорання.

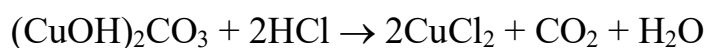
Купрум(II) гідроксокарбонат – темно-зелені кристали, не розчинні у воді. Його одержують взаємодією насичених водних речовин купрум(II) сульфату та натрій карбонату. У вологому середовищі купрум(II) гідроксокарбонат утворюється в результаті взаємодії купруму з киснем та купрум(IV) оксидом. Ще

один спосіб одержання купрум(II) гідроксокарбонату полягає у пропусканні карбон(IV) оксиду через суспензію купрум(II) гідроксиду. В природі купрум(II) гідроксокарбонат зустрічається у складі мінералу малахіт і становить 57,4% від його маси.

Купрум(II) гідроксокарбонат в складі мінералу широко застосовується в сучасній промисловості. Зокрема, дрібною крихти виготовляють мінеральні пігменти та водяні фарби, які відомі під назвою “мідна зелень”. З купрум(II) гідроксокарбонату одержують інші сполуки купруму. Більше того, його часто використовують як мідну руду, адже він містить майже 56% купруму. Як цінний камінь мінерал використовують для виготовлення різноманітних ювелірних виробів, для облицювання меблів та інтер'єру. Відомо про застосування купрум(II) гідроксокарбонату в піротехніці [109, 110].

Потреби народного господарства України у цій сполуці купруму повністю задовольняються промисловим видобутком та виробництвом. Купрум(II) гідроксокарбонат є недорогою та доступною сировиною. Так, ціна купрум(II) гідроксокарбонату в 2016 році коливається в межах 180-200 грн. за кілограм.

Втім, деякі розчинні сполуки купруму є токсичними. Однак, купрум(II) гідроксокарбонат нерозчинний, але у шлунку під дією хлоридної кислоти він легко перетворюється в розчинний купрум хорид [108]:

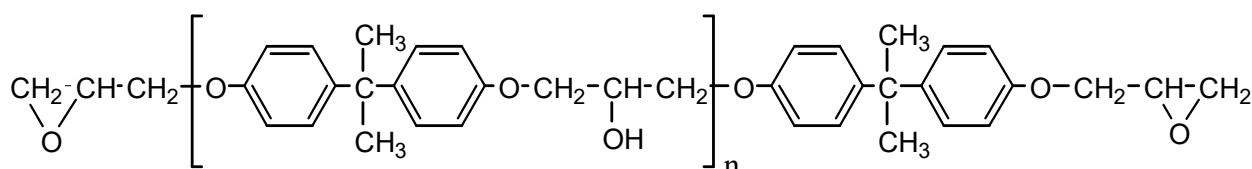


Відомості, що стосуються класу небезпеки купрум(II) гідроксокарбонату в літературних даних відсутні [111]. Однак, зважаючи на величину ЛД₅₀ (при введенні перорально, випробування на щурах), яка становить 159 мг/кг, та величину ГДК в повітрі робочої зони, яка становить 1 мг/м³ [112], згідно з ГОСТ 12.1.007-76 цю сіль можна віднести до 3 класу небезпеки, тобто до помірно небезпечних речовин.

2.2. Вихідні речовини, матеріали та методика одержання зразків

У роботі використовували:

1. Епоксидіанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), яка широко застосовуються як базовий компонент в полімерних композиціях для захисних покриттів, герметиках, шпаклівках, компаундах різноманітного призначення.

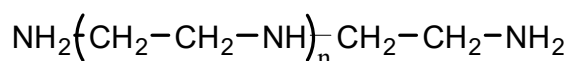


Таблиця 2.1

Якісні характеристики епоксидіанового олігомера

Найменування показника	Вимоги ГОСТ 10587-84
Марка смоли	ЕД-20
Зовнішній вигляд	в'язка прозора
Молекулярна маса	390-430
Вміст епоксидних груп, %	20,0-22,5
Вміст гідроксильних груп, %	1,8
Динамічна в'язкість при 25°C, Па·с	12-25
Час гелеутворення, год., не менше	4,0

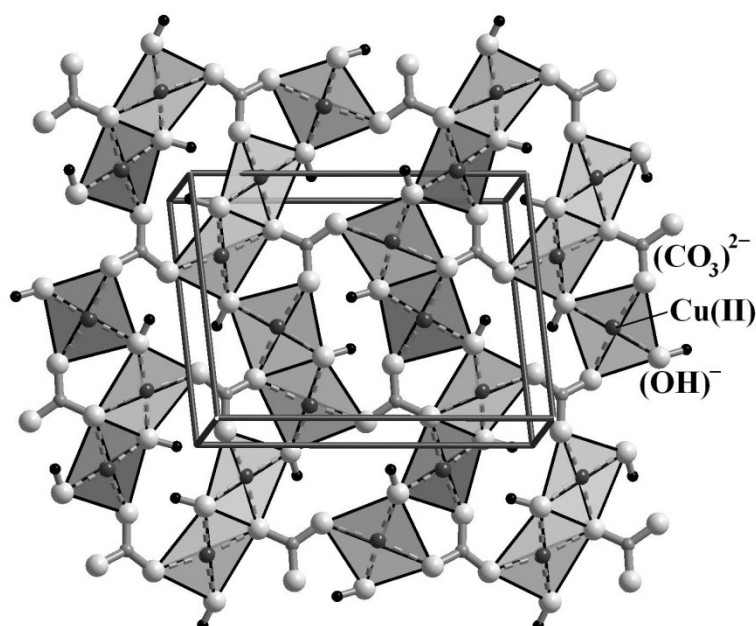
2. Поліетиленполіаміни технічні (ПЕПА) (ТУ 6-02-594-85) – амінний затвердник для епоксидних смол, який використовують при низьких температурах, з густиною $1 \pm 0,05$ г/см³ та затверднюючою здатністю відносно ЕД-20 не менше 60 хвилин.



Якісні характеристики поліетиленполіаміну

Найменування показника	Вимоги (ТУ 6-02-594-85)
Вміст нітрогену, %	не більше 30
Динамічна в'язкість при 25°C, Па·с	0,9

3. Купрум(II) гідроксокарбонат.



Моноклінна сингонія, просторова група симетрії: $P2_1/a$. Параметри елементарної комірки: $a = 9,502 \text{ \AA}$, $b = 11,974 \text{ \AA}$, $c = 3,24 \text{ \AA}$, $\beta = 98,75^\circ$. Спайність досконала. Кристали рідкісні. Габітус призматичний, голчастий до волокнистого. Показник заломлення 1,656-1,909, твердість 3,5-4, густина 4,05 г/см³.

Маючи за мету виявлення особливостей впливу купрум(II) гідроксокарбонату на показники пожежної небезпеки епоксiamінних композицій апробували різні способи введення купрум(II) гідроксокарбонату в композицію. Відтак, в результаті змішування еквімолярних кількостей купрум(II) гідроксокарбонату та ПЕПА при кімнатній температурі було

отримано кристалічний комплекс. Після перетирання суміші в ступці утворилася суспензія, яка з плином часу перетворилась на кристалічний комплекс. Варто зазначити, що утворення хелату супроводжувалось зміною забарвлення від світло-салатового до темно-зеленого та розігріванням реакційної суміші. Отриманий комплекс в подальшому використовували в якості антипірена-затвердника епоксидних композицій.

В подальшому на модельних композиціях досліджували можливість їх структурування за участю нового антипірена-затвердника. Апробовано різні варіанти попередньої обробки та поетапність змішування компонентів композиції. Це дало змогу вибрати оптимальний технологічний режим приготування композиції, що забезпечує одержання однорідних за структурою, з глянцевою поверхнею, естетично привабливих матеріалів.

Композицію готували так: у змішувач вносили необхідну кількість смоли ЕД-20 та одержаного комплексу і перемішували до утворення однорідної маси.

Крім того, композицію можна отримати й іншим способом. У змішувач вносили необхідне співвідношення смоли ЕД-20 та затвердника і перемішували впродовж 5-10 хв. Потім додавали відповідну кількість купрум(II) гідроксокарбонату та продовжували перемішувати до утворення однорідної композиції. Після введення солі забарвлення композиції змінювалося від білого до інтенсивно зеленого. Це свідчить про зв'язування купрум(II) гідроксокарбонату з ПЕПА в процесі затверднення композиції.

Для проведення порівняльної оцінки готували композицію без антипірена шляхом змішування відповідної кількості епоксидної смоли із затвердником (вихідна композиція).

Готові композиції заливали у заздалегідь приготовані форми із алюмінієвої фольги та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. до повного затверднення. На фторопластові підкладки композицію наносили за допомогою аплікатора.

Стехіометрію отриманих епоксидних композицій наведено в табл. 2.3.

Стехіометрія епоксидних композицій

Композиції	Склад композиції, мас. ч.		
	ЕД-20	ПЕПА	(CuOH) ₂ CO ₃
ЕД/ПЕПА	100	12	-
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (5)	100	12	5
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (20)	100	12	20
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (40)	100	12	40
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (80)	100	12	80

Залежно від вимог нормативних документів для випробувань виготовляли різні за формою та розмірами зразки епоксидних композиційних матеріалів (рис. 2.1).



(a)



(б)

Рис. 2.1. Зразки епоксидних полімерів для експериментальних досліджень:

а – без антипірена; б – з антипіреном

Для визначення групи горючості, композицію заливали у форми із фольги розміром 150×60×5 мм. Для встановлення швидкості поширення полум'я – розмірами 125×10×5 мм.

Для дослідження водо- та хімістійкості зразки композицій у вигляді вільних плівок одержували у формочках діаметром 55 мм з політетрафторетилену марки фторопласт-4 (ГОСТ 10007-80). Плівку від

підкладки відділяли скальпелем при невеликому нагріванні. Фторопластові форми перед нанесенням полімерного покриття механічно очищали дрібнозернистим шліфувальним папером, протирали тканиною, змоченою ацетоном і висушували.

2.3. Методика визначення групи горючості

Групу горючості епоксиполімерних матеріалів визначали методом керамічної труби згідно з ГОСТ 12.1.044-89.

Випробування зразків проводили у скло-тканинному мішечку. Перед випробуваннями зразки витримували у сушильній шафі при температурі 60°C протягом 20 годин, після чого охолоджували до температури навколишнього середовища, при цьому зразок залишався у шафі. Після кондиціонування зразки зважували, закріплювали в тримачі і за допомогою шаблона перевіряли положення зразка відносно вертикальної осі. Вмикали прилад для реєстрації температури, запалювали газовий пальник і регулювали розхід газу так, щоб протягом 3 хвилин температура газоподібних продуктів згоряння становила 200°C. Штатив із зразком поміщали до камери, реєстрували максимальну ну температуру газоподібних продуктів горіння і час її досягнення. Вимикали пальник, виймали зразок із камери, після охолодження зразок зважували.

Максимальний приріст температури визначали за формулою:

$$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_o, \text{ } ^\circ\text{C}$$

де t_{\max} – максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °C;

t_o – початкова температура випробувань, °C.

Втрату маси зразка визначили за формулою:

$$\Delta m = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100, \%$$

де m_n – маса зразка до випробування, г;

m_k – маса зразка після випробування, г.

За результатами максимального приросту температури та втрати маси зразка визначали групу горючості:

$t_{\max} < 60^\circ\text{C}$, $\Delta m < 60\%$ – важкогорючі речовини;

$t_{\max} > 60^\circ\text{C}$, $\Delta m > 60\%$ – горючі речовини.

Клас горючих речовин визначали за часом досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння:

$\tau > 4$ хв. – важкозаймисті;

$0,5 \text{ хв.} \leq \tau \leq 4 \text{ хв.}$ – середньої займистості;

$\tau < 0,5$ хв. – легкозаймисті.

2.4. Методика визначення температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій

Експериментально температуру займання визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89. Для дослідження виготовляли три зразки досліджуваного матеріалу масою 3 г. Перед випробуваннями зразки кондиціонували.

Реакційну камеру нагрівали до температури 300°C . Регулюючи подачу газу і повітря до пальника, формували полум'я газового пальника у вигляді клина довжиною 10 мм. Зразок матеріалу поміщали у контейнер та вносили в реакційну камеру. Спостерігали за поведінкою зразка в камері за допомогою дзеркала.

Якщо при температурі випробування зразок матеріалу займався, то дослід завершували. Тоді наступні досліди проводили з новим зразком при нижчій температурі (наприклад нижчій на 50°C).

Якщо впродовж 20 хвилин зразок не займався або раніше цього часу повністю переставав виділяти дим, то дослід також завершували, робили відмітку про відмову. За температуру випробування приймали покази термоелектричного перетворювача, що вимірював температуру зразка.

Методом послідовних наближень, використовуючи нові зразки і змінюючи температуру їх випробування, визначали мінімальну температуру зразка, при якій, за час витримки в печі не більше 20 хвилин зразок займався і продовжував горіти більше 5 с після видалення пальника, а при температурі на 10°C нижчій займання не відбувалося.

За температуру займання досліджуваного матеріалу приймали середнє арифметичне значення двох температур, які відрізняються між собою не більше як на 10°C, при одній з яких спостерігали займання 3 зразків, а при іншій – три відмови.

2.5. Методика визначення швидкості поширення полум'я

Швидкість поширення полум'я по поверхні полімерних матеріалів в горизонтальному напрямку визначали згідно з ГОСТ 28157-89. Для проведення досліджень готували зразки розмірами 125×10×5 мм. Перед випробуваннями зразки кондиціонували при температурі 25°C та відносній вологості 50%.

На зразки наносили мітки перпендикулярно до осі зразка, на відстані 25 і кожних 100 мм від того кінця зразка, який буде підданий дії полум'я. Зразок закріплювали в затискачі за кінець, найбільш віддалений від мітки 25 мм, і розташовували так, щоб повздовжня вісь зразка перебувала в горизонтальному положенні, а поперечна вісь – під кутом 45° до горизонталі.

До нижнього краю вільного кінця зразка підносили полум'я пальника на 30 с, а потім видаляли від зразка. Фіксували тривалість τ (с) горіння зразка між позначками, сумарний час горіння та потім розраховували швидкість горіння v (м/с):

$$v = \frac{l}{\tau},$$

де l – довжина частинки, яка згоріла, м;

τ – тривалість горіння на відстань l , с.

2.6. Методи диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів

Термічний аналіз застосовується для дослідження процесів, які проходять в індивідуальних речовинах чи багатокомпонентних системах при нагріванні та супроводжуються змінами внутрішнього тепловмісту системи [113]. Він з успіхом використовується для вивчення процесів термодеструкції епоксидних композицій [114].

Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи Ф.Паулік, Й.Паулік і Л.Ердей. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали зі швидкістю 5°C/хв. Наважка становила в середньому 500 мг. Чутливість каналу за шкалою ТГ становила 500 мг, а за шкалою ДТА – 100 мкВ. Вихідні композиції в процесі проведення дериватографічного аналізу нагрівали до температури 250°C. Дериватографічні дослідження затверджених матеріалів проводили в діапазоні температур 20–500°C.

2.7. Методика визначення коефіцієнта димоутворення

Коефіцієнт димоутворення визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89 п. 4.18. Суть методу експериментального визначення коефіцієнта димоутворення полягає у визначенні оптичної густини диму, який утворюється при полум'яному горінні або тлінні зразка твердого матеріалу певної кількості.

Випробування зразків проводили у двох режимах. У режимі тління на зразок діяв лише тепловий потік густиною $35 \pm 3,5$ кВт/м², а у режимі полум'яного горіння – тепловий потік та полум'я газозового пальника.

Коефіцієнт димоутворення (D_m) в м²/кг визначали за формулою:

$$D_m = \frac{V}{L \cdot m} \ln \frac{T_o}{T_{\min}},$$

де V – об'єм камери вимірювання, $V = 0,343 \pm 0,004$ м³;

L – довжина шляху променя світла в задимленому середовищі,
 $L = 0,700 \pm 0,0005$ м;

m – маса зразка, кг;

T_o – значення початкового світлопропускання, %;

T_{min} – значення початкового кінцевого світлопропускання, %.

2.8. Методика ІЧ-спектроскопічних досліджень

Спектрофотометричні методи аналізу оснований на вимірюванні оптичної густини характеристичних смуг поглинання функційних груп окремих полімерів чи їх композицій [115].

ІЧ-спектри вихідних речовин та продуктів їх взаємодії знімали на ІЧ-спектрофотометрі PerkinElmer Spectrum Two. Спектри записували в діапазоні $4000-400\text{см}^{-1}$ використовуючи таблетки чи кювету з вікнами із KBr (для ПЕПА).

2.9. Методика визначення міцності на розрив

Міцність на розрив відноситься до найбільш важливих експлуатаційних характеристик матеріалів. Міцність на розрив визначали згідно з ГОСТ 11262-80. Суть методу полягає в розтягуванні досліджуваного зразка із встановленою швидкістю деформування, при якій визначають навантаження за якого зруйнувався зразок, віднесене до площі початкового поперечного перерізу зразка.

Вимірювання проводили при кімнатній температурі на розривній машині типу Р-0,5 зі швидкістю розсування затискачів 100 мм/хв. Значення міцності на розрив визначали за формулою:

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_o},$$

де F_p – навантаження, при якому зруйнувався зразок, Н;

A_0 – початковий поперечний переріз зразка, мм².

За результат досліджень приймали середнє арифметичне за результатами досліджень 3-5 зразків.

2.10. Методика випробування на твердість

Із багатьох методів випробування твердості з метою вивчення довговічності покрить найбільш поширеним методом є вимірювання твердості за конічною точкою текучості.

Поверхневу твердість полімеру визначали на консистометрі Хеплера втискуванням у зразок сталевого конуса з кутом 53°08' при навантаженні 50Н протягом 60с.

Твердість (F, МПа) розраховували за формулою:

$$F = \frac{4G}{\pi S^2} \cdot 10^{-6},$$

де G – навантаження, Н;

S – глибина проникнення, м.

2.11. Методика визначення водо- та хімічтійкості композицій

Водо- та хімічтійкість композицій визначали ваговим методом за зміною маси полімерних плівок після їх витримки протягом певного часу в дистильованій воді та агресивних середовищах, що дозволяє встановити порівняльну стійкість різних композицій в даному середовищі чи окремих композицій в різних середовищах. А також цим методом можна визначити кількість екстрагованих з композиції речовин при дії певного середовища.

Згідно ГОСТ 12020-83 покриття у вигляді диску діаметром 50 ± 1 мм і товщиною $3 \pm 0,2$ мм формували на фторопластових формах. Попередньо зважені з точністю до 0,0002 г на аналітичних вагах зразки занурювали в

середовище при $20 \pm 5^\circ\text{C}$ і через певні проміжки часу витягували, промивали дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером і зважували. Вказані операції повторювали до встановлення сорбційної рівноваги. Потім зразки висушували до постійної маси у вакуумному термостаті. Дослідження проводили в дистильованій воді та 10%-их водних розчинах NaOH та H_2SO_4 .

Зміну маси зразка після кожного періоду витримки (ΔM) в процентах вираховували за формулою:

$$\Delta M = \frac{(M_1 - M) \cdot 100}{M},$$

де M – маса досліджуваного зразка до першого занурення його в середовище, г;

M_1 – його маса після витримки в середовищі, г.

2.12. Статистична обробка результатів досліджень

Статистичну обробку результатів досліджень проводили за відповідною методикою [116] в наступній послідовності.

Визначали середнє арифметичне значення 3-8 паралельних вимірів:

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

де x_i – результат одного вимірювання;

n – кількість вимірів.

Знаходили середньоквадратичну похибку одного виміру, що характеризує розкид всіх вимірів (дисперсію):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n-1}$$

Для визначення достовірності дослідних даних визначали вибіркового коефіцієнт варіації:

$$V = \frac{S}{x} \cdot 100\%$$

Довірчий інтервал визначали за критерієм Стьюдента:

$$\delta = \frac{t_{am} \cdot S}{n^{1/2}},$$

де t_{am} – коефіцієнт Стьюдента, який визначали з таблиці [117] для $\alpha=0,05$.

Для відбракування результатів, які різко відрізняються використано критерій Ірвіна:

$$\lambda = \frac{|x_i - x|}{S}$$

При $\lambda < \lambda_{табл}$ результат враховували, при $\lambda > \lambda_{табл}$ результат відкидали з подальшого розгляду.

2.13. Висновки

Отже, на підставі аналізу виняткової спроможності неорганічних солей купруму хімічно зв'язуватись з горючими нітрогенвмісними речовинами та, зокрема, з амінними затвердниками епоксидних смол, з утворенням іонно-

молекулярних комплексів, передбачено перспективність застосування сполук купруму з метою зниження пожежної небезпеки епоксиполімерних матеріалів. На особливу увагу з точки зору можливої антипіренової дії заслуговує купрум(II) гідроксокарбонат. Тому з метою виявлення особливостей впливу купрум(II) гідроксокарбонату на показники пожежної небезпеки епоксиамінних композицій необхідно провести цілий комплекс поетапних досліджень, а саме:

1. Дослідити хімічну взаємодію купрум(II) гідроксокарбонату з амінним затвердником епоксидних смол ПЕПА та встановити можливість інкорпорування отриманого антипірена-затвердника в полімерну матрицю в процесі структурування композиції.

2. Виявити вплив антипірена на термічну стійкість та процеси термоокисної деструкції, а відтак і на схильність до займання, епоксиамінних композицій.

3. Вивчити вплив вмісту антипірена на основні показники пожежної небезпеки епоксиамінних композицій, а саме: температуру займання та самозаймання, групу горючості, швидкість поширення полум'я, коефіцієнт димоутворення.

4. Встановити вплив співвідношення компонентів на міцність, твердість, стійкість до дії води та агресивних середовищ полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксидних смол.

5. Оптимізувати склад та обґрунтувати технологічні параметри отримання епоксиамінних композицій.

6. Розробити проект технічних документів на виготовлення і застосування епоксиамінної композиції з пониженою пожежною небезпекою та поліпшеними експлуатаційними властивостями.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

3.1. ІЧ-спектроскопічний аналіз процесу структурування епоксіамінних композицій за участю антипірена-затвердника

Для виявлення структури запропонованого антипірена-затвердника проводили порівняльний аналіз результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень ПЕПА (рис. 3.1) та одержаного комплексу (рис. 3.2).

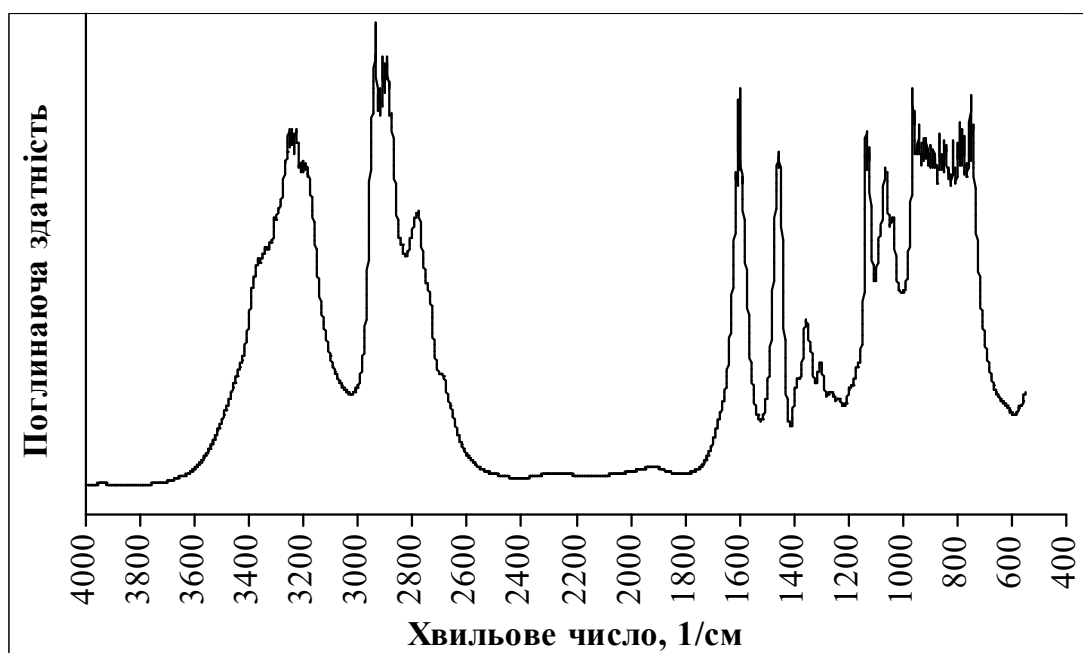


Рис. 3.1. ІЧ-спектри ПЕПА

Оскільки атоми Нітрогену аміногруп є донорами електронних пар в координації з іонами Cu^{2+} , то насамперед необхідно було б виявити смуги поглинання інфрачервоного випромінювання, викликані валентними та деформаційними коливаннями груп NH_2 і NH .

Так, для ПЕПА (рис. 3.1) були ідентифіковані смуги поглинання при 3372 і 3254 cm^{-1} , які відносяться до валентних коливань $-\text{NH}_2$ груп та смуга при 3210 cm^{-1} , яка описує валентні коливання для групи $-\text{NH}-$. Виявлені при

1600 cm^{-1} смуги поглинання описують деформаційні коливання зв'язків N–H. Смуги поглинання при 2934, 2908, 2790 та 1460 cm^{-1} відносяться до валентних і деформаційних коливань зв'язків C–H. Також присутні смуги поглинання в області 1044-1358 cm^{-1} характерні для зв'язків C–N.

Внаслідок координування ПЕПА іоном Cu^{2+} за рахунок виникнення зав'язків Cu(II)–N та утворення хелатного комплексу (рис. 3.2) одна зі смуг поглинання характерна для групи $-\text{NH}_2$ переміщається в високочастотну область (3470 cm^{-1}), тоді як інша смуга переміщена в низькочастотну область (3252 cm^{-1}). Смуга, яка описує валентні коливання для групи $-\text{NH}-$ також зміщена в низькочастотну область (3156 cm^{-1}). Спостережуване хвильове число (1614 cm^{-1}), пов'язане з деформаційними коливаннями зв'язків N–H, також зміщене у високочастотну область внаслідок координації.

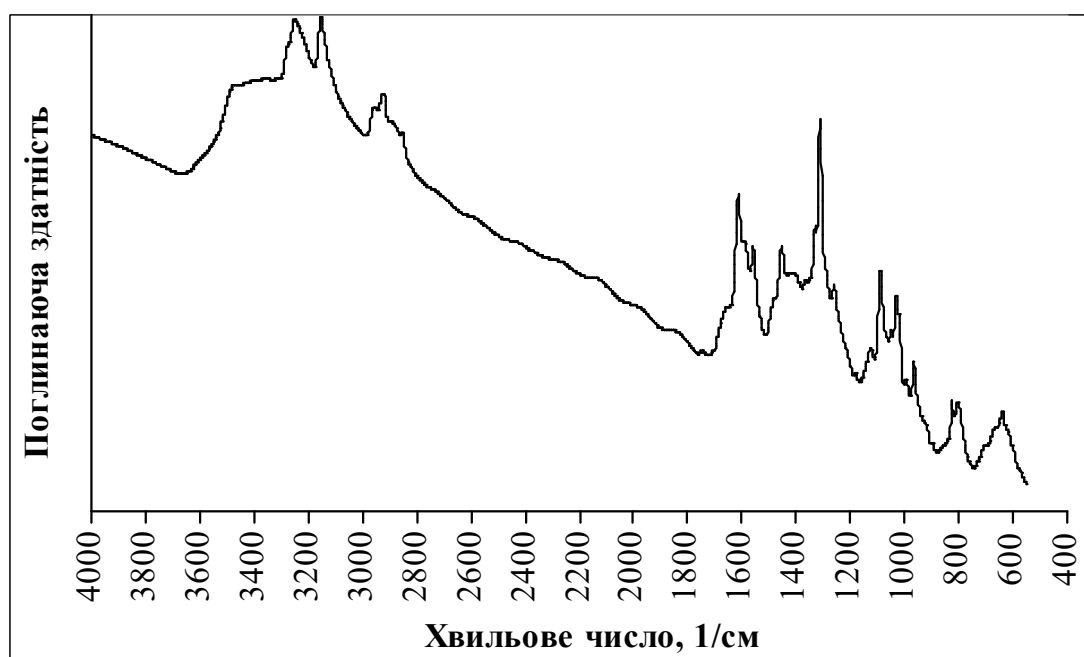


Рис. 3.2. ІЧ-спектри комплексу (ПЕПА- $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$)

Смуги поглинання при 2960, 2926 і 2852 cm^{-1} описують валентні коливання $-\text{CH}_2-$ груп, а смуга, яка спостерігається при 1560 cm^{-1} – деформаційні коливання зв'язків C–N. Частоти, що описують поглинання притаманні групам CO_3^{2-} , виявлені при 1452, 1416 і 824, 800 cm^{-1} . Смуги

поглинання характерні для зв'язків C–N покривають область від 964 до 1312 cm^{-1} (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Порівняльна характеристика смуг поглинання характерних для груп ПЕПА та ПЕПА- CuCO_3

Група	Смуга, cm^{-1}		Тип коливання
	ПЕПА	ПЕПА- CuCO_3	
–NH ₂	3372, 3254	3470, 3252	валентні
–NH–	3210	3156	валентні
N–H	1600	1614	деформаційні
C–H	2934, 2908, 2790, 1460	1560	валентні та деформаційні
C–N	1044-1358	964-1312	валентні
CO ₃ ²⁻	відсутні	1452, 1416, 824, 800	валентні

Отже, результати ІЧ-спектроскопічних досліджень свідчать, що іони Cu^{2+} зв'язуються з ПЕПА в хелатний комплекс, структура якого може бути представлена такою, як наведено на схемі 3.1.

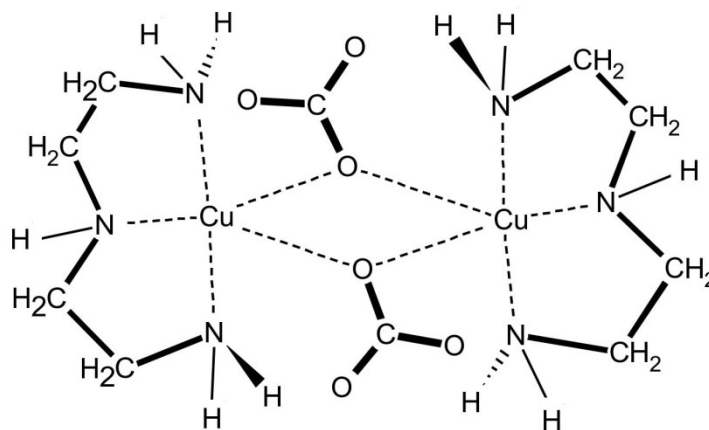


Схема 3.1. Схематичне зображення антипірена-затвердника (ПЕПА- CuCO_3)

Процес зв'язування негорючої неорганічної солі (купрум(II) гідроксокарбонату) з горючим нітрогенумісним затвердником (ПЕПА) міцними

координаційними зв'язками в комплекс є вирішальним при формуванні епоксиполімерних композицій зі зниженою горючістю.

З метою підтвердження участі запропонованого антипірена-затвердника у формуванні полімерного каркаса в процесі структурування епоксидної смоли записували ІЧ-спектри для епоксидної композиції, затвердненої ПЕПА (рис. 3.3), та композиції, затвердненої антипіреном-затвердником (рис. 3.4).

Методом ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено (рис. 3.3), що для епоксидної композиції, затвердненої ПЕПА, фактично зникають смуги поглинання, притаманні зв'язку N–H, натомість з'являються смуги, що описують коливання зв'язку N–C та проявляються нові коливання характерні для O–H зв'язків. Окрім смуг поглинання, притаманних для епоксидної смоли, виявлено розширену смугу 3336 см^{-1} , пов'язану з валентними коливаннями OH-груп [118].

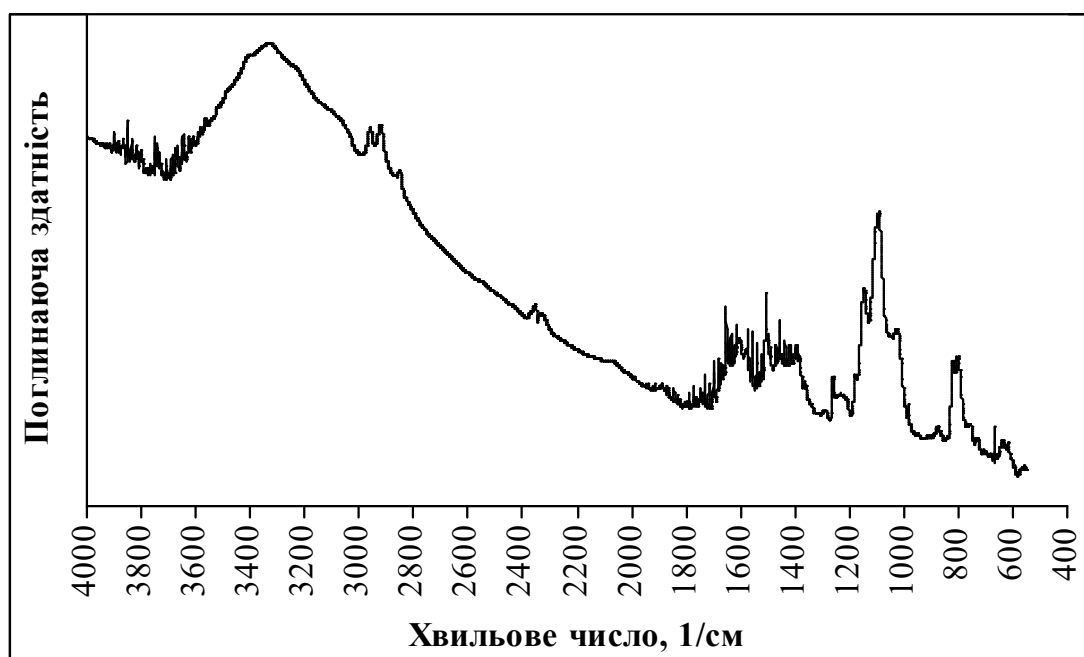


Рис. 3.3. ІЧ-спектри епоксидної композиції затвердненої ПЕПА (ЕД/ПЕПА)

Реакція затверднення епоксидної композиції ПЕПА протікає внаслідок взаємодії аміногрупи затвердника та епоксидної групи епоксидного олігомера згідно зі схемою 3.2.

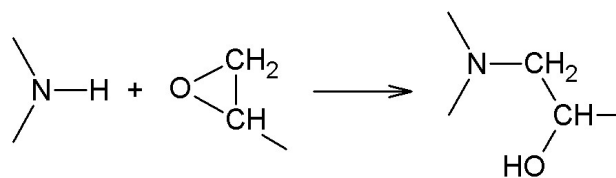


Схема 3.2.

Однак для епоксидної композиції, затвердненої запропонованим антипіреном-затвердником (рис. 3.4), смуга, яка спостерігається при 3331 см^{-1} і описує валентні коливання ОН-груп, дещо зміщена та істотно послаблена внаслідок $\text{Cu(II)}\text{-OH}$ координації.

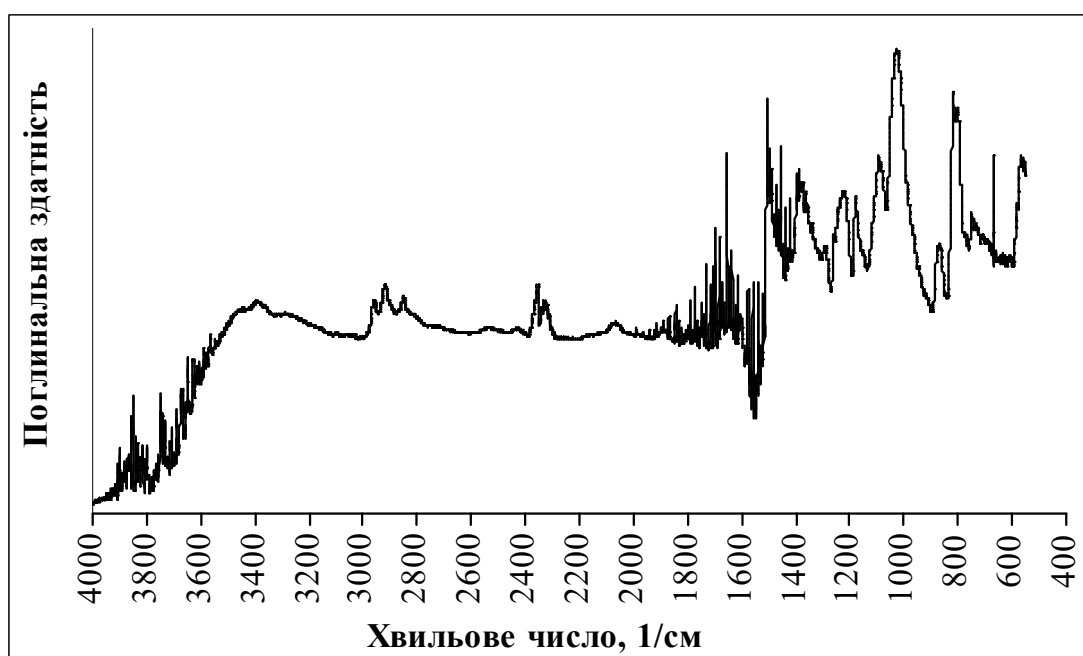


Рис. 3.4. ІЧ-спектри епоксидної смоли затвердненої антипіреном-затвердником

Проведені дослідження підтвердили участь запропонованого антипірена-затвердника у формуванні просторової сітки в процесі затверднення епоксидної смоли. В процесі структурування епоксіамінної композиції в присутності антипірена-затвердника, відбувається взаємодія між епоксидними групами епоксидної смоли та координованими іоном Cu^{2+} амінними групами антипірена-затвердника, яка протікає за наступним хімізмом [4]:

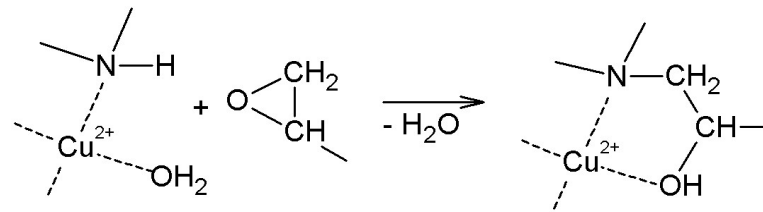


Схема 3.3.

Оскільки молекула епоксидної смоли містить щонайменше дві епоксидні групи, то полімеризація може відбуватися з утворенням макромолекулярної сітки за механізмом, поданим на схемі 3.4:

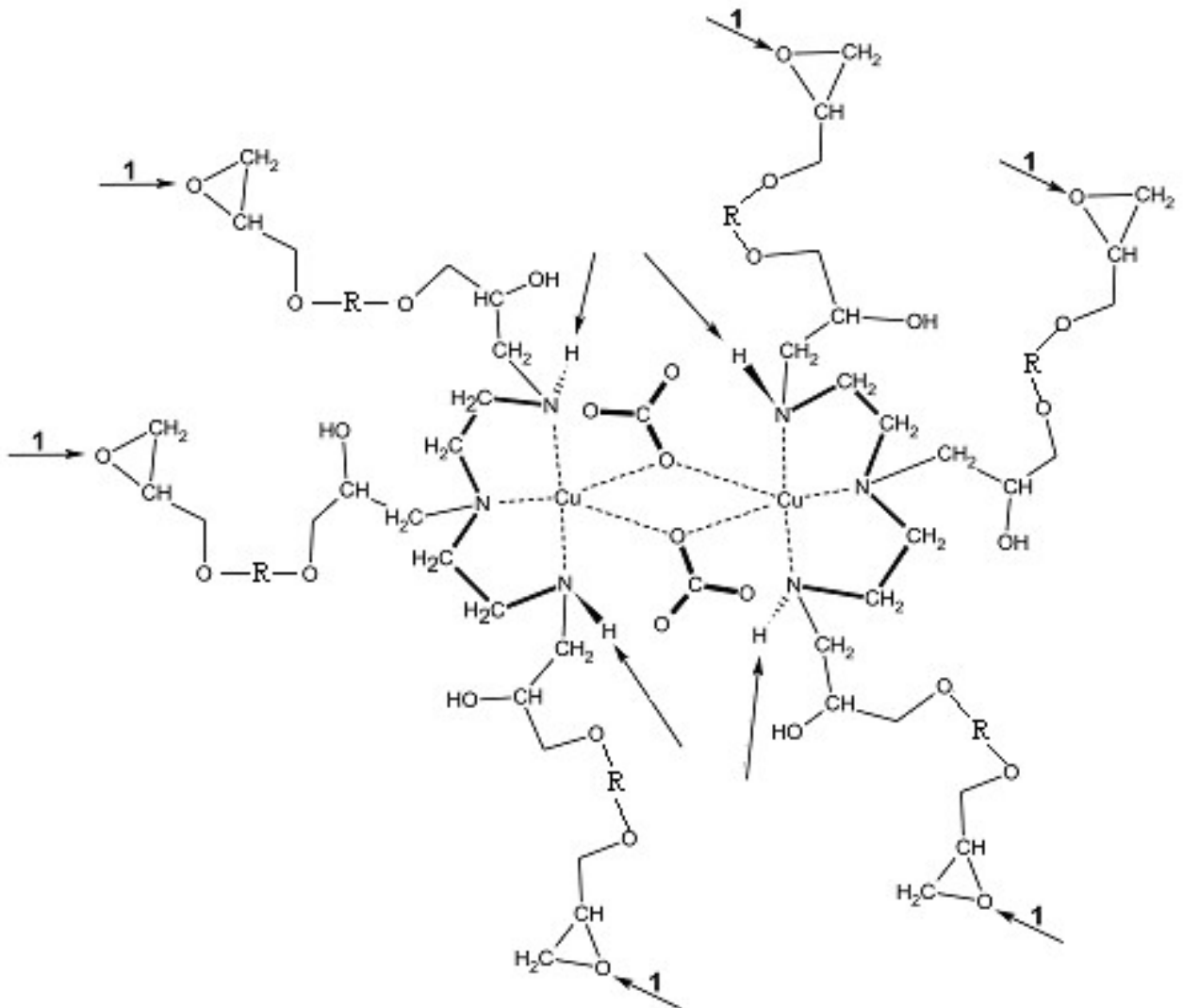


Схема 3.4. Структурована епоксиамінна композиція за участю антипірена-завтердника

Отже, методом ІЧ-спектроскопічного аналізу було встановлено, що процес структурування модифікованої епоксіамінної композиції супроводжується зв'язуванням негорючої неорганічної солі купрум(II) гідроксокарбонату з горючим нітрогенумісним затвердником в хелатний комплекс за рахунок утворення міцних координаційних зв'язків Cu–N. Очевидно, що опірність модифікованих полімерних композицій до займання визначатиметься ефективністю зв'язування солі купруму(II) з аміном і участю отриманого хелатного комплексу у формуванні каркасу полімерної композиції. Все це було покладено в основу розробки технології одержання епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю із застосуванням запропонованого антипірена-затвердника. Отримані результати обґрунтовують перспективу використання купрум(II) гідроксокарбонату як ефективного антипірена епоксіамінних композицій [119].

3.2. Визначення впливу антипірена на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксіамінних композицій

На наступному етапі досліджували вплив антипірена на показники пожежної небезпеки одержаних епоксидних композицій. Як відомо, виникненню горіння полімерних матеріалів передують ендотермічна стадія деструкції зразка з утворенням летких горючих продуктів розкладу. Важливою характеристикою, за якою можна оцінити схильність полімерного матеріалу до займання, є температура початку термічного розкладу. Ця температура для більшості полімерних матеріалів збігається зі значенням температури займання.

Термостійкість та термоокисну деструкцію вихідних компонентів (ПЕПА та купрум(II) гідроксокарбонату), отриманого антипірена-затвердника, епоксіамінної композиції затвердненої ПЕПА та композиції затвердненої запропонованим антипіреном-затвердником, а також теплові ефекти, які супроводжують ці процеси, досліджували методами диференційно-термічного (ДТ), термогравіметричного (ТГ) та диференційно-термогравіметричного (ДТГ) аналізів [120, 121].

Термограма ПЕПА представлена на рис. 3.5.

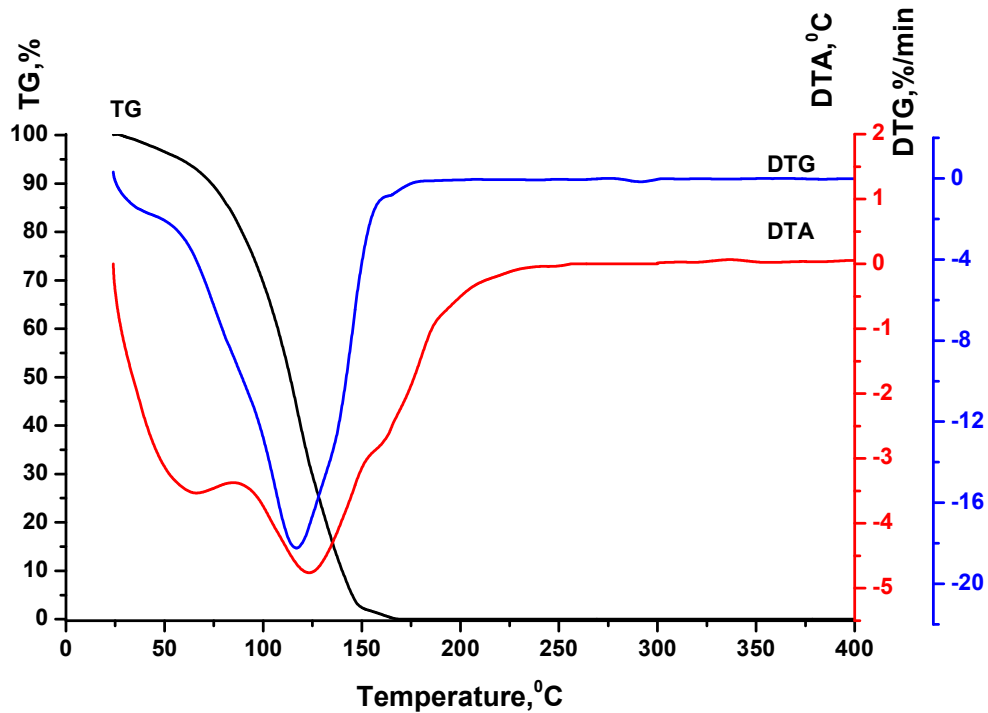


Рис. 3.5. Термограма ПЕПА

Згідно з наведеними експериментальними даними, повній втраті маси зразка, яка спостерігається в температурному інтервалі 20-170°C і супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА, відповідає повне випаровування ПЕПА.

Розклад зразка купрум(II) гідроксокарбонату (рис. 3.6) відбувається в області температур 250-350°C. Він супроводжується інтенсивною втратою маси зразка ($\Delta m = 28\%$) та появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 306°C. Максимальній швидкості втрати маси зразка відповідає температура 300°C. Отримані дані добре узгоджуються з результатами теоретичних обчислень.

Термоокисна деструкція запропонованого антипірена-затвердника (ПЕПА- CuCO_3) протікає за більш складним механізмом (рис. 3.7).

Перша стадія термолізу спостерігається в області температур 20-154°C. Вона супроводжується втратою маси на кривій ТГ ($\Delta m = 18,6\%$) та двома

екстремумами на кривій ДТГ, перший з яких відповідає втраті однієї кристалізаційно зв'язаної молекули води, а наступний – двом іншим молекулам води. На кривій ДТА в цьому температурному інтервалі з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 106°C.

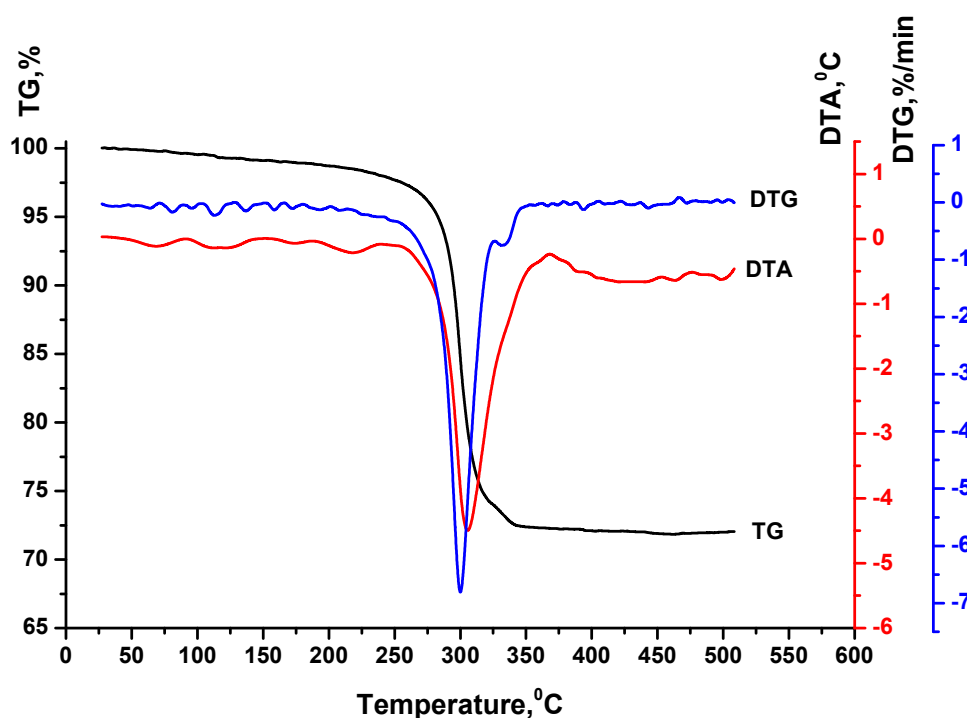
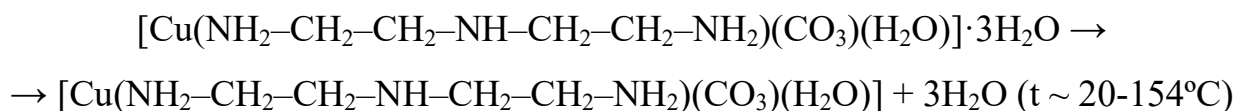
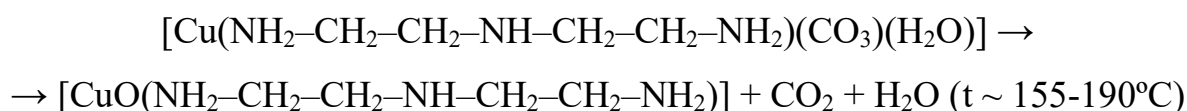


Рис. 3.6. Термограма $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

Друга стадія термолізу протікає в температурному інтервалі 154-190°C та супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА. На цій стадії відщеплюється координаційна молекула води, яка входить у внутрішню сферу складного катіону, та карбон(IV) оксид. Втрата маси на цій стадії становить 21,6%.



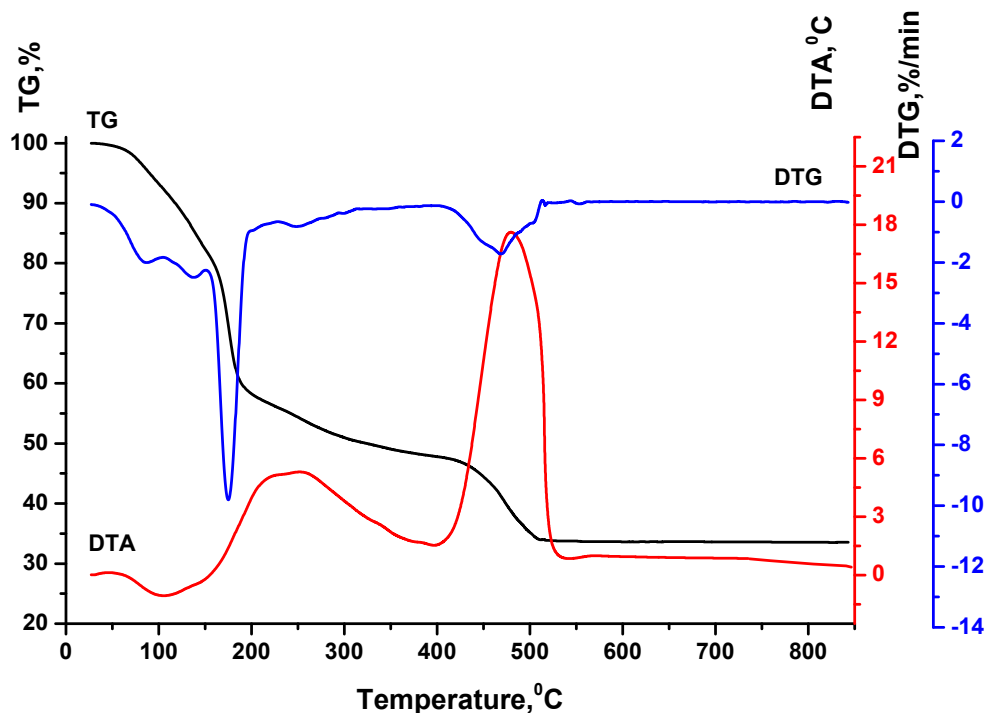
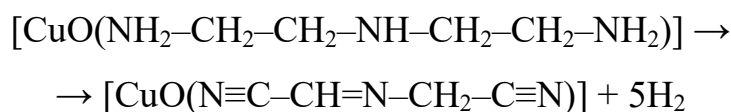


Рис. 3.7. Термограма антипірена-затвердника

На третій стадії в температурному інтервалі 190-229°C протікає часткова деструкція координованого діетилентриаміну з виділенням водню і утворенням динітрилу, який продовжує координуватись на металічному центрі. Атомарний водень в момент виділення згоряє, що зумовлює інтенсивне виділення тепла та появу екзотермічного ефекту на кривій ДТА.



На четвертій стадії, в інтервалі температур 229-400°C, відбувається розклад комплексу, який супроводжується термоокисненням органічної складової комплексу. Втрата маси зразка становить 8%. На кривій ДТА присутній екзотермічний ефект.

П'ята стадія, яка протікає в області температур 400-520°C, відповідає процесу згоряння продуктів термоокисної деструкції ліганду. Втрата маси на

цій стадії становить 14%. На цій стадії з'являється яскраво виражений екзотермічний ефект з максимумом за температури 480°C.

Отже, наведені дані свідчать, що рідкий ПЕПА дуже легко перетворюється в пару, бо в конденсованому стані молекули утримуються лише слабкими водневими зв'язками. При потраплянні відповідної концентрації пари в окиснювальне середовище, вона спроможна легко зайнятися. Однак в запропонованому антипірені-затверднику купрум(II) гідроксокарбонат настільки міцно утримує молекули ПЕПА, що таке миттєве випаровування його стає утрудненим. Отож проведені дослідження є передумовою використання нового антипірена-затвердника з метою зниження горючості епоксидних композицій.

Для виявлення впливу антипірена-затвердника на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксидних композицій проводили дослідження вихідної композиції та композиції, затвердненої запропонованим антипіреном-затвердником.

За даними термічного аналізу термоліз затвердненої поліетиленполіаміном епоксидної композиції (ЕД/ПЕПА) протікає в 4 стадії (рис. 3.8). Перша стадія, яка відбувається в області температур 20-180°C і супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА, відповідає виділенню летких продуктів, не зв'язаних в тривимірну сітку. Втрата маси зразка на цій стадії становить 3,1%.

На другій стадії, яка протікає в температурному інтервалі 180-360°C ($\Delta m = 32\%$) і супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА, з максимумом за температури 300°C, відбувається термоокисна деструкція зразка, яка протікає за вільнорадикальним механізмом за участю алкільних і пероксидних радикалів з утворенням гідропероксидів [6, 27].

Згоряння продуктів термічної деструкції органічної складової зразка відбувається на третій стадії термолізу в температурному інтервалі 360-460°C ($\Delta m = 12,1\%$) та супроводжується появою на кривій ДТА екзотермічного ефекту, з максимумом за температури 400°C.

В температурному інтервалі 460-900°C, на четвертій стадії термолізу, відбувається згоряння піролітичного залишку зразка ($\Delta m = 52\%$). На кривій ДТА в цьому температурному інтервалі з'являється екзотермічний ефект.

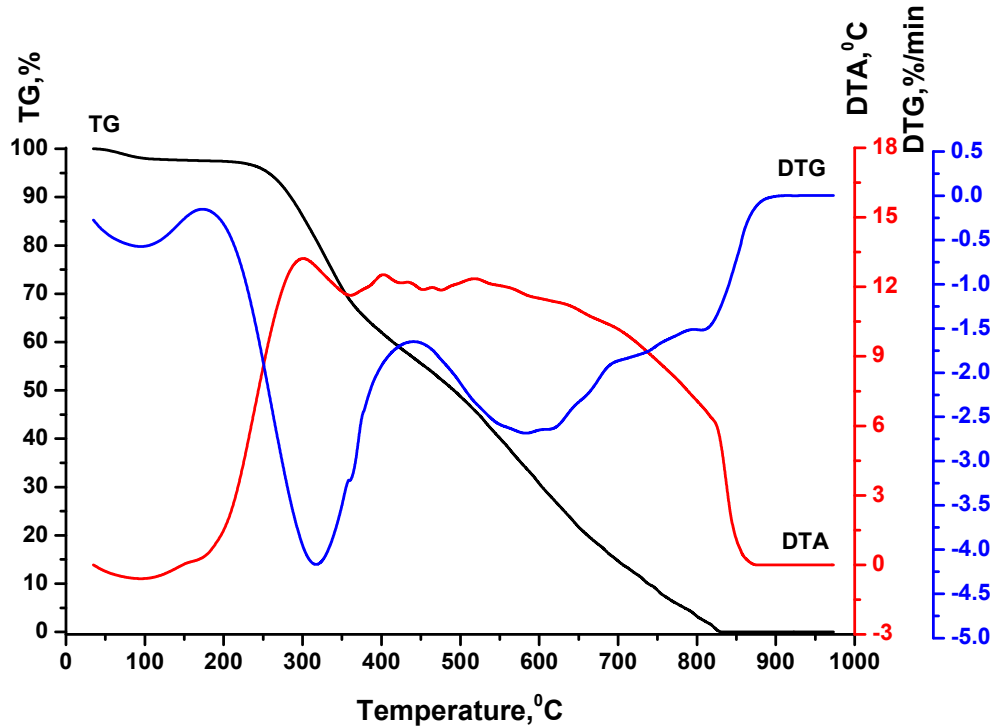


Рис. 3.8. Термограма епоксидної композиції, затвердненої поліетиленполіаміном

Термоліз зразка епоксидної композиції, затвердненої новим антипіреном-затвердником (ЕД/ПЕПА- CuCO_3) протікає в чотири стадії (рис. 3.9). В температурному інтервалі 20–150°C відбувається виділення летких продуктів, не зв'язаних у тривимірну сітку. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект. Втрата маси становить 2,1%.

На другій стадії в області температур 150–225°C ($\Delta m = 2,7\%$) відбувається часткова деструкція комплексу з відщепленням карбон(IV) оксиду та водню з подальшим його згорянням, а також термоокисні процеси епоксидної складової зразка. На кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект.

На третій стадії в температурному інтервалі 225–357°C відбувається ряд складних процесів, які супроводжуються появою двох екзотермічних процесів

на кривих ДТА. Появі першого екзоефекту, з максимумом за температури 250°C, відповідають термоокисні та деструктивні процеси органічної складової комплексу. Поява другого екзоефекту, з максимумом за температури 329°C, зумовлена термоокисною деструкцією епоксидної складової композиції. Втрата маси на цій стадії становить 30,4%.

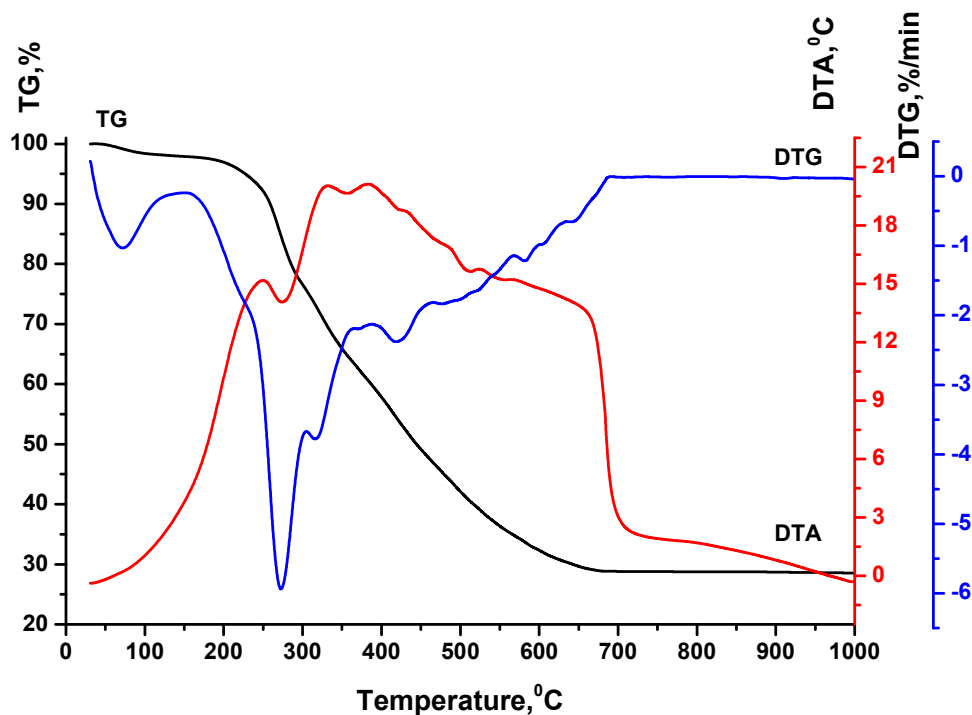


Рис. 3.9. Термограма епоксидної композиції, затвердненої антипіреном-затвердником

На четвертій стадії, яка протікає в температурному інтервалі 357–690°C відбувається згоряння продуктів термічної деструкції органічної складової. Цьому процесу відповідає поява екзоефекту на кривій ДТА.

Слід відмітити, що початок розкладу купрумвмісних епоксидних композицій в порівнянні з вихідною композицією (таблиця 3.1) зміщений в область вищих температур на 45°C. Сам процес термоокисної деструкції зразка купрумвмісної епоксидної композиції протікає за більш високих температур, про що свідчать температури максимумів екзотермічних ефектів цього процесу. Для зразка епоксидної композиції затвердненої ПЕПА максимум

екзотермічного ефекту спостерігається при температурі 329°C, а для зразка композиції, затвердненої антипіреном-затвердником – при 300°C. Отже, введення купрум(II) гідроксокарбонату в епоксiamінну композицію призводить до збільшення її термостійкості.

Таблиця 3.1

Результати термогравіметричного аналізу зразків

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси експ., %
ПЕПА-CuCO ₃	1	20-154	18,6
	2	154-190	21,6
	3	190-229	3,6
	4	229-400	8,0
	5	400-520	14,0
ЕД/ПЕПА	1	20-180	3,1
	2	180-360	32,0
	3	360-460	12,1
	4	460-900	52,0
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃	1	20-150	2,1
	2	150-225	2,7
	3	225-357	30,4
	4	357-690	36,0

Епоксiamінна композиція, що містить антипірен (табл. 3.2), характеризується нижчим значенням максимальної швидкості втрати маси. Максимальна швидкість втрати маси, зафіксованої при 316°C, епоксiamінної композиції, що містить антипірен на 0,37% за хвилину нижча порівняно з вихідною композицією. Можна припустити, що швидкість деструкції епоксiamінної композиції при додаванні антипірену знижується завдяки утворенню додаткових хімічних зв'язків типу Cu-N між сіллю купруму і аміном-затвердником, на руйнування яких необхідно затратити додаткову теплову енергію.

Окрім того, згоряння органічної складової зразка ЕД/ПЕПА завершується за температури 900°C, а зразка ЕД/ПЕПА-CuCO₃ – припиняється за значно нижчої температури, а саме 690°C. Це може свідчити про самозгасаючий характер горіння модифікованої композиції. Адже за умови виникнення горіння купрум(II) гідроксокарбонат, що міститься в епоксiamінній композиції спроможний розкладатися. На розклад антипірену, випаровування продуктів розкладу (зокрема, водяної пари, вуглекислого газу) затрачається додаткове тепло. В результаті знижується температура конденсованої фази.

Таблиця 3.2

Параметри процесу термоокисної деструкції епоксiamінних композицій, структурованих за участю різних затвердників

Показник властивостей композицій	Значення показників для композицій з вмістом різних затвердників	
	ЕД/ПЕПА	ЕД/ПЕПА-CuCO ₃
Температура початку розкладу, °C	180	225
Температура максимального екзотермічного ефекту, °C	300	329
Максимальна швидкість втрати маси, %/хв.	4,17	3,80
Температура максимальної швидкості втрати маси, °C	316	316
Температура завершення процесу згоряння, °C	900	690

Негорючі гази, в свою чергу, потрапляючи в полум'я, розбавляють горючу суміш до негорючих концентрацій, знижують температуру полум'я, а відтак і зменшують зворотній тепловий потік на поверхню зразка, що супроводжується самозгасанням композиції.

Як зазначено в п. 2.1 при розкладі купрум(II) гідроксокарбонату утворюється нелеткий залишок у вигляді купрум(II) оксиду. А оксиди металів можуть утворювати на палаючій поверхні міцний поверхневий захисний шар,

створюючи свого роду бар'єр дії полум'я на полімер, утруднюючи дифузію горючих газів в полум'я.

3.3. Експериментальне визначення температур займання та самозаймання полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксидних смол

Пожежну небезпеку полімерних матеріалів характеризують їх схильністю до займання та характером горіння. Під займанням полімерних матеріалів розуміють процес виникнення стійкого полум'яного горіння поблизу поверхні матеріалу, який передує процесу поширення фронту полум'я по його поверхні. Займистість полімерних матеріалів в відіграє важливу роль в аспекті виникнення (ініціювання) пожежі [92].

Згідно з сучасними уявленнями теорії запалювання конденсованих систем для займання твердого полімерного матеріалу необхідний зовнішній тепловий імпульс. Загалом займання твердих полімерних матеріалів є багатостадійним процесом, який включає стадії розігрівання речовини, його розклад в поверхневому шарі з утворенням продуктів термічного розкладу, самоприскорення хімічних реакцій і виходу швидкості горіння на стаціонарний режим. При цьому важливу роль відіграють процеси масо- і теплоперенесення в прилеглому шарі газової фази.

Займання твердих полімерів в середовищі газоподібного окисника, наприклад кисню повітря, найчастіше розглядають з позицій теорії займання в газовій фазі. Згідно з сучасними уявленнями займанню полімерного матеріалу передує стадія нагрівання поверхневого шару матеріалу і його ендотермічна деструкція (газифікація) з утворенням твердого залишку і горючих летких продуктів термічного розкладу. Швидкість деструкції залежить від багатьох факторів, наприклад, від кількості слабких хімічних зв'язків наявності в складі матеріалу речовин, які можуть служити каталізаторами чи інгібіторами процесу деструкції і т.д.

Якщо на момент займання суміші горючих летких продуктів термічного розкладу і кисню повітря нагрівання поверхневого шару матеріалу, що розкладається, достатнє для того, щоб забезпечити виділення необхідної кількості продуктів термічного розкладу, і в поверхневому шарі матеріалу в момент займання газоповітряної суміші кількість тепла, що виділилося, перевищує кількість тепловтрат, над поверхнею матеріалу виникає стійке полум'яне горіння.

Ступінь та швидкість нагрівання поверхні полімеру, що передує моменту його займання, залежать від теплофізичних властивостей полімерів: температуропровідності, теплоти плавлення чи випаровування (газифікації), теплоємності домішок, наявних в полімерних матеріалах, швидкості підведення енергії до зразка від зовнішнього теплового джерела.

Час початку термічного розкладу пов'язаний з теплотою газифікації твердого матеріалу. Чим більша теплота газифікації одиниці поверхні матеріалу певної товщини і форми, тим більший період індукції.

Важливою характеристикою займання твердого полімерного матеріалу є температура початку термічного розпаду, величина якої для багатьох матеріалів дуже близька до температури займання. Температура займання характеризує здатність речовин до самостійного стійкого горіння.

В умовах проведення експерименту було встановлено, що температура займання незатвердненого епоксидіанового олігомера становить 244°C , а температура самозаймання – 570°C (таблиця 3.4).

Для амінного затвердника епоксидіанового олігомера ПЕПА значення цих температур є нижчими і дорівнюють 136°C та 393°C відповідно. Займання запропонованого антипірена-затвердника не спостерігалось при нагріванні його до 450°C , а самозаймання не відбувалося при нагріванні до 600°C .

Завдяки комплексоутворенню між горючим аміним затвердником епоксидних смол ПЕПА і негорючою неорганічною сіллю купрум(II) гідроксокарбонатом виникають додаткові хімічні зв'язки. На руйнування цих

зв'язків необхідно затратити теплову енергію, що надходить від джерела запалювання.

Таблиця 3.4

Результати експериментальних досліджень з визначення температури займання та самозаймання вихідних речовин і матеріалів за ГОСТ 12.1.044-89

Матеріал	Параметр	
	Температура займання, °С	Температура самозаймання, °С
ЕД-20	244	570
ПЕПА	136	393
ПЕПА-CuCO ₃	не спостерігалось до 450°С	не спостерігалось до 600°С

Для того аби відбулося займання, необхідно щоб органічний амін вивільнився із зв'язаного стану і утворив пароповітряну суміш, концентрація насиченої пари аміну в якій би перевищувала нижню концентраційну межу поширення полум'я. Однак, як свідчать експериментальні дані за температур, за яких мало б спостерігатися займання органічних амінів, власне займання антипірена-затвердника не відбувається. Це вказує, що за таких температур концентрація пари органічного аміну в окиснювальному середовищі є недостатню для підтримання горіння.

Отже, внаслідок утворення додаткових хімічних зв'язків амін міцно утримується в іонно-молекулярному комплексі. Тобто після додавання до ПЕПА купрум(II) гідроксокарбонату усталена при температурі займання чистого аміну рівновага

органічний амін (ПЕПА) ↔ насичена пара органічного аміну (ПЕПА)

значення при вмісті купрум(II) гідроксокарбонату в епоксіамінній композиції 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого.

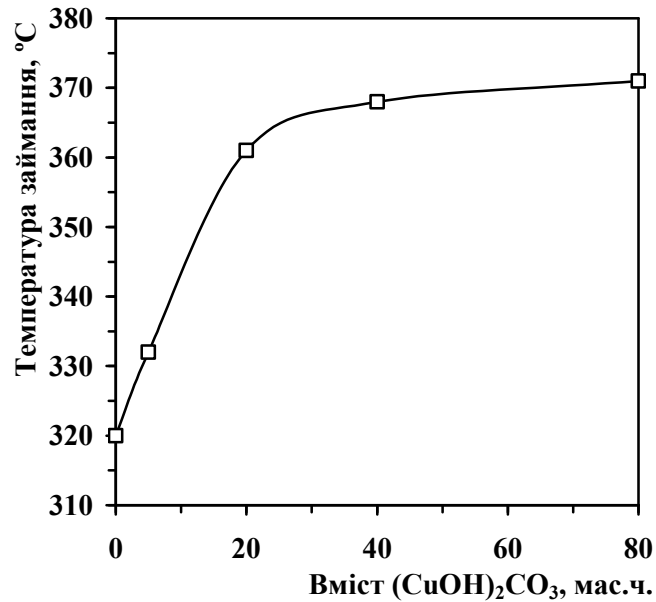


Рис 3.11. Залежність температури займання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

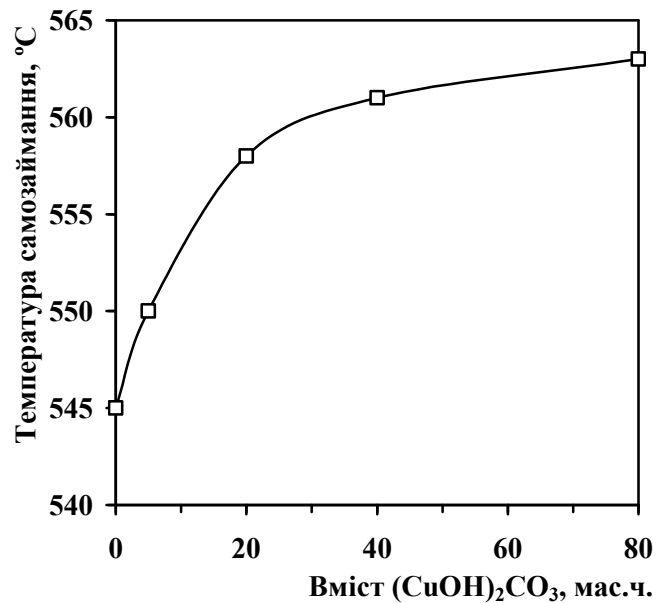


Рис 3.12. Залежність температури самозаймання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

Застосування хелатного комплексу в якості антипірена-затвердника призводить до зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій [122, 123]. Так, затверднена поліетиленполіаміном епоксидна композиція має

температуру займання на 51°C нижчу, а температуру самозаймання на 18°C нижчу аніж композиція затверднена новим антипіреном-затвердником.

В реалізації процесів займання та самозаймання суттєву роль відіграє швидкість утворення горючих продуктів розкладу, їх дифузія в навколишнє середовище та швидкість їх окиснення. Як відомо, зі зниженням швидкості утворення горючих продуктів температури займання та самозаймання зростають.

При застосуванні запропонованого антипірена-затвердника в епоксидних композиціях внаслідок перебігу хімічної взаємодії негорючої неорганічної солі купрум(II) гідроксокарбонату з горючим поліетиленполіаміном утворюються міцні координаційні зв'язки, на руйнування яких необхідно затратити додаткову енергію. Відтак знижується швидкість розкладу таких композицій, що й є поясненням причини підвищення температури займання та самозаймання.

Окрім того в даному випадку змінюється співвідношення продуктів деструкції в бік утворення великої кількості негорючих газів. Адже купрум(II) гідроксокарбонат, що міститься в епоксидній композиції спроможний розкладатися з виділенням вуглекислого газу та водяної пари.

3.4. Група горючості епоксіамінних композицій

Однією з основних кваліфікаційних характеристик, що характеризує здатність речовин і матеріалів до горіння є група горючості. Під горючістю, як правило, розуміють здатність матеріалів до самостійного горіння, тобто без дії зовнішнього теплового джерела, або до вимушеного горіння під дією зовнішнього теплового джерела при концентрації кисню не більше 21%.

Відомо, що горіння твердих полімерних матеріалів суттєво залежить від кількості і складу газової фази, яка утворюється при термічному розкладі матеріалу. Інтенсивне виділення при деструкції негорючих летких продуктів в газову фазу чи прискорений процес коксування призводить до зниження горючості полімерних матеріалів. При цьому в твердій фазі протікають процеси відщеплення, зшивання, циклізації та інші, які сприяють структуруванню

матеріалу. Горючість полімерів також знижується при наявності в них зв'язків, енергія розриву яких достатньо велика, що вимагає для газифікації зразка великої кількості тепла (наприклад, C=O, O–H, P=O, C=N, Si–O, B=N, P=N).

Однак, варто зазначити, що в більшості випадків матеріали з пониженою горючістю можуть, в свою чергу, при їх термічному розкладі і горінні призводити до зростання дії інших небезпечних факторів, наприклад, до підвищеного виділення диму і токсичних продуктів термічного розкладу.

Результати визначення групи горючості епоксидних композицій, залежно від вмісту купрум(II) гідроксокарбонату [124] представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Результати експериментальних досліджень з визначення показників групи горючості епоксидних композицій з різним вмістом $(CuOH)_2CO_3$ за методикою ГОСТ 12.1.044-89

Показник властивостей композицій	Вміст купрум(II) гідроксокарбонату, мас.ч.				
	0	5	20	40	80
Температура реакційної камери до введення зразка, t_0 , °C	200	200	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{max} , °C	867	702	648	650	662
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	667	502	448	450	462
Тривалість досягнення максимальної температури, τ , с	150	160	210	210	200
Втрата маси, Δm , %	89,0	76,8	68,5	68,8	70,3
Група горючості	горючі, середньої займистості				

Як видно з наведених даних, горючі властивості епоксиолімерів при введенні навіть незначної кількості купрум(II) гідроксокарбонату (всього 5 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого) суттєво знижуються по відношенню до

вихідних композицій. Втрата маси зразків для усіх композицій перевищує 60%, а максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння більший 60°C. Тривалість досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння лежить в межах 0,5-4 хвилини. Це свідчить про те, що досліджувані композиції належать до горючих, середньої займистості.

Однак, максимальна температура газоподібних продуктів горіння купрумвмісних епоксиполімерних композицій є нижчою на 165-219°C порівняно з вихідною композицією. При цьому втрата маси зразків знижується на 12,-20,5%, а тривалість досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння зростає на 10-60 с.

На підставі отриманих даних виявлено, що введення купрум(II) гідроксокарбонату в кількості 5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого є недостатнім для ефективного зниження горючості композицій. Оптимальними показниками групи горючості характеризуються композиції з еквімолекулярним вмістом ПЕПА – 12 мас.ч. та купрум(II) гідроксокарбонату – 20 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого. За таких умов ПЕПА та купрум(II) гідроксокарбонат повністю зв'язуються в комплекс. Відтак при надлишку купрум(II) гідроксокарбонату частина його бере участь в процесі комплексоутворення, а решта виступає в ролі наповнювача епоксiamінної композиції.

Отож ефект зниження горючості при застосуванні нового антипірена-затвердника епоксидних композицій в першу чергу досягається завдяки утворенню міцних координаційних зв'язків, які виникають між атомами купруму і атомами нітрогену амінного затвердника. На розрив цих зв'язків необхідно затратити додаткову теплову енергію. З іншого боку горючість може знижуватися внаслідок зміни теплового балансу полум'я за рахунок різного роду тепловтрат. В даному випадку тепло затрачатиметься на нагрівання наповнювача і на його розклад.

Аналізуючи отримані дані щодо втрати маси зразків, можна зробити висновок, що введення купрум(II) гідроксокарбонату в епоксiamінні композиції призводить до підвищеного коксоутворення при дії полум'я на полімер.

Внаслідок утворення коксу знижується вихід горючих продуктів в газову фазу, зменшується потік горючих газів до полум'я. Насправді, карбон, що залишається в твердій фазі, міг би потрапити в полум'я і окислитися до вуглекислого газу з великим тепловим ефектом. В умовах розвинутої пожежі саме так і відбувається. Однак, оскільки багато пожеж розпочинаються внаслідок дії слабких джерел запалювання, то ефект від утворення коксу в такому випадку відіграє суттєву роль.

Оскільки поняття горючість найбільш близьке до поняття тепловиділення, то очевидно, що на горючість полімерних матеріалів суттєво впливає така пожежно-технічна характеристика як поширення полум'я. Схильність полімерного матеріалу до поширення полум'яного горіння по поверхні буде визначати швидкість надходження горючої речовини в зону горіння і збільшення зони горіння. Це відобразиться в зростанні температури середовища і величини теплових потоків, що діють на "свіжі" ділянки поверхні матеріалу.

По суцільній поверхні горючого полімеру поширення полум'я може відбуватися навіть при порівняно невисоких температурах навколишнього середовища. В зв'язку з тим, що швидкість поширення полум'я по поверхні полімерних матеріалів визначається можливістю полум'я переносити необхідну кількість тепла, необхідного для розкладу твердої поверхні і займання утвореної горючої суміші перед полум'ям, саме вивчення закономірностей поширення полум'я по поверхні полімерних матеріалів представляти великий теоретичний і практичний інтерес при моделюванні процесу горіння.

Результати експериментальних досліджень (таблиця 3.5) свідчать, що застосування запропонованого антипірена-затвердника в епоксидних композиціях суттєво впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні.

Зразки композиції без додавання купрум(II) гідроксокарбонату не припиняли горіти до моменту вимушеного їх гасіння. Середня швидкість горіння становила $0,42 \cdot 10^{-3}$ м/с (25,2 мм/хв). При горінні зразка такої

композиції спостерігалось падіння палаючих продуктів розкладу, від яких відбувалося займання підкладеного під зразок паперу. В умовах пожежі це може призвести до збільшення площі пожежі та створення додаткової загрози життю людей.

Додавання невеликої кількості купрум(II) гідроксокарбонату (5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) до епоксамінної композиції практично не впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні.

Таблиця 3.5

Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, розташованих в горизонтальному положенні (ГОСТ 28157-89)

Вміст $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, мас.ч.	Тривалість горіння на довжину, с				Середня швидкість горіння, м/с	Тривалість самостійного горіння, с
	0-2 см	0-4 см	0-6 см	0-8 см		
0	41	95	147	190	$0,42 \cdot 10^{-3}$	горять до моменту вимушеного гасіння
5	48	95	147	203	$0,41 \cdot 10^{-3}$	
20	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки					93
40						87
80						86

При дії полум'я пальника на зразок композиції з вмістом купрум(II) гідроксокарбонату 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого спостерігали горіння зразка, однак після видалення полум'я самостійне горіння підтримувалось короткочасно, зразок сам гаснув до досягнення полум'ям нульової відмітки. Натомість в місці дії полум'я на поверхню зразка спостерігалось утворення карбонізованого шару. Тривалість самостійного горіння зразка цієї композиції не перевищувала 1,5 хв. Займання підкладеного паперу не спостерігалось.

Отримані дані добре узгоджуються з результатами дериватографічних досліджень.

Оскільки швидкість поширення полум'я по зразках без антипірену не перевищує 40 мм/хв., то їх можна віднести до категорії ПГ (полум'я поширюється по горизонтально закріпленому зразку). Натомість для зразка з вмістом антипірену 80 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого швидкість горіння неможливо визначити, тому такий матеріал належить до найвищої категорії стійкості до горіння ПВ (полум'я поширюється лише по вертикально закріпленому зразку).

Розкадровка відеозйомки проведених досліджень наведена на рис. 3.12.

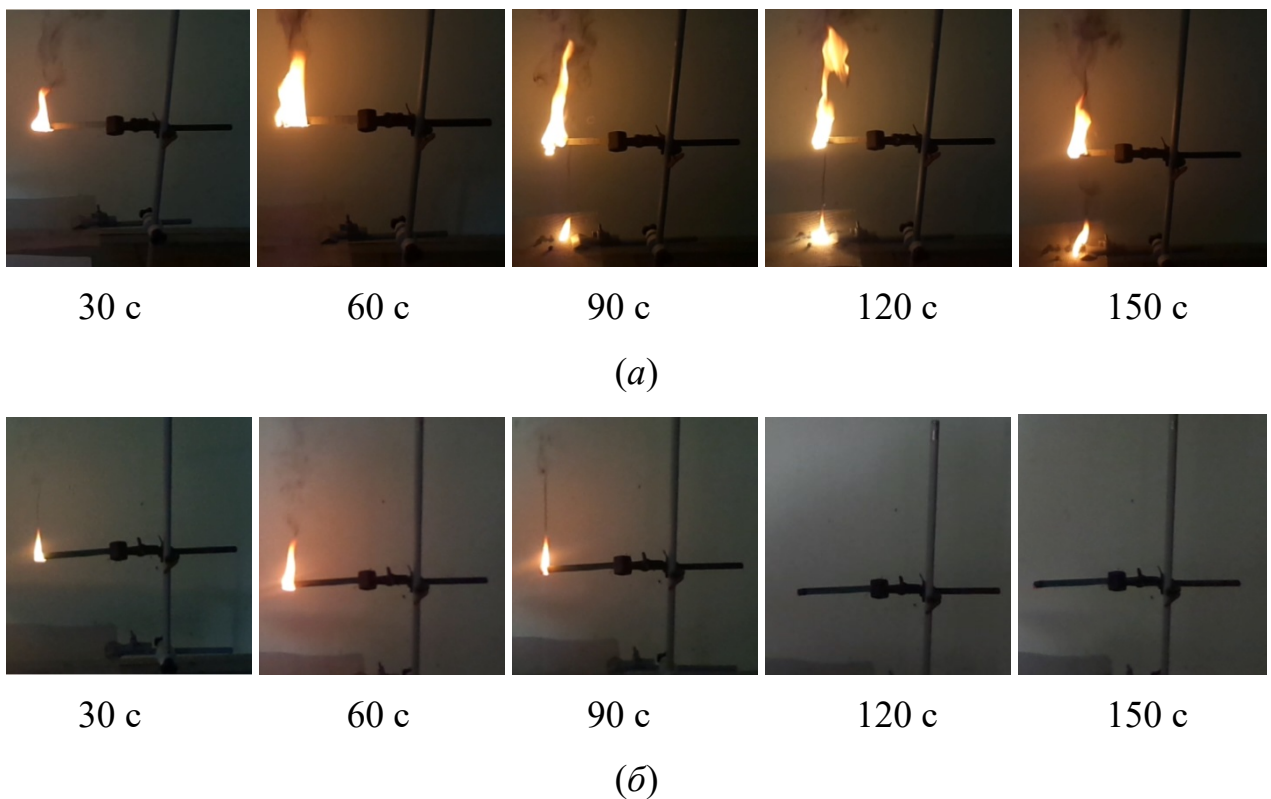


Рис. 3.13. Кінограма, яка демонструє здатність зразків поширювати полум'я:
 а – епоксидна композиція, затверднена ПЕПА; б – епоксидна композиція
 затверднена антипіреном-затверником (ПЕПА- CuCO_3)

3.5. Вплив антипірена-затвердника на процеси димоутворення при горінні епоксиполімерів

Не менш небезпечним фактором пожежі аніж висока температура і токсичні продукти горіння є дим. Відомо, що дим утворюється в результаті неповного згорання. Дим генерується як при тлінні, так і при горінні.

Утворення диму при тлінні зумовлене нагріванням карбонвмісного матеріалу до температур, за яких протікає хімічний розклад і виділення летких продуктів горіння. Перемішуючись з холодним повітрям сполуки з великою молекулярною масою конденсуються. Це призводить до утворення туману, який складається із дрібних крапель смоли, висококиплячих рідин і конденсованої вологи.

Характер диму при полум'яному горінні полімерних матеріалів відрізняється від диму, який утворюється при тлінні, оскільки він практично повністю складається із твердих частинок. Під дією потоків гарячих газів, які обтікають поверхню полімерного матеріалу невелика кількість цих частинок виноситься безпосередньо з цієї поверхні. А основна доля цих частинок утворюється в газовій фазі в результаті неповного згорання і високотемпературних реакцій піролізу при нестачі кисню. В ході цих реакцій утворюються поліциклічні ароматичні вуглеводневі сполуки і полі ацетилени, які є осередками утворення сажі всередині полум'я. Саме про наявність сажі в полум'ї свідчить його жовтувате забарвлення. Дрібні частинки сажі можуть окиснюватися в зоні горіння, однак при недостатньо високих температурах і нестачі кисню вони коагулюють ся і спікаються, утворюючи більш крупні частинки, які виділяються із осередку горіння у вигляді диму [92].

Процес димоутворення суттєво залежить від хімічного складу горючого матеріалу. Як свідчать літературні дані [73], при горінні оксигенвмісних полімерних матеріалів виділяється значно менша кількість диму аніж при горінні карбонвмісних полімерів.

Для регулювання процесів горіння і димоутворення необхідно з'ясувати загальні закономірності фізико-хімічного процесу перетворення вихідних

полімерних матеріалів в кінцеві продукти згорання. Тому важливо було провести дослідження впливу антипірена-затвердника на процеси димоутворення в умовах горіння та тління епоксиполімерних матеріалів. Інтенсивність димоутворення оцінювали за коефіцієнтом димоутворення. Отримані результати представлені в табл. 3.6.

Результати визначення коефіцієнта димоутворення епоксиполімерів під час тління показали, що всі вони відносяться до матеріалів з високою димоутворюючою здатністю, оскільки значення коефіцієнта димоутворення перевищує $500 \text{ м}^2/\text{кг}$. При збільшенні вмісту антипірену в композиції значення коефіцієнта димоутворення знижуються. При вмісті антипірену 80 мас. ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого коефіцієнт димоутворення знижується більш як в два рази в порівнянні з вихідною композицією.

Така ж закономірність простежується і при визначенні коефіцієнта димоутворення під час горіння матеріалів. Однак спостерігається менш стрімке зниження цього показника при введенні антипірену. Так, коефіцієнт димоутворення епоксикомпозиції, що містить 80 мас. ч. антипірена на 100 мас.ч. зв'язуючого в порівнянні з композицією без антипірена знижується всього на 3% і дорівнює $407 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблиця 3.6

Результати експериментальних досліджень з визначення коефіцієнта димоутворення епоксиамінних композицій з різним вмістом антипірену

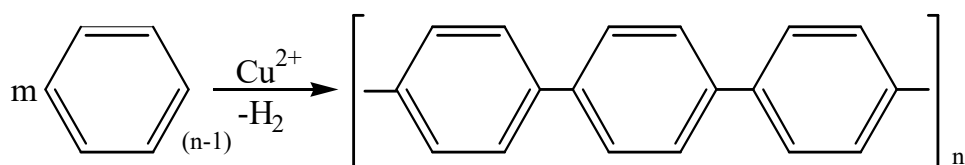
Показники властивостей композицій	Вміст $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, мас.ч.				
	0	5	20	4	80
Коефіцієнт димоутворення, $\text{м}^2/\text{кг}$:					
– під час тління	1100	835	711	683	661
– під час горіння	421	420	412	407	407

Що ж до механізму пригнічення димоутворення при застосуванні

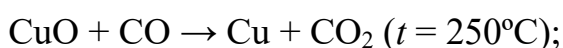
купрум(II) гідроксиду, спираючись на літературні дані можна зробити деякі припущення. Відомо, що основний фактор від якого залежить інтенсивність димоутворення за однакових зовнішніх умов, а саме підведення окисника в полум'я, є склад утвореного піролізату [125]. Тому для зниження димоутворення можливість утворення таких продуктів як бензен, ацетилен, 1,3-бутадієн, їх асоційовані радикали, поліциклічні ароматичні сполуки, поліацетилену в піролізаті повинна бути зведена до мінімуму [126].

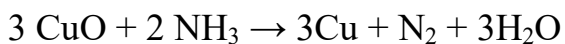
Зниження димотворюючої здатності епоксиполімерних композицій при застосуванні в якості антипірена купрум(II) гідроксокарбонату може бути пояснена наступним. В процесі розкладу купрум(II) гідроксокарбонату в умовах пожежі утворюватиметься купрум(II) оксид. З літературних даних відомо, що купрум(II) оксид неабияк знижує концентрацію бензену в продуктах деструкції епоксиполімерів. Зокрема, передбачено декілька шляхів зменшення концентрації основної димоутворюючої складової піролізату – бензену [127].

Згідно з першим із запропонованих механізмів, в присутності купрум(II) оксиду у вигляді іону Cu^{2+} (в кислому середовищі) відбувається реакція поліконденсації бензолу, яка протікає з відщепленням водню і утворенням поліпарафенілену:



Як зазначено в роботі концентрація бензену може знижуватися внаслідок його адсорбції на чистій неокисненій поверхні купрум(II) оксиду, з втратою ароматичності бензену [128]. Можливість утворення купрум(II) оксиду реалізується в ході реакції відновлення купрум(II) оксиду при підвищених температурах в присутності чадного газу та амоніаку, яка протікає за наступним механізмом:





В результаті перебігу наведених реакцій підвищується коксовий залишок і знижується вміст бензену в продуктах горіння та тління. В підсумку найочевидніше, що купрум(II) гідроксокарбонат забезпечує високу швидкість вигорання нелетких продуктів деструкції та зростання виходу карбонізованого залишку, а також утворення великої кількості негорючих газоподібних продуктів термодеструкції, що відображається у невисоких показниках димоутворення.

3.6. Висновки

Результати експериментальних досліджень впливу купрум(II) гідроксокарбонату на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій засвідчили:

1. Опірність модифікованих епоксіамінних композицій до займання визначається ефективністю зв'язування купруму(II) гідроксокарбонату з аміним затвердником епоксидних смол, що супроводжується утворення міцних координаційних зв'язків Cu–N, і участю отриманого хелатного комплексу у формуванні каркасу полімерної композиції.

2. Введення в епоксіамінну композицію купрум(II) гідроксокарбонату призводить до зростання її термостійкості та суттєвого зниження температури завершення процесу згоряння композиції, що свідчить про самозгасаючий характер процесу горіння модифікованої композиції.

3. Хімічне зв'язування нітрогенумісного затвердника епоксидних смол ПЕПА з купрум(II) гідроксокарбонатом забезпечує суттєве утруднення займання купрумвмісних епоксіамінних композицій, що проявляється в багатократному підвищенні їх температур займання та самозаймання, зростанні тривалості досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та зниженні втрати маси при горінні.

4. Епоксіамінні композиції, затверджені запропонованим антипіреном-

затвердником не поширюють полум'я і належать до найвищої категорії стійкості до горіння ПВ при випробуванні пальником Бунзена.

5. Ефективність застосування запропонованого антипірена-затвердника епоксіамінних композицій проявляється і у зниженні димоутворення під час горіння та тління композицій, що обумовлено збільшенням величини коксового залишку при деструкції полімеру, високою швидкістю вигорання нелетких продуктів деструкції з утворенням максимальної концентрації негорючих газоподібних продуктів.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Визначені в попередньому розділі параметри пожежної небезпеки та горючості епоксиолімерних матеріалів бувають суперечливими, адже покращення одних властивостей може супроводжуватися погіршенням інших, часом надзвичайно важливих властивостей. Доволі часто можна зіткнутися з проблемою, коли введення добавок, які знижують пожежну небезпеку полімерних матеріалів, та зокрема матеріалів на основі епоксидних смол, призводить до погіршення деяких фізико-механічних, діелектричних та інших експлуатаційних і технологічних властивостей, а також підвищення вартості матеріалу. Тому лише комплексний підхід, а саме паралельно зі зниженням горючості полімерних матеріалів оптимізація цілого комплексу характеристик, дозволить отримати конкурентоспроможні полімерні матеріали.

Тому пошук нових антипіренів епоксидних смол і розробка матеріалів зниженої горючості на їх основі неможлива без комплексного вирішення часто взаємно суперечливих завдань, а саме: гарантування високих експлуатаційно-технічних показників, технологічних параметрів одержання матеріалу та переробки його у вироби, економічності та екологічності. Однак, зазвичай, залежно від конкретного цільового призначення матеріалу вдається оптимізувати лише деякі з розглянутих параметрів.

Як відомо [129], епоксидні полімери найчастіше застосовують в якості зв'язуючих в жорстких композитах, клеях, компаундах і захисних покриттях. Тому в першу чергу необхідно врахувати вплив антипірена на міцність матеріалу на основі епоксидних смол. Адже міцність матеріалу визначає ширину галузей його практичного застосування. Міцність, як комплексна характеристика матеріалу, включає такі величини як механічна міцність,

твердість, модуль пружності, зносостійкість матеріалу, тобто ступінь його протидії зовнішнім силовим впливам.

Однак, значно ширшим аніж міцність, поняття довговічності, яке визначається важливим експлуатаційним фактором – часом. З ним пов'язані тривала міцність і повзучість, старіння – зміна структури і властивостей під впливом атмосфери і агресивних середовищ. В силу специфічної будови епоксидних полімерів, а саме низької густини молекулярної упаковки, слабкої міжмолекулярної взаємодії, а, отже, низьких значень температур склування і плавлення, сильно виражених релаксаційних явищ, параметри стійкості до зовнішніх впливів і температури є настільки ж важливими як і первинні силові характеристики. Отож окрім міцності необхідно оцінити стійкість матеріалу до хімічно та фізично агресивних середовищ.

Критеріями оцінки експлуатаційних характеристик епоксиамінних композицій були вибрані поверхнева твердість, міцність на розрив, водо- та хімістійкість. Важливість вибору даних показників полягає у тому, що вони можуть бути кількісними критеріями для знаходження оптимального складу композиції [130, 131].

4.1. Поверхнева твердість епоксикомпозитів

Будь-які вироби і конструкції в процесі експлуатації неминуче піддаються зовнішнім механічним впливам (удар, дряпання, тертя) на їх поверхню. Тому руйнування матеріалу починається з поверхневих дефектів. Саме від міцності поверхневого шару виробів, в тому числі й на полімерній основі, залежить їх довговічність.

Одним із показників, за яким оцінюють поверхневу міцність є твердість, яка характеризує механічну стійкість виробу, опір тим чи іншим видам зовнішніх впливів. Варто зазначити, що структура та властивості поверхневого шару полімерного виробу відрізняється від структури і властивостей в об'ємі виробу. Структура та властивості поверхневих шарів полімерного матеріалу залежить, в основному, від його молекулярної будови, температурно-часових

умов переробки а також від фізичного стану середовища, яке контактує з полімером в процесі формування виробу.

Недостатня твердість поверхневого шару призводить до втрати захисних і декоративних функцій виробів в процесі експлуатації. Загальновідомим є той факт, що менш твердий поверхневий шар має меншу стійкість до абразивного зношування. Вм'ятини та інші ушкодження, які утворюються внаслідок низької твердості поверхневого шару, суттєво знижують естетичність виробів.

З іншого боку формування надто твердого поверхневого шару, що супроводжується утворенням жорсткої структури із значними внутрішніми напруженнями відображається у невисоких показниках ударної в'язкості. Тому лише матеріали зі збалансованим поєднанням твердості та еластичності, стійкості до дії ударних навантажень та адгезійної міцності можуть бути довговічними та надійними.

Руйнування полімерного матеріалу при розтягу завжди розпочинається з поверхні. Стан поверхневого шару відіграє вирішальну роль в міцності будь-яких матеріалів. Основним джерелом перенапружень і причиною розвитку магістральних тріщин визнані поверхневі дефекти матеріалів [132]. Заліковування поверхневих дефектів різко збільшує руйнівні напруження. В поверхневому шарі полімерного матеріалу внаслідок перенапружень в мікрообластях підвищується рівень потенціальної енергії. Невелика кількість додаткової енергії призведе до руйнування, яке ослабить сусідні ділянки матеріалу, що в подальшому ініціюватиме повне руйнування матеріалу.

Експериментально встановлено (рис. 4.1), що купрумвмісні епоксиполімери характеризуються вищими значеннями поверхневої твердості в порівнянні з вихідним епоксиполімером. Так, введення в епоксiamінну композицію 5 мас. ч. купрум(II) гідроксокарбонату на 100 мас. ч. зв'язуючого призводить до зростання поверхневої твердості композиції майже на 10%. Проте збільшення вмісту антипірену в композиції понад 20 мас. ч. суттєво не впливає на цей показник. А саме, поверхнева твердість зразків композиції з вмістом антипірену 40 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого всього на 1,56% вища

аніж композиції з вмістом антипірену 20 мас. ч. Найвище значення поверхневої твердості, зафіксоване для композиції з вмістом купрум(II) гідроксокарбонату 80 мас. ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого, становить 159,65 МПа.

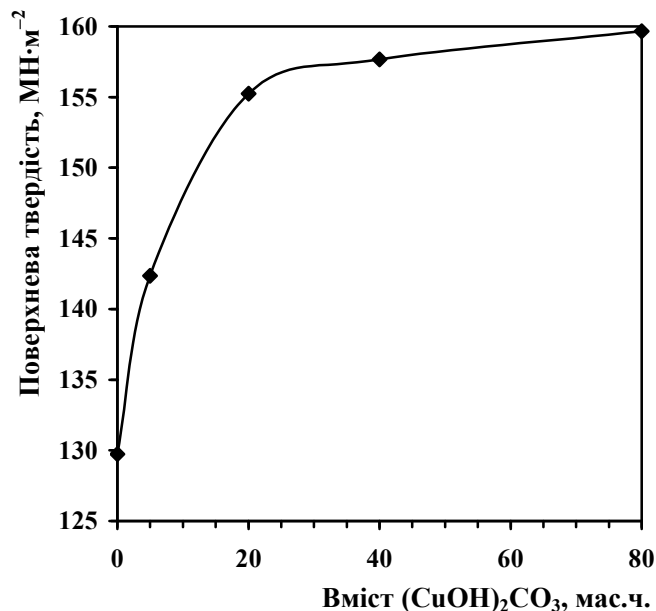


Рис. 4.1. Залежність поверхневої твердості епоксiamінних композицій від вмісту купрум(II) гідроксокарбонату

Очевидно, завдяки зв'язуванню солей купруму з нітрогенумісним затвердником епоксидних композицій в процесі формування тривимірної структури, відбувається ущільнення просторової сітки. Це призводить до зниження кінетичної рухливості між вузлами сітки, що відображається у вищих значеннях поверхневої твердості.

4.2. Виявлення впливу купрум(II) гідроксокарбонату на міцність епоксiamінних композицій

Міцність полімерних матеріалів, як один з визначальних експлуатаційних параметрів, залежить від наявності, кількості та небезпечності структурних дефектів [133]. Застосування інертних антипіренів, як правило викликає структурну неоднорідність матеріалу, а це, в свою чергу, негативно впливає на такі показники як твердість, міцність, питому ударну в'язкість. В даному

випадку вклад властивостей антипірена незначний, а головну роль відіграє величина поверхні розділу фаз. Тому в більшості випадків застосування таких добавок залежить від цілого ряду факторів взаємодії фаз. Їх накладання часто призводить до екстремальної залежності міцності від вмісту інертного антипірена.

Однак, запропонований в роботі антипірен є реакційно здатний і активно бере участь в процесі структуроутворення полімеру, змінюючи при цьому топологію сітки, густину молекулярної упаковки, енергію міжмолекулярної взаємодії. А всі зміни в топології сіток тісно пов'язані зі зміною їх хімічної будови, що у випадку епоксиполімерних сіток суттєво відображається на міцності полімеру.

Аналіз результатів вимірювань міцності на розрив (рис. 4.2) показав, що купрум(II) гідроксокарбонат суттєво впливає на цей показник. Крива залежності міцності на розрив епоксиамінних композицій від вмісту купрум(II) гідроксокарбонату має параболічний характер.

Встановлено, що при вмісті купрум(II) гідроксокарбонату 20-40 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20 міцність на розрив композиції відповідає максимальним значенням. Таку кореляцію значень міцності пояснюють оптимальним співвідношенням інгредієнтів композиції та остаточним формуванням її тривимірної ґратки, що добре узгоджується з літературними даними [134].

Можна припустити, що при великому вмісті купрум(II) гідроксокарбонату (80 мас. ч.) частина його хімічно зв'язується, а решта виступає в ролі наповнювача. При зростанні вмісту антипірену понад 40 мас.ч. відбувається поступове перенаповнення системи та погіршення структуроутворення композита. Ймовірно, умови взаємодії макромолекул зв'язуючого з наповнювачем погіршуються, внаслідок чого зменшується товщина межових прошарків [135], що запобігає формуванню ґраткових структур наповнювача у композиті, а відповідно, і зменшується когезійна міцність матеріалу.

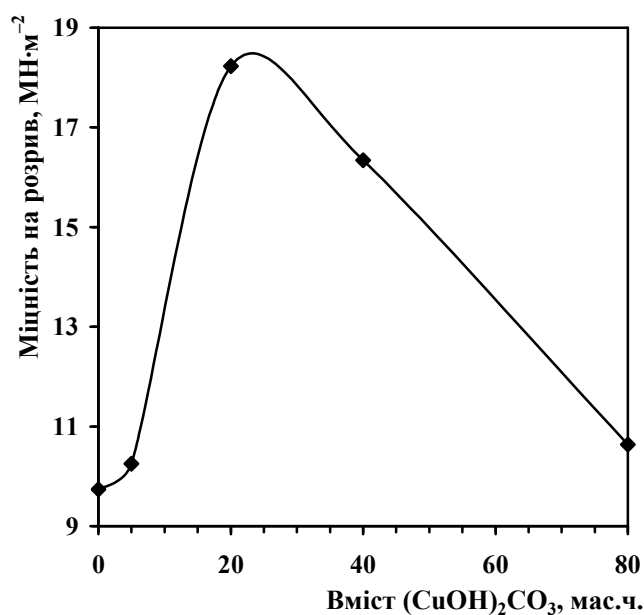


Рис. 4.2. Залежність міцності на розрив епоксіамінних композицій від вмісту купрум(II) гідроксокарбонату

Крім того, в таких композиціях кількість рідкої фази недостатня для рівномірного змочування усіх частинок, вміст полімеру в поверхневих шарах незначний, що теж є причиною зменшення міцності.

4.3. Водо- та хімістійкість модифікованих епоксіамінних композицій

Оскільки епоксидні полімери переважно застосовуються в якості захисних покриттів, компаундів та композитів різноманітного призначення, то їх працездатність суттєво залежить від дифузійної проникності води і водних розчинів електролітів [136]. Найактивнішим і легкопроникним в покриття реагентом є вода. Вода, як сорбат і дифузанти, має малий розмір молекул, високу полярність і здатна утворювати зв'язки з полярними групами полімерної матриці. Внаслідок впливу водного середовища на полімерний виріб відбувається адсорбція середовища на поверхні полімеру, дифузія його в об'ємі полімеру, хімічна взаємодія з нестійкими зв'язками, вимивання та розчинення незв'язаних і низькомолекулярних складових. Молекули води при цьому проникають першими в полімер. Лише згодом проникають корозійноактивні йони. Оскільки більшість агресивних середовищ є водними розчинами

електролітів, то дослідження дифузії та сорбції води полімерним матеріалом має велике практичне значення.

Здатність полімеру своєю поверхнею адсорбувати воду неабияк залежить від його якісного та кількісного складу, а також будови. В структурі досліджуваного матеріалу може бути присутня певна кількість залишкових амінних або епоксидних груп, які в силу дифузійних чи стехіометричних затруднень не провзаємодіяли. Також тут наявні вторинні гідроксильні групи, що утворилися внаслідок взаємодії епоксидних і амінних фрагментів. Всі ці функціональні групи є полярними й можуть притягувати молекули води, що в свою чергу, впливає на водостійкість полімеру. Однак, в склад композиції входить купрум(II) гідроксокарбонат, який, окрім того, що не розчиняється у воді, утворює міцні зв'язки з ПЕПА. Отже, зміна маси зразків епоксиамінних композицій після витримки у воді є однією з важливих характеристик оцінки експлуатаційних властивостей матеріалів.

Для встановлення впливу купрум(II) гідроксокарбонату на водо- та хімістійкість полімерних композицій досліджували зразки на основі епоксиамінних композицій з вмістом купрум(II) гідроксокарбонату 5, 20, 40 та 80 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого в нейтральному, кислому та лужному середовищах.

Кінетичні криві, що описують залежність водопоглинання від часу витримки зразків у воді при різному вмісті антипірену наведені на рис. 4.3. Як видно з наведених експериментальних даних, в перші 3 доби витримки зразків у воді приріст маси є найвищим і становить 0,07-0,09 мас. % за добу. Протягом наступних діб швидкість сорбції води епоксиамінними композиціями зменшується і після 50 доби не перевищує 0,002 мас % за добу. А після 55-60 доби витримки настає так зване рівноважне поглинання, коли кількість сорбованої води відповідає кількості десорбованої та втраті маси полімеру, маса зразків не змінюється.

Водопоглинання як вихідної композиції, так і композицій з додаванням купрум(II) гідроксокарбонату протікає в одну стадію, що свідчить про

однорідність системи. Не зважаючи на різний вміст антипірену в композиціях, криві сорбції води схожі за характером та близькі одна до одної за числовими значеннями. Однак, крива сорбції епоксидної композиції, що не містить антипірена, розташована найвище, отже така композиція має найнижчу стійкість до дії води. Найкраща водостійкість характерна для композицій з вмістом купрум(II) гідроксокарбонату 20 мас. ч.

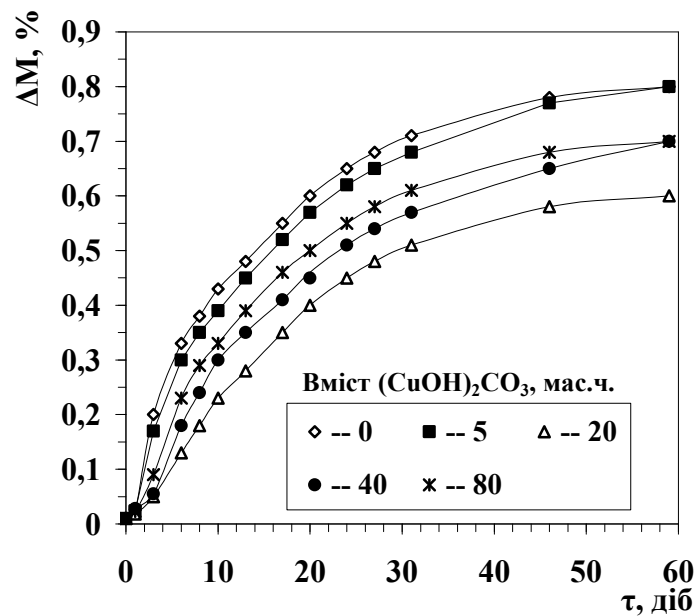


Рис. 4.3. Залежність водопоглинання епоксидних композицій від часу витримки при різному вмісті купрум(II) гідроксокарбонату (мас. ч.)

Вищесказане найкраще простежується, якщо розглянути залежність лише рівноважного водопоглинання від вмісту купрум(II) гідроксокарбонату (табл. 4.1). Так, рівноважне водопоглинання композиції з вмістом антипірену 20 мас.ч. становить 0,6%, що на 0,2% нижче від вихідної композиції.

Результати проведених досліджень свідчать, що антипірен не вимивається водою із затвердненого полімеру. Першою причиною є нерозчинність його у воді. По-друге, як зазначено вище, купрум(II) гідроксокарбонат бере участь у формуванні тривимірної структури при затвердненні епоксидних композицій. Поява нових зв'язків призводить до

ущільнення полімерної сітки, що перешкоджає проникненню води в полімерну матрицю.

В результаті тривалої експозиції полімерів в 10%-их водних розчинах H_2SO_4 та $NaOH$ встановлено, що рівноважне поглинання в цих середовищах для композицій з купрум(II) гідроксокарбонатом дещо нижчі, в порівнянні з вихідною композицією (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Компонентний склад епоксиполімерних композицій для проведення досліджень

№ композиції Компоненти	Вміст компонентів, мас. ч.				
	1	2	3	4	5
Епоксидіанова смола	100	100	100	100	100
Купрум(II) гідроксокарбонат	0	5	20	40	80
Поліетиленполіамін	12	12	12	12	12

Результати експериментальних досліджень з визначення сорбційних властивостей вільних плівок на основі епоксидних композицій

Властивості	Композиції				
	1	2	3	4	5
Водопоглинання за 24 год., %	0,026	0,024	0,018	0,023	0,023
Рівноважне водопоглинання, %	0,8	0,8	0,6	0,7	0,7
Рівноважне набрякання в 10% H_2SO_4 , %	1,2	1,1	0,8	1,0	1,0
Рівноважне набрякання в 10% $NaOH$, %	1,4	1,2	0,7	0,9	1,1

В кислому та лужному середовищах зберігаються загальні закономірності характерні для води, тільки з їх меншими значеннями. В міру ущільнення просторової сітки спостерігається підвищення хімічної стабільності. Для композиції з вмістом купрум(II) гідроксокарбонату 20 мас. ч. характерні

найнижчі значення рівноважного поглинання. При зміні частки антипірену як в сторону зменшення, так і в сторону збільшення має місце зниження стійкості зразків.

Таким чином, модифікація епоксидних полімерів купрум(II) гідроксокарбонатом знижує їх сорбційну здатність у воді, розчинах лугів та кислот. Зниження дифузійної проникності зразків очевидно можна пояснити зменшенням дефектності, яка виникає через внутрішні напруження. Утворення хімічних зв'язків між купрум(II) гідроксокарбонатом і поліетиленполіаміном, а відтак і участь його у формуванні сітчастої структури полімеру, сприяє зменшенню проникності покриттів для агресивних середовищ, мабуть, також внаслідок зменшення вільних полярних груп в полімерні в результаті вищезгаданої хімічної взаємодії. Отримані результати свідчать про формування більш щільної структури полімеру під впливом купрум(II) гідроксокарбонату, оптимальна кількість котрого становить 20 мас.ч.

4.4. Оптимізація складу полімерних композицій зі зниженою горючістю на основі модифікованих епоксидних смол

На підставі отриманих експериментальних залежностей основних параметрів пожежної безпеки та найважливіших експлуатаційних характеристик епоксиамінних композицій від співвідношення компонентів композиції доцільно було провести оптимізацію складу композицій і подати технологічні рекомендації для створення полімерних матеріалів зі зниженою горючістю на основі модифікованих епоксидних смол.

Підсумовуючи вплив купрум(II) гідроксокарбонату на пожежну безпеку епоксиамінних композицій, в першу чергу, варто відзначити його перевагу над іншими відомими антипіренами. Запропонований антипірен не містить галогенів, тому не чинить озоноруйнівної дії. Він належить до хімічно активних антипіренів, вбудовується в полімерну сітку в процесі затверднення епоксидної смоли, а тому не погіршує експлуатаційні властивості епоксикомпозицій. Антипірен є нетоксичним, доступним та недорогим.

Як було показано вище, від складу епоксiamінних композицій, а точніше від вмісту антипірена в композиції, суттєво залежать параметри пожежної небезпеки епоксiamінних композицій. Розглядаючи зведений графік залежностей деяких параметрів пожежної небезпеки та експлуатаційних властивостей епоксiamінних композицій від вмісту в них антипірену (рис. 4.4), видно, що зростання вмісту антипірена в композиції призводить до суттєвого покращення показників пожежної безпеки (температура займання та самозаймання зростають, а коефіцієнт димоутворення знижується).

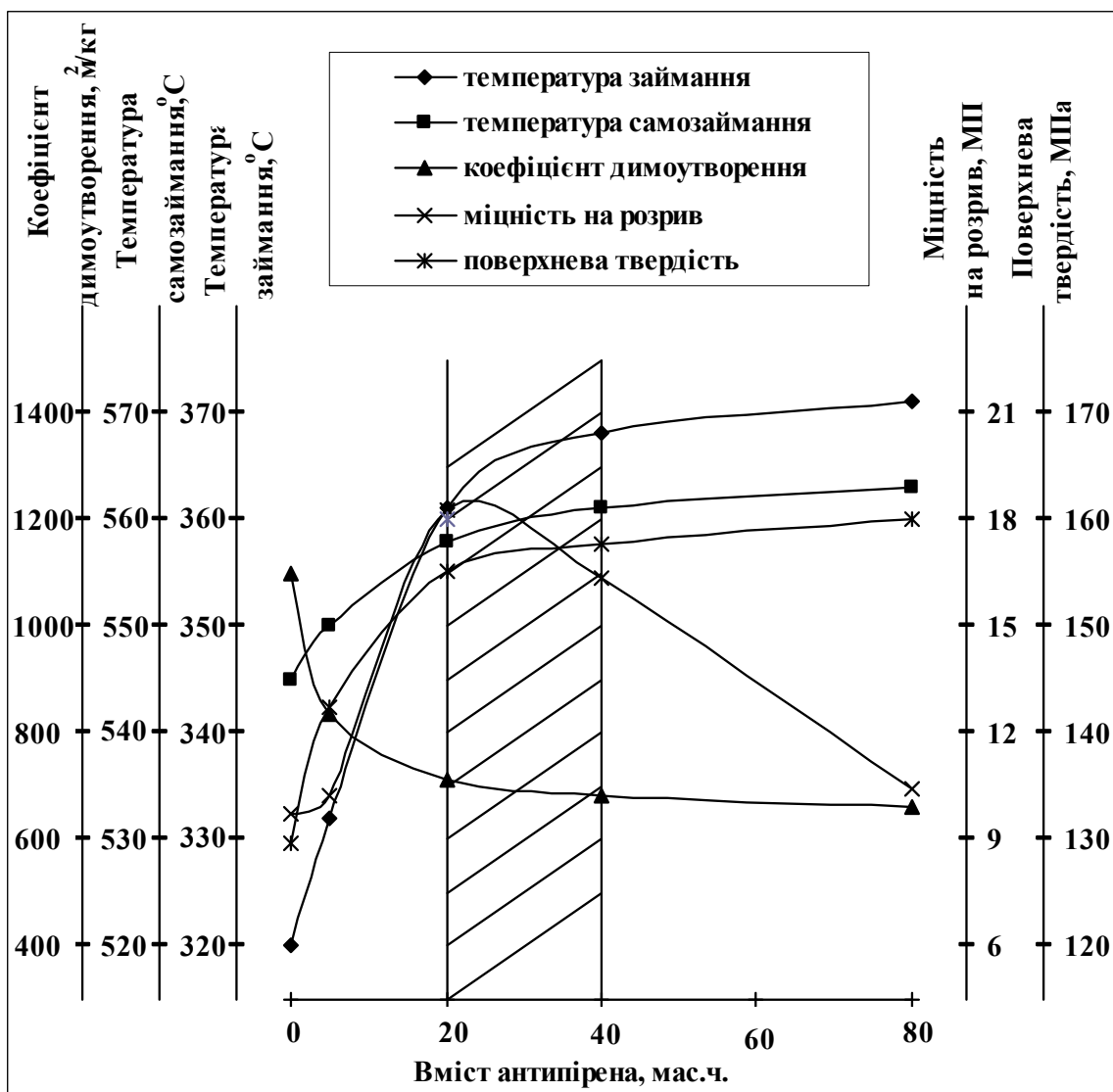


Рис. 4.4. Залежність властивостей епоксiamінних композицій від вмісту антипірену (мас. ч.)

Характер впливу вмісту антипірену в композиції на експлуатаційні властивості суттєво відрізняється. Так, на зведеному графіку можна виділити три основні області. В першій області, при зростанні вмісту антипірену від 0 мас. ч. до 20 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого спостерігається рівномірне покращення усіх визначених показників. Друга область, при вмісті антипірену 20-40 мас.ч. характеризується максимальними значеннями визначених показників. При вмісті антипірену в композиції понад 40 мас. ч. деякі з параметрів залишаються практично незмінними, інші ж, навпаки, погіршуються.

Отже можна зробити висновок, що оптимальний вміст антипірену в композиції становить 20-40 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого. З технологічної точки зору, для одержання модифікованих купрум(II) гідроксокарбонатом епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю та поліпшеними експлуатаційними властивостями запропоноване наступне співвідношення компонентів композиції, мас. %:

епоксидна діанова смола ЕД-20	65,8-75,8;
поліетиленполіамін	7,9-9,1;
купрум(II) гідроксокарбонат	26,3-15,1.

Хоча, як було встановлено експериментально, послідовність змішування компонентів композиції не впливає на її властивості, найоптимальнішим є наступний спосіб приготування композиції. На першому етапі необхідно отримати антипірен-затвердник, змішавши ПЕПА та купрум(II) гідроксокарбонат у відповідних співвідношеннях. За кімнатної температури впродовж доби отримана суспензія перероджується в кристалічний комплекс. Приготований комплекс додають до відповідної наважки епоксидної смоли та ретельно перемішують. З метою одержання однорідних за властивостями і структурою матеріалів на основі епоксіамінної композиції необхідно використовувати одержану композицію впродовж 1,5-2 годин після змішування з антипіреном-затвердником. Повне затверднення композиції відбувається впродовж доби за кімнатної температури.

Варто зазначити, що запропонований підхід є економічно вигідним, оскільки застосування в якості антипірена епоксіамінних композицій купрум(II) гідроксокарбонату практично не впливатиме на їх вартість. Проводили порівняльну оцінку вартості епоксіамінних композицій з різним вмістом антипірену. Так, з врахуванням цін на складові композиції, актуальних станом на 2016 рік, було розраховано вартість 1 кг композицій з вмістом антипірену 0, 20 та 40 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого (табл. 4.2). За базовий зразок обрано епоксіамінну композицію, що не містить антипірен. Вартість 1 кг композицій, модифікованих купрум(II) гідроксокарбонатом, на 1,18-2,05% вища в порівнянні з вихідною композицією.

Таблиця 4.2

Результати розрахунку вартості композицій

Показники	Композиції з вмістом антипірену на 100 мас. ч. зв'язуючого, мас. ч.		
	0	20	40
Вміст ЕД-20, % мас.	89,29	75,76	65,79
*Ціна ЕД-20, грн./кг	180,00		
Вартість ЕД-20, грн.	160,72	136,37	118,42
Вміст ПЕПА, % мас.	10,71	9,09	7,89
*Ціна ПЕПА, грн./кг	220,00		
Вартість ПЕПА, грн.	23,56	20,00	17,36
Вміст антипірену, % мас.	0	15,15	26,32
**Ціна антипірену, грн./кг	198,60		
Вміст антипірену, грн.	0	30,09	52,27
Вартість 1 кг композиції, грн.	184,28	186,46	188,05

* – ТЗОВ “Торговий дім Тантал”;

** – ТЗОВ “Сфера сім”.

Соціальний ефект від впровадження запропонованого антипірена-затвердника полягає у розробці нових епоксіамінних композицій зі зниженою

горючістю та поліпшеними експлуатаційними властивостями, одержанні наукової інформації, розширенні асортименту конкурентноспроможних матеріалів на основі епоксидних смол зі зниженою горючістю.

Розглянуті в роботі модифіковані епоксидні композиції можуть стати основою для виробництва матеріалів різноманітного призначення – заливних компаундів, клеїв, лакофарбових покриттів, зв'язуючих для скло- чи вуглепластиків, пресматеріалів, наливних підлог, тощо. Оскільки матеріали володіють зниженою горючістю та поліпшеними експлуатаційними вимогами, вони можуть застосовуватися на об'єктах, де висуваються жорсткі вимоги щодо пожежної безпеки.

4.5. Принципова технологічна схема одержання полімерних матеріалів на основі епоксидних смол зі зниженою горючістю

Полімерні композиції на основі модифікованої купрум(II) гідроксокарбонатом епоксидної смоли запропоновано одержувати за періодичним одно- чи двостадійним методом.

Технологічний процес виготовлення епоксиполімерних композицій зі зниженою горючістю за одностадійним методом передбачає послідовне виконання наступних операцій:

- підготовка сировини;
- дозування поліетиленполіаміну;
- дозування купрум(II) гідроксокарбонату;
- приготування антипірена-затвердника;
- дозування антипірена-затвердника;
- дозування епоксидіанової смоли;
- одержання епоксіамінної композиції;
- формування матеріалу;
- затверднення матеріалу;
- складування готової продукції.

Технологічний процес здійснюється у приміщенні, обладнаному припливно-витяжною вентиляцією за нормами і вимогами “Правил техніки безпеки” і “Правил протипожежної безпеки”. Ретельне дотримання технологічного регламенту дозволяє розробити композицію за безвідходною технологією без забруднення навколишнього середовища, території і виробничих приміщень. Принципова технологічна схема процесу зображена на рис. 4.5.

Підготовка сировини полягає у перевірці відповідності технологічних характеристик епоксидіанового олігомеру та поліетиленполіаміну паспортним даним. Для епоксидної смоли оцінюють зовнішній вигляд, динамічну в'язкість та час гелеутворення, а для поліетиленполіаміну визначають густину та динамічну в'язкість.

Антипірен-затвердник отримують шляхом виконання наступних операцій. З ємності 1 через ваговий мірник 2 поліетиленполіамін завантажують в змішувач 5, який оснащений лопастною мішалкою. Сюди ж з ємності 3 через ваговий мірник 4 подається купрум(II) гідроксокарбонат. Нижче наведені норми завантаження компонентів в змішувач 5 (мас. ч.):

поліетиленполіамін	12;
купрум(II) гідроксокарбонат	20-40.

Перемішування проводять за кімнатної температури до отримання однорідної суспензії. Суспензію подають в реактор 6 з паровою оболонкою, де в результаті відстоювання впродовж доби за кімнатної температури вона перетворюється в кристалічний комплекс, що супроводжується зміною забарвлення від світло-салатового до темно-зеленого. Оскільки реакція екзотермічна, реактор охолоджується водою.

З ємності 9 через ваговий мірник 10 завантажують епоксидіанову смолу в апарат 11, який оснащений лопастною мішалкою. Ємність 9 обладнана оболонкою для обігріву. У випадку використання епоксидних смол з високою в'язкістю (наприклад, ЕД-16), перед дозуванням їх розігрівають.

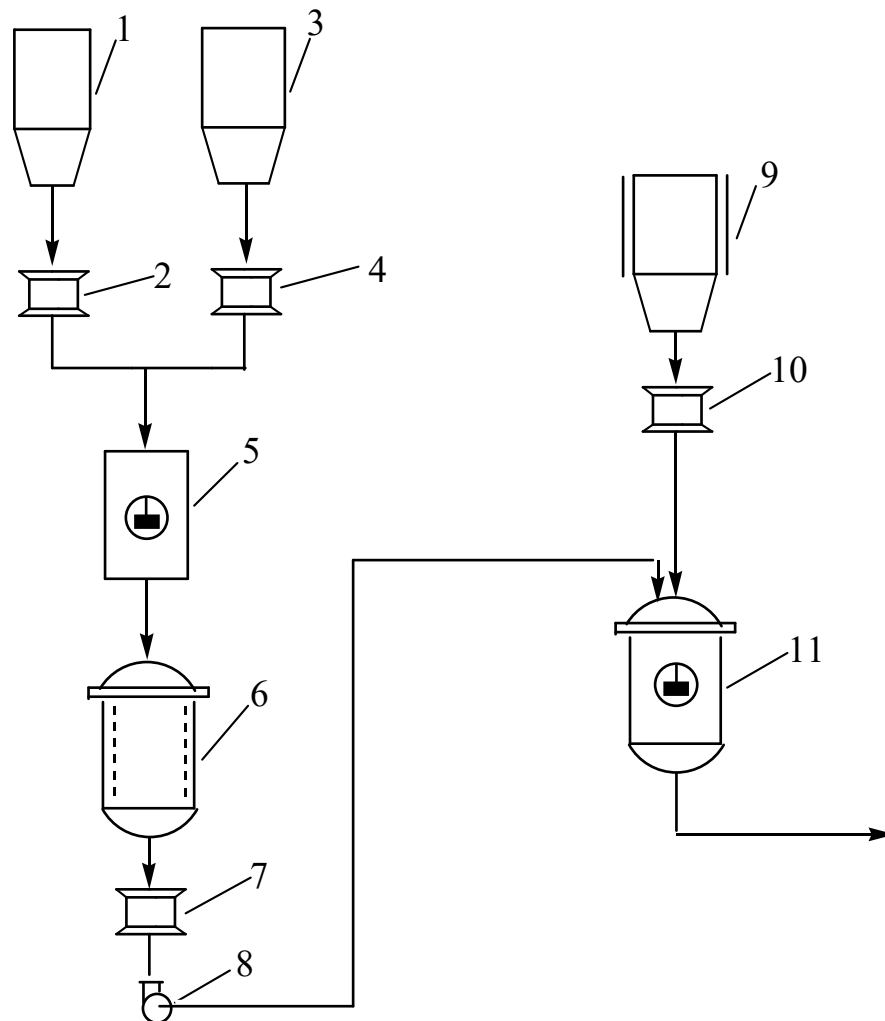


Рис. 4.5. Принципова технологічна схема одержання полімерної композиції на основі модифікованих купрум(II) гідроксокарбонатом епоксидних смол:

- 1 – ємність з поліетиленполіаміном;
- 2 – ваговий мірник поліетиленполіаміну;
- 3 – ємність з купрум(II) гідроксокарбонатом;
- 4 – ваговий мірник купрум(II) гідроксокарбонату;
- 5 – змішувачі лопастного типу,
- 6 – реактор для отримання антипірена-затвердника;
- 7 – ваговий мірник антипірена-затвердника;
- 8 – насос;
- 9 – ємність з епоксидною смолою;
- 10 – ваговий мірник епоксидної смоли;
- 11 – апарат для отримання епоксиамінної композиції.

За допомогою насоса 8 з реактора 6 через ваговий мірник 7 в апарат 11 подається у вигляді кристалів антипірен-затвердник. Норми завантаження компонентів в апарат 11 (мас. ч.):

епоксидіанова смола	100;
антипірен-затвердник	32-52.

Перемішування зв'язуючого із антипіреном-затвердником проводять за кімнатної температури. З апарату 11 готова композиція подається на формування виробів.

Отримана композиція являє собою непрозору в'язку рідину темно-зеленого кольору без зайвих включень та бульбашок повітря. Після затверднення повинна створювати напівматовий матеріал темно-зеленого кольору без механічних включень, бульбашок та тріщин.

Якість отриманих матеріалів контролюють визначенням наступних показників:

- зовнішній вигляд;
- температура займання;
- температура самозаймання;
- поверхнева твердість;
- міцність на розрив.

За двостадійним методом одержують двоупаковочний модифікований епоксидний композит. До основних стадій даного технологічного процесу належать:

- підготовка сировини;
- дозування поліетиленполіаміну;
- дозування купрум(II) гідроксокарбонату;
- приготування антипірена-затвердника;
- дозування антипірена-затвердника;
- фасування антипірена-затвердника;
- дозування епоксидіанової смоли;
- фасування епоксидіанової смоли.

Проводять перевірку технологічних характеристик вихідної сировини. На першій стадії одержують антипірен-затвердник шляхом змішування відповідного співвідношення поліетиленполіаміну та купрум(II) гідроксокарбонату. Після кристалізації, яка протікає при кімнатній температурі впродовж доби, отриманий антипірен-затвердник в кристалічному вигляді затарюється і подається споживачу. В окремій тарі подається зв'язуюче на основі епоксидіанової смоли.

Якість отриманого антипірена-затвердника контролюють визначенням наступних показників:

- зовнішній вигляд;
- густина.

Безпосередньо перед використанням проводиться друга стадія змішування зв'язуючого з антипіреном-затвердником у відповідній пропорції (масове співвідношення зв'язуюче: антипірен-затвердник повинне становити 7:3) з наступним формуванням виробу (нанесення на поверхню, заливання у форму, тощо).

Отримана композиція може бути використана впродовж 2 годин для отримання виробів методом заливання у форми, для склеювання металу, скла, кераміки, деревини, термореактивних пластмас, зашпаклювання пор, тріщин в побутових і виробничих умовах (наприклад, при реставраційних роботах), дефектів лиття, усунення нещільностей при зварюванні, як прокладочний матеріал, для виготовлення інструментального оснащення, штампів, а також для нанесення покриття і в якості електроізоляційного заливного компаунду для індивідуального використання.

Температура навколишнього середовища при монтажі та експлуатаванні виробів на основі отриманих епоксіамінних композицій повинна бути в межах від мінус 20°C до плюс 60°C. Зберігати компоненти композиції рекомендовано за температури не нижче 0°C.

Враховуючи той факт, що приготована композиція зберігає є текучою впродовж 2-3 годин, форма, деталь або поверхня, на яку наноситиметься

композиція, повинна бути заздалегідь підготовлена. Процес підготовки включає очищення поверхні від порошу, жирових чи інших забруднень.

Згідно з ГОСТ 8832-76 поверхню сталі, а також чорної бляхи механічно обробляють абразивним інструментом (шліфувальний папір і круги зернистістю № 4-6) вручну або з допомогою механізованого обладнання.

При шліфуванні вручну поверхню шліфують паралельно до будь-якої сторони виробу. Далі шліфують в напрямку, перпендикулярному до напрямку початкового шліфування доти, доки сліди початкового шліфування не будуть повністю видалені. Шліфування завершують круговими рухами діаметром від 80 до 100 мм доти, доки не буде одержаний рисунок лише з кільцевих слідів, які накладаються один на одного.

При застосуванні механічної обробки операцію проводять лише круговими рухами. Операція шліфування вважається завершеною, якщо не залишається жодної видимої мітки на початковій поверхні, а також немає ніяких нерівностей. Під час шліфування в якості змащуючої речовини можна використовувати мінеральний розчинник.

При наявності іржі, окалини, розводів необхідно повністю видалити верхній шар металу. Шорохуватість поверхні сталі не повинна перевищувати 1,5 мкм. Після механічного очищення поверхню промивають нефрасом, уайт-спіритом, ацетоном, або бензином, протирають м'якою бавовняною тканиною, яка не залишає на поверхні волокон, і висушують.

Поверхню із алюмінію, алюмінієвих сплавів, білої бляхи і фольги (алюмінієвої чи мідної) протирають м'якою тканиною, змоченою нефрасом, уайт-спіритом, бензином чи ацетоном, потім витирають насухо або висушують.

Обробку поверхні білої бляхи шліфуванням рекомендовано проводити тоді, коли необхідно отримати більш рівну поверхню, ніж та, яка отримується після обробки розчинником. Очистка шліфуванням повинна бути виконана як і для сталеві поверхні, однак при шліфуванні слід уникати врізання в поверхню абразиву. Тому рекомендовано використовувати тонкий карборундовий папір з розміром зерен абразиву 320.

Абразивну очистку алюмінієвих поверхонь, за потреби, проводять використовуючи абразив, нанесений на тканинну основу, що складається із прокаленого глинозему і відповідає наступним вимогам:

- вміст частинок розміром більше 63 мкм – не більше 10%;
- вміст частинок розміром менше 20 мкм – не менше 70%;
- вміст частинок розміром менше 10 мкм – не менше 60%.

Абразив повинен бути змочений мінеральним розчинником (уайт-спіритом) і нанесений на поверхню за допомогою тканини.

Скляну поверхню ретельно промивають теплим водним неіонним розчином миючого засобу, потім холодною дистильованою водою (або демінералізованою водою з питомим опором не менше 10^3 Ом/м). Після цього поверхню протирають м'якою ганчіркою або висушують. Суху поверхню протирають ватою, змоченою спиртом, не залишаючи волокон вати на склі, і висушують.

Поверхню деревини і дерев'яних матеріалів ретельно зачищають шліфувальним папером зернистістю № 5-6 і очищають від порошу продуванням стисненим повітрям або іншими засобами.

Азбестоцементну поверхню готують шляхом видалення порошу за допомогою сухої ганчірки.

Чистоту поверхонь перевіряють, проводячи по поверхні ватним тампоном чи білим фільтрувальним папером. При цьому тампон і папір не повинні забруднюватися.

Після підготовки поверхні композицію наносять аплікатором, пневматичним розпиленням, пензлем, зануренням або наливом і висушують її. Отриману композицію використовують в приміщенні з вентиляцією при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ і відносній вологості повітря $65 \pm 5\%$.

При нанесенні композиційного матеріалу аплікатором, на горизонтальну поверхню кладуть листок паперу. Скляну чи іншу плоску пластинку поміщають на листок паперу так, щоб вона не зсувалась при переміщенні по ній аплікатора.

Аплікатор поміщають на краю виробу, висота щілини при цьому повинна забезпечувати необхідну товщину шару композиційного матеріалу. Перед щілиною наливають необхідну кількість матеріалу і переміщують аплікатор по поверхні виробу з рівномірною швидкістю 5-10 см/с, розподіляючи матеріал неперервним шаром. Надлишкову кількість матеріалу зливають з пластинки на папір, який потім прибирають. Аплікатор переміщують з невеликим натиском, щоб матеріал не підтікав під опори аплікатора.

Нанесення композиційного матеріалу пневматичним розпилюванням проводять в камері для фарбування розпилювачем на відстані від поверхні не менше 200 мм і тиску повітря для розпилення 196-540 кПа. Стиснуте повітря повинне відповідати вимогам ГОСТ 9.010-80.

Струмину матеріалу направляють перпендикулярно до поверхні виробу, проводячи перехресне нанесення матеріалу шляхом переміщення розпилювача з рівномірною швидкістю до 1 м/с вздовж і впоперек цієї поверхні і паралельно до неї. Матеріал наносять рівномірним шаром необхідної товщини без пропусків і підтікання.

Для нанесення композиційного матеріалу за допомогою пензля, чистий пензель змочують в матеріалі і віджимають. Потім пензель знову змочують в цьому матеріалі і наносять його тонким рівномірним шаром на підготовану поверхню виробу. При цьому роблять швидкі рівномірні рухи пензлем вздовж і впоперек поверхні, на яку наноситься покриття.

Наносячи композиційний матеріал методом наливу, його наливають на поверхню виробу чи у відповідну форму, швидко і рівномірно розливаючи його по всій поверхні виробу. Потім виріб ставлять під кутом 45° так, щоб поверхня з нанесеною композицією була повернута вгору, для стікання надлишку матеріалу.

Для нанесення композиційного матеріалу зануренням виріб опускають в посудину з композиційним матеріалом, а потім повільно виймають і підвішують в вертикальному положенні для стікання надлишку матеріалу.

Нанесений композиційний матеріал сушать за кімнатної температури. Повне затверднення матеріалу відбувається впродовж 24 годин.

Композиційний матеріал можна наносити в один або декілька шарів. При цьому нанесення кожного наступного шару повинно проводитися після повного висихання попереднього.

Отриманий матеріал повинен бути однорідним, рівномірної товщини, без підтікань і шагрені. При застосуванні композиції для нанесення покриттів не повинно бути непофарбованих місць, шагрені чи відшарування покриття.

4.6. Висновки

На підставі проведених експериментальних досліджень встановлено, що ефективність застосування в якості антипірену купрум(II) гідроксокарбонату полягає не лише в спроможності стрімко знижувати пожежну небезпеку нітрогенвмісних епоксиполімерів. Завдяки винятковій схильності до комплексоутворення купрум(II) гідроксокарбонат спроможний вбудовуватися в структуру полімеру, що забезпечує збереження на належному рівні експлуатаційних характеристик матеріалів на основі епоксіамінних композицій.

1. Показано, що введення в склад епоксіамінної композиції 20-40 мас. ч. купрум(II) гідроксокарбонату підвищує міцність на 67,8-87,2%, а поверхневу твердість – на 19,7-21,5% порівняно з вихідною композицією.

2. Встановлено, що матеріали на основі епоксикомпозицій з додатками купрум(II) гідроксокарбонату характеризуються підвищеними водостійкістю та стійкістю до дії агресивних середовищ.

3. Проведено оптимізацію складу композиції, подано техніко-економічне обґрунтування виготовлення самозгасаючої епоксіамінної композиції затвердненої запропонованим антипіреном-затвердником.

4. Розроблена принципова технологічна схема одержання епоксиполімерних матеріалів зі зниженою горючістю. Обґрунтовані технологічні параметри переробки та розроблено технологічні рекомендації щодо створення полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксидних

свол. Результати досліджень апробовано та впроваджено в роботу ТДВ “Стрий Авто” та в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційному дослідженні, яке є завершеною науково-дослідною роботою, наведено розв'язання актуальної наукової задачі – розкриття особливостей впливу купрум(II) гідроксокарбонату на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій як наукового підґрунтя зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. Сформульовано такі науково-практичні результати досліджень та висновки:

1. На підставі аналізу пожежної небезпеки епоксіамінних матеріалів та чинників, які впливають на неї, виявлено, що одним із способів зниження горючості таких матеріалів є хімічна модифікація із застосуванням реакційноздатних антипіренів, зокрема купрум(II) гідроксокарбонату.

2. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджена участь купрум(II) гідроксокарбонату у формуванні тривимірної сітки в процесі затверднення епоксидних смол. Запропоновано хімізм взаємодії між компонентами композиції.

3. Показано, що завдяки хімічній взаємодії (комплексоутворенню) між сіллю купруму і аміном-затвердником, яка супроводжується появою міцних зв'язків типу Cu–N термостійкість епоксіамінної композиції зростає на 45°C. Згоряння органічної складової розробленої композиції завершується за температури на 210°C нижчої аніж у вихідній композиції, що свідчить про самозгасаючий характер процесу горіння.

4. Встановлено, що розроблена композиція належить до горючих матеріалів, середньої займистості, не поширює полум'я та є самозгасаючою. Застосування запропонованого антипірена-затвердника призводить до зростання температур займання та самозаймання, тривалості досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та зниження втрати маси при горінні.

5. Визначено основні експлуатаційні характеристики епоксикомпозитів, виявлено, що введення 20-40 мас.ч. купрум(II) гідроксокарбонату в

епоксіамінні композиції сприяє покращенню міцнісних властивостей, підвищенню твердості, водо- та хімістійкості.

6. На основі проведених досліджень оптимізовано склад та обґрунтовані технологічні параметри одержання самозгасаючих епоксіамінних композицій.

7. Розроблено проект технічних документів на виготовлення і застосування епоксіамінної композиції з пониженою горючістю та поліпшеними експлуатаційними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bulletin world fire statistics / N.N. Brushlinsky, M. Ahrens, S.V. Sokolov, P. Wagner // СТІФ. – 2016. – №1.
2. <https://www.genevaassociation.org/media/874729/ga2014-wfs29.pdf>.
3. Энциклопедия полимеров: в 3т. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т.3. – 1152с.
4. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам: пер. с англ. / Ли Х., Невилл К. - М.: Энергия, 1973. - 416 с.
5. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. – М.: Химия, 1982. – 230с.
6. Благоднравова А.А. Лаковые эпоксидные смолы / Благоднравова А.А., Непомнящий А.И. – М.: Химия, 1970. – 248с.
7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / Хозин В.Г. – Казань: ПИК “Дом печати”, 2004. – 446с.
8. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. -М.: Химия, 1990. – 384 с.
9. Кочнова З.А. Отвердители для эпоксидных пленкообразователей / Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. // Лакокрасочные материалы и их применение – 1995. - №3-4. – С. 42-47
10. Helfand D. Recent developments in epoxy resins and curing agents / D. Helfand // J. of Coatings Technology. - 1996. - V.68, №852. - P. 73-79.
11. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А.М. Пакен – Л.: Госхимиздат, 1962. – 963 с.
12. Алексашина О.Ф. Свойства эпоксидно-кетиминных покрытий и опыт применения отвердителя КИ-1 / О.Ф.Алексашина, И.Ю.Молотов, В.Г.Шигорин и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – № 5. – С. 13-16.
13. Гольберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / Гольдберг М.М. – М.: Химия, 1972. – 344 с.

14. Бахарева В.Е. Полимеры в судовом машиностроении / Бахарева В.Е., Канторовская И.А., Петрова Л.В. – Л.: Судостроение, 1975. – 237 с.
15. Кардашов Д.А. Эпоксидные клеи / Кардашов Д.А. М.: Химия, 1973. – 192 с.
16. Финкельштейн М.И. Промышленное применение эпоксидных лакокрасочных материалов / Финкельштейн М.И. – Л.: Химия, 1983. – 120 с.
17. Фокин Н.М. Защитные покрытия в химической промышленности / Фокин Н.М., Емельянов Ю.В. – М.: Химия, 1981. – 304 с.
18. Фирсов В.А. Проблемы создания эпоксидных прессматериалов для герметизации интегральных микросхем / В.А.Фирсов, А.Ф.Волюшкин, А.П.Неградова // Пластические массы. – 1994. – № 2. – С. 3.
19. Лапицкий В.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков / Лапицкий В.А., Крицук А.А. – К.: Наукова думка, 1986. – 96 с.
20. Готлиб Е.М. Прогнозирование долговечности эпоксидных композиционных материалов в агрессивных средах / Готлиб Е.М., Кевлишвили З.С., Соколова Ю.А. // Пластические массы. – 1995. – № 3. – С. 36-37.
21. Баратов А.Н. Пожарная опасность строительных материалов / А.Н. Баратов, Р.А. Андрианов, А.Я. Корольченко. – М: Стройиздат, 1988. – 380 с.
22. Воробьев В.А. Горючесть полимерных строительных материалов / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов, В.А. Ушков. – М.: Стройиздат, 1978. – 224 с.
23. Асеева Р.М. Снижение горючести полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Знание, 1981. – 280 с.
24. Новиченко Л.Н. Теплофизические свойства полимеров / Л.Н. Новиченко, З.П. Шульман. – Минск: Наука, 1971. – 120 с.
25. Нейман Н.Б. Исследование термической деструкции конденсированных смол. 1. Термическая деструкция эпоксидных смол / Нейман Н.Б., Голубенкова Л.И., Коварская Б.М., Стрижкова А.С. // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – т. 1, № 10. – С. 1531-1536.
26. Моисеев В.Д. Термическая деструкция конденсационных смол. 1. Исследование термической деструкции эпоксидных смол при помощи метода

- меченых атомов / В.Д. Моисеев, М.Б. Нейман, Б.М. Коварская / Пластические массы, 1962. – №6. – С. 11-15.
27. Коршак В.В. Термостойкие полимеры / В.В. Коршак. – М.: Наука, 1969. – 411 с.
28. Lee L. Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. II. Thermal stability and degradation schemes of epoxy resins / Lee L. // J. Polymer Sci., 1965. – v.3. – №3. – P. 859-882.
29. О механизме термической деструкции отвержденных эпоксидных смол / М.Б. Нейман, Б.М. Коварская, А.С. Стрижкова и др. / ДАН СССР, 1960. – т.135., №5. – С. 1147-1149.
30. Anderson H.C. Thermal degradation of epoxide polymers / Anderson H.C. // J. Applied Polymer Sci., 1962. – v.4., №22. – P. 481-488.
31. Paterson-Jones J.C., Smith D.A. The Thermal Degradation of a Amine-Cured Epoxide Resin of Temperatures between 200° and 310°C // J. Applied Polymer Sci., 1968. – v.12., №7. – P. 1601-1620.
32. Paterson-Jones J.C. The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidil ether-type epoxide resins // J. Applied Polymer Sci., 1975. – v.19., №6. – P. 1539-1547.
33. Исследование деструкции конденсационных смол. III. Термоокислительная деструкция эпоксидных смол / Невский Л.В., Фролова М.И., Нейман М.Б и др. // Высокомолекулярные соединения, 1961. – Т.3. – №4. – С. 602-606.
34. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
35. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
36. Гивлюд М.М. Вплив оброблення бетону силіційорганічними покриттями на його довговічність /М.М. Гивлюд, Д.В. Смоляк // Пожежна безпека – 2011. – № 19. – С. 28-33.

37. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №6. – С. 57-63.
38. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
39. Халтуринский Н.А. Огнестойкость эпоксидных композиций / Н.А. Халтуринский, Т.В. Попова, А.А. Берлин // Успехи химии. – 1984. – Т.53. – №2. – С. 326-346.
40. Демидчук Л.Б. Огнестойкие защитные покрытия металлических поверхностей / Л.Б. Демидчук, М.М. Гивлюд, И.А. Лобаев // Технология техносферной безопасности. Научный интернет-журнал. – 2012. – Вып. 4(44). – С. 1-7.
41. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под. ред. Заикова Г.Е. – СПб.: Научные основы и технологии. – 2008. – 422 с.
42. Еналеев Р. Ш. Методы испытания воспламеняемости материалов / Р.Ш. Еналеев, И.В. Красина, В.С. Гасилов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Том. 16. – №13. – С. 73-77.
43. Заиков Г. Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Общие соображения / Г.Е. Заиков // Пластические массы. – 2010. – №8. – С. 62-64.
44. Пат. 2140944 Россия, МПК С 08 L 63/02. Огнезащитная полимерная композиция для покрытия пола / Кошелева Е.В., Кузьмин А.И., Цейтлин Г.М. – № 97119948/04; Заявл. 02.12.1997; Оpubл. 10.11.1999.
45. Пат. 1548196 Россия, МПК С 08 L 63/02. Огнезащитная полимерная композиция для покрытия пола / Фиговский О.Л., Фомичева Н.А., Ушков В.А. и др. – № 4385895/23-05; Заявл. 18.12.1987; Оpubл. 07.03.1990.
46. Pat. 4607081A US, Intl. Cl. C09K 21/00; C08F 214/16; C08L 39/04. Composition comprising a matrix resin and an alternating copolymer of brominated styrene and N-brominated phenyl maleimide flame retarding additive / Usama E. Younes. – № 825502; Filed 03.02.1986.

47. Авт. св. 1775433 А1 SU, МПК С 08 L 63/02. Композиция для наливных бесшовных полов / Шубин Н.Е., Акопов А.П., Царакова С.К. и др. – № 4867845/05; Заявл. 21.09.1990; Оpubл. 15.11.1992.
48. Пат. 2488610 Россия, МПК С 08 L 63/00. Слабогорючая химически стойкая полимерная композиция / Ушков В.А., Баженов Ю.М., Сенин Н.И. и др. – № 2012114186/05; Заявл. 11.04.2012; Оpubл. 27.07.2013.
49. Пат. 2140944 Россия, МПК С 08 L 63/02. Огнезащитная полимерная композиция для покрытия пола / Кошелева Е.В., Кузьмин А.И., Цейтлин Г.М. – № 97119948/04; Заявл. 02.12.1997; Оpubл. 10.11.1999.
50. Пат. 37535 Украина, МПК С 08 L 63/02. Вогнетривка полімерна композиція / Обіженко Т.М., Яковлева Р.А., Попов Ю.В. – № 99084429, Заявл. 02.08.1999; Оpubл. 15.05.2001.
51. Пат. 60777 Украина, МПК С 08 L 63/02. Полімерна композиція зниженої горючості для наливних підлог / Яковлева Р.А., Харченко І.О., Семків О.М. та ін. – № 2003021492, Заявл. 20.02.2003; Оpubл. 15.10.2003.
52. Влияние антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимерных материалов / Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина-Смилка, Н.В. Саенко, Ю.В. Попов и др. // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – Вып. 29. – С. 175-181.
53. Эпоксиполимерные материалы пониженной горючести для наливных полов / Р.А. Яковлева, А.В. Рачковский, Е.А. Шаповалова, О.М. Семкив // Проблемы пожарной безопасности. – 2002. – Вып. 12. – С. 198-203.
54. Саенко Н.В., Галичевская К.В. Комплекс экспериментальных исследований при создании огнебиостойких полимерных материалов для защиты древесины / Н.В. Саенко, К.В. Галичевская // Науковий вісник будівництва – 2009. – Вип. 53. – С. 198-203.
55. Пат. 2471830 Россия, МПК С 08 L 63/02. Полимерная композиция / Соколов И.И., Долматовский М.Г., Шарова И.А., Лукина Н.Ф. – № 2011127313/05; Заявл. 04.07.2011; Оpubл. 04.07.2011.

56. Пат. 94870 Україна, МПК С 08 L 63/02. Спучувана вогнезахисна епоксидна композиція / Яковлєва Р.А., Спіріна О.Ю., Барсуков В.З. та ін. – № а201008312, Заявл. 05.07.2010; Опубл. 10.06.2011.
57. Пат. 18951 Україна, МПК С 08 L 63/02. Вогнестійка композиція / Лебедєв Є.В., Шандрук М.І., Зінченко О.В., Єжова В.Д. – № u200607088, Заявл. 26.06.2006; Опубл. 15.11.2006.
58. Пат. 35427 Україна, МПК С 08 L 63/02. Вогнестійка полімерна композиція / Лебедєв Є.В., Федорченко Є.І., Іщенко С.С., Денисенко В.Д. – № 99105570, Заявл. 12.10.1999; Опубл. 15.03.2001.
59. Пат. 2412222 Росія, МПК С 08 L 63/02. Огнезащитная полимерная композиция для покрытия пола / Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Бондаренко С.Н., Орлова С.А. – № 2009128882/05; Заявл. 27.07.2009; Опубл. 27.07.2009.
60. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные смолы / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2003. – №2. – С. 39-40.
61. Patent 6420459 B1 US, Int. Cl. C 08 K 95/00. Flame-retarding thermosetting composition / Sebastian Hörold – № 09/491321; Заявл. 25.01.2000; Опубл. 16.07.2002.
62. Patent 6548627 B1 US, Int. Cl. C 08 G 70/04. Flame-retardant phosphorus-modified epoxy resins / Sebastian Hörold – № 09/552068; Заявл. 19.04.2000; Опубл. 15.04.2003.
63. Patent 5115005 US, Int. Cl. C 08 F 9/32. Phosphonic acid flame retardants / Hans-Peter Hörner – № 756405; Заявл. 09.09.1991; Опубл. 19.05.1992.
64. Patent 19619095 A1 DE, Int. Cl. C 07 F 9/6571. Flammfeste Epoxidharze und Flammschutzmittel für Epoxidharze / Rainer Dr Utz, Stephan Dr Sprenger – № 1996119095; Заявл. 06.05.1996; Опубл. 13.11.1997.
65. Patent 5994429 A US, Int. Cl. C 08 K 9/08. Halogen-free flame-retardant epoxy resin composition / Nobuyuki Honda, Tsuyoshi Sugiyama – № 08/737173; Заявл. 10.03.1995; Опубл. 30.11.1999.

66. Prival M.J. Tris(2,3-dibrompropyl)phosphate: Mutagenicity of a widely used flame retardant / M.J. Prival, E.C. McCoy, B. Gutter, H.S. Rosenkranz // *Science*. – 1977. – v. 195. – P. 76-78.
67. Cho C.S. Novel flame retardant epoxy resins I. Synthesis characterisation and properties of aryl phosphinate epoxy ether cured with diamine / C.S. Cho, L.W. Chen, Y.S. Chiu // *Polym. Bull.* – 1998. – №41(1). – P. 45-52.
68. Cho C.S. Aryl phosphinate anhydride curing for flame retardant epoxy networks / C.S. Cho, S.C. Fu, L.W. Chen, T.R. Wu / *Polym. Int.* – 1998. – № 47(20). – P. 203-209.
69. Cho C.S. Synthesis characterisation thermal and flame retardant properties of novel aryl phosphinate diglycidyl ether cured with anhydride / C.S. Cho, L.W. Chen, S.C. Fu, T.R. Wu // *J. Polym. Res.* – 1998. – № 5(2) – P. 59-65.
70. Wang C.S., Shieh J.Y. Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application / C.S. Wang, J.Y. Shieh // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – № 73(3). – P. 353-361.
71. Wang C.S., Lin C.H. Properties and curing kinetics of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine / C.S. Wang, C.H. Lin // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – № 74(7). – P. 1635-1645.
72. Wang C.S., Lin C.H. Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method / C.S. Wang, C.H. Lin // *J. Polym. Sci.* – 1999. – № 37(21). – P. 3903-3909.
73. Lin C.H. Synthesis and properties of phosphorus-containing advanced epoxy resins II / C.H. Lin, C.Y. Wu, C.S. Wang / *J. Appl. Polym. Sci.* // 2000. – № 78(1). – P. 228-235.
74. Кулезнев П.В., Балакин В.М. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и диэлектрические свойства эпоксидных компаундов / П.В. Кулезнев, В.М. Балакин // *Пластические массы*. – 2012. – № 9. – С. 8-9.
75. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Ecological aspects of polymer flame retardancy / S.M. Lomakin, G.E. Zaikov. – Utrecht: VSP, 1999 – 159 p.

76. Horacek H., Grabner W. Nitrogen based flame retardants for nitrogen containing polymers / H. Horacek, W. Grabner // *Makromol. Chem.* – 1993. – № 74. – P. 271-276.
77. Weil E., McSwigan B. Melamine phosphates and pyrophosphates in flame-retardant coatings: old products with new potential / E. Weil, B. McSwigan / *J. Coating Technol.* – 1994. – № 66(839). – P. 75-82.
78. Ionescu M. Inherently flame-retardant rigid polyurethane foams based on new triazinic polyether polyols / M. Ionescu, I. Mihalache, V. Zugravu, S. Mihai // *Cell Polym.* – 1994. – № 13(1). – P. 57-68.
79. Sivriev C., Zabski L. Flame retarded rigid polyurethane foams by chemical modification with phosphorus-containing and nitrogen-containing polyols / C. Sivriev, L. Zabski // *Eur. Polym. J.* – 1994. – № 30(4). – P. 509-514.
80. Идрисова С.Ш. Новые модификаторы-антипирены эпоксидных смол / С.Ш. Идрисова // *Пластические массы.* – 2002. – № 2. – С. 21-22.
81. Dechirico A. Flame-retardant polymeric additives for polyolefins – different role of phosphoric and boric acids as FR agents in their reaction-products with triglycidyl isocyanurate / A. Dechirico, G. Audisio, F. Provasoli, M. Armanini, R. Franzese // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* – 1993. – № 74. – P. 343-348.
82. Амелькович Ю.А. Оценка влияния наполнителя на термическую стабильность эпоксидных композитов / Ю.А. Амелькович, О.Б. Назаренко, Т.В. Мельникова // *Контроль. Диагностика.* – 2014. – № 13. – С. 46-50.
83. Мельникова Т.В., Назаренко О.Б. Влияние борной кислоты на характеристики горючести эпоксидных полимеров / Т.В. Мельникова, О.Б. Назаренко // *Вестник науки Сибири.* – 2015. – № 15. – С. 108-112.
84. Dogan M., Unlu S.M. Flame retardant effect of boron compounds on red phosphorus containing epoxy resins / M. Dogan, S.M. Unlu // *Polymer Degradation and Stability.* – 2014. – V. 99. – P. 12-17.
85. Alagar M. Synthesis and characterisation of high performance polymeric siliconised epoxy composites for aerospace applications / M. Alagar, T.V.T. Velen, A.A. Kumar, V. Mohan // *Mater. Manuf. Proc.* – 1999. – № 14(1). – P. 67–83.

86. Mercado L.A. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties / L.A. Mercado, M. Galia, J.A. Reina // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – V. 91, Issue 11. – P. 2588–2594.
87. Яковлева Р.А. Влияние кислотно-основных свойств дисперсных минеральных наполнителей на процессы термоокислительной деструкции и горючести эпоксиполимеров / Р.А. Яковлева, О.М. Семкив, Ю.В. Попов и др. // *Проблемы пожарной безопасности*. – 2001. – Вып. 9. – С. 249-258.
88. Загордонский В.П. Влияние высокодисперсных минеральных наполнителей на термическую стабильность эпоксидных полимеров // В.П. Загордонский, С.Я. Гнатышин, М.Н. Солтыс // *Журнал прикладной химии*. – 1998. – № 9. – С. 1524-1528.
89. Лавренюк О.І. Застосування антипіренів на основі неорганічних сполук для зниження горючості еластичних пінополіуретанів / О.І. Лавренюк, В.М. Баланюк, П.В. Пастухов // *Пожежна безпека: Зб. наук. праць*. – Львів, 2012. – №21. – С. 100-104.
90. Лавренюк О.І. Зниження горючості полімерних матеріалів на основі пінополіуретану / О.І. Лавренюк, В.М. Баланюк, П.В. Пастухов // *Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції: “Пожежна безпека: теорія і практика”*. – Черкаси, 2012. – С. 239-241.
91. Яковлева Р.А. Влияние добавок на процессы термоокислительной деструкции наполненных эпоксиполимеров / Р.А.Яковлева, А.Н.Григоренко, А.М.Безуглый // *Вісник КНУТД*. – 2005. – Вип. 5(25), Т. 2. – С. 192-196.
92. Корольченко А.Я., Трушкин Д.В. Пожарная опасность строительных материалов / А.Я. Корольченко, Д.В. Трушкин – М: “Пожнаука”, 2005. – 232 с.
93. Дарбинян Э.Г. Огнестойкие эпоксидные композиции / Э.Г. Дарбинян, М.С. Мацюян, А.А. Саакян, М.А. Элизян // *Армянский химический журнал*, 1983. – № 4. – Т.36. – С. 268-269.
94. Айвазян Г.Б. Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов / Г.Б. Айвазян, Н.А. Халтуринский, А.А. Акоюн, Л.Г. Рашидян // *Армянский химический журнал*, 1983. – № 5. – Т.36. – С. 332-335.

95. Наумов Ю.В. Применение наполнителей на основе железоксидсодержащих руд как способ снижения горючести эпоксидных наливных композиций / Ю.В. Наумов // Пожарная безопасность. – 2004. – № 2. – С. 58-62.
96. Баженов С.В., Наумов Ю.В. Бинарные и тройные синергетические смеси антипиренов-наполнителей в полимерных композициях / С.В. Баженов, Ю.В. Наумов // Пожарная безопасность. – 2005. – № 5. – С. 32-36.
97. Пат. 2420542 RU, МПК С 08 L 63/00. Способ получения огнестойкого связующего для создаваемых в пултрузионном технологическом процессе композиционных материалов, огнестойкое связующее и изделие / Ушаков А.Е., Кленин Ю.Г., Сорина Т.Г. и др. – № 2009116498/05; заявл. 04.05.2009; опубл. 10.11.2010.
98. Пат 84988 UA, МПК С 08 L 63/00. Епоксидна композиція зі зниженням димоутворенням / Григоренко О.М., Яковлева Р.А., Єфанова В.В. та ін. – № а200705094; заявл. 08.05.2007; опубл. 10.12.2008.
99. А.с. 958461 СССР, МКЛ³ С 09 J 3/16, С 08 L 63/02. Клеевая композиция / Блинец М.М. – № 2999863/23-05; заявл. 03.11.1980; опубл. 15.09.1982. Бюл. №34.
100. Пат. 2148598 Россия, МПК С 08 L 63/00. Полимерное связующее для композиционных материалов / Жукова З.Н., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. – № 95115373/04; заявл. 31.08.1995; опубл. 10.05.2000.
101. Есаян Г.Т. Медноаммиачные (аминовые) соли циануровой и диаллилизотиоциануровой кислот в качестве антипиреирующих добавок / Г.Т. Есаян, С.М. Казарян, М.Б. Ордян // Армянский химический журнал, 1980. – № 4. – Т.33. – С. 290-294.
102. Химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская Энциклопедия. – 1988. – С. 180/335.
103. Химическая энциклопедия. Т. 2. – М.: Советская Энциклопедия. – 1990. – С. 467/925.
104. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксидні композиції: технологія отримання та горючі властивості / О.І. Лавренюк,

Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов, В.Л. Петровський // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2014. – №25. – С. 69-73.

105. Мыхаличко Б. М. Синтез и структура комплекса $Rb_{11}[Cu_{15}Cl_{16}Br_6(Cu^{II}Cl_6)CuC\equiv CH]$, содержащего моноацетиленид меди(I) / Б.М.Мыхаличко, Т.Гловяк, М.Г.Мыськив // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, № 5. – С. 757–762.

106. Нощенко Г. В. Структурні особливості взаємодії галогенідів купруму(I) з функціональними похідними термінальних алкінів: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Нощенко Григорій Володимирович. –Л., 2008. –154с.

107. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми – М.: Мир, 1966. –Т. 2. – 836 с.

108. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, М.Л. Андреева; под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

109. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. 1 / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.

110. Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments / N. Eastaugl, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddal. – Burlington: Elsevier, 2008. – 960 p.

111. Довідник рятівника. На випадок виникнення надзвичайних ситуацій з небезпечними хімічними речовинами / під ред. В.І. Балогі. – Львів: Сполом, 2012. – 712 с.

112. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards / National Institute for Occupational Safety and Health.

113. Практикум по химии и физике полимеров. / Под ред. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

114. Sikfeld J., Mielke W. Application of thermal analysis for the investigation of epoxy resins / J. Sikfeld, W. Mielke // Progress in organic coatings. – 1984. – Vol. 12. – P. 27-116.

115. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. / А. Смит – М.: Мир, 1982. – 327с.

116. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Часть I. / Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 297с.
117. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / М.Н. Степнов – М.: Машиностроение, 1972. – 232с.
118. ИК-спектроскопия эпоксидных смол. Обзор инф. / Л.Г. Нечитайло, М.З. Резникова, И.М. Шологон, М.К. Пактер // Сер. “Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе”. – М.: НИИТЭХИМ, 1988. – 65с.
119. Пастухов П.В. Зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій структурованих хелатним купрокомплексом / П.В. Пастухов, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2016. – № 13. – С. 116-121.
120. Термоокисна деструкція модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксидних композицій / П.В. Пастухов, Кочубей В.В., Б.М. Михалічко, О.І. Лавренюк // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2016. – № 28. – С. 101-105.
121. Лавренюк О.І. Дериватографічні дослідження металкоординованих епоксидних композицій / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов // Матеріали VII Міжнар. науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”. – Черкаси, 2016. – С. 220-222.
122. Лавренюк О.І. Застосування купрум(II) карбонату як спосіб зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов // Science Rise. – 2016. – №5/2(22) – С. 25-29.
123. Лавренюк Е.И. Химико-технологический аспект снижения горючести модифицированных солями переходных металлов эпоксидных композиций / Е.И. Лавренюк, Б.М. Мыхаличко, П.В. Пастухов // Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием “Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы” – Улан-Удэ, 2014. – С. 71.

124. Лавренюк О.І. Нові антипірени для епоксидних полімерів / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов // Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія та практика)”. – Харків, 2014. – С. 99.
125. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров: Пер. с англ. / С.Мадорский. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
126. Яковлева Р.А. Основні шляхи зниження горючості та димоутворюючої здатності епоксидних полімерів / Р.А. Яковлева, Ю.В. Попов, О.М. Григоренко // Проблемы пожарной безопасности, 2005. – Вып. 17. – С. 209-214.
127. Попов Ю.В. Влияние металлсодержащих добавок на механизмы снижения дымообразования эпоксиполимерных композиций / Ю.В. Попов, А.Н. Григоренко, В.А. Пономарев // Проблемы пожарной безопасности, 2012. – Вып. 31. – С. 155-159.
128. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
129. Клебанов М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе / М.С. Клебанов // Пластические массы. – 2003. – № 11. – С. 26.
130. Пастухов П.В. Експлуатаційні властивості матеріалів на основі самозгасаючих епоксидних композицій / П.В. Пастухов, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2016. – № 3 (98). – С. 154-159.
131. Лавренюк Е.И. Новая композиция для получения самозатухающих эпоксидных материалов / Е.И. Лавренюк, Б.М. Мыхаличко, П.В. Пастухов // Материалы Международной научно-практической конференции “Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации” – Гомель, 2014. – С. 91.
132. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров / В.Е. Гуль – М.: Химия, 1972. – 344 с.

133. Хозин В.Г. Принципы усиления эпоксидных связующих / В.Г. Хозин, А.В. Мурафа, А.М. Череватский // Механика композитных материалов. – 1987. – № 1. – С. 130-135.
134. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 391с.
135. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях / Ю.С. Липатов // Физическая химия полимерных композиций. – 1974. – С.3-17.
136. Шигорин В.Г. Исследование диффузии воды через плёнку защитного покрытия / В.Г. Шигорин, А.Г. Волнистов, В.А. Марченко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – №1. – С. 38-40.

ДОДАТОК А

В додаток внесено акти впровадження результатів дисертаційних досліджень на ТДВ “Стрий Авто” та у Львівському державному університеті безпеки життєдіяльності.

УКРАЇНА
ТДВ "Стрий Авто"
82400, Львівська обл.,
м. Стрий, вул. Промислова 5
тел. +38(03245)5-57-70
<http://saz.in.ua>
striyavto@gmail.com



UKRAINE
ALC "StriyAvto"
82400, Lvivskij region,
Striy, str., Promuslova 5,
tel. +38(03245)5-57-70
<http://saz.in.ua>
striyavto@gmail.com

ТОВАРИСТВО З ДОДАТКОВОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «СТРИЙ АВТО»



«Затверджую»
Директор ТДВ «Стрий Авто»
/Карплюк Ю.Я./
2016р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи

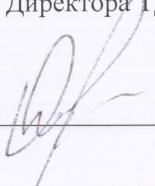
Пастухова П.В. "Зниження горючості полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксидних смол" на ТДВ "Стрий Авто"

Комісія у складі: голови комісії – завідувача науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Петровського В.Л. та членів комісії – заступника директора ТДВ "Стрий Авто" Карпінського О. М., провідного фахівця науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Лозинського А.Т. склала цей акт про те, що результати дисертаційних досліджень Пастухові П.В. апробовано та впроваджено в роботу ТДВ "Стрий Авто".

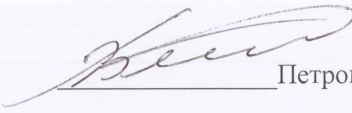
На базі епоксидних смол, модифікованих за методикою кафедри процесів горіння та загальної хімії Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, з додаванням відповідних пластифікаторів, наповнювачів, технологічних добавок була створена дослідна партія епоксидних композицій, які були використані для виготовлення елементів салону та деталей сидінь транспортних засобів.

На підставі проведених комплексних досліджень встановлено, що композиції мають знижену горючість та високі експлуатаційні властивості і є перспективними для промислового використання.


Заст. Директора ТДВ "Стрий Авто"


Карпінський О.М.

Завідувач науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки


Петровський В.Л.

Провідний фахівець науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки


Лозинський А.Т.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з науково-дослідної роботи
Львівського державного університету
безпеки життєдіяльності
к.т.н., доц., полковник
служби цивільного захисту



Рак Т.Є.
2016 року

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи Пастухова Павла Васильовича “Зниження горючості полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксидних смол”

Комісія у складі: голови комісії – заступника начальника навчально-наукового інституту пожежної та техногенної безпеки, к.т.н., доц., полковника сл.ц.з. Пархоменка Р.В., членів комісії – доцента кафедри процесів горіння та загальної хімії, к.т.н., доц. Лавренюк О.І., ст. викладача кафедри процесів горіння та загальної хімії, к.т.н., капітана сл.ц.з. Ємельяненка С.О. склали цей акт про те, що результати дисертаційних досліджень Пастухова Павла Васильовича впроваджено у навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності на кафедрі процесів горіння та загальної хімії під час викладання дисциплін “Теорія розвитку та припинення горіння”, “Теорія горіння та вибуху”, “Теоретичні основи пожежовибухонебезпечності” курсантам та студентам денної та заочної форми навчання.

Зокрема, результати досліджень у напрямку зниження горючості епоксиполімерних матеріалів використано при підготовці лекційного курсу та лабораторних робіт, в яких висвітлюються питання щодо особливостей горіння полімерів та способів зниження їх пожежної небезпеки. Отримані результати також використано при виконанні магістерських робіт та дипломних проєктів.

Голова комісії:

Р.В.Пархоменко

Члени комісії:

О.І.Лавренюк

С.О.Ємельяненко

ДОДАТОК Б

В додаток внесені протоколи випробувань з визначення групи горючості, швидкості поширення полум'я, коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій з різним вмістом антипірена.



ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ДСНС УКРАЇНИ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ

Свідоцтво про атестацію № РЛ 1645/10 від 27 вересня 2010 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

ПРОТОКОЛ № 08/8/150325

ВИЗНАЧЕННЯ ГРУПИ ВАЖКОГОРЮЧИХ
І ГОРЮЧИХ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ
згідно з 4.3 ГОСТ 12.1.044-89

Львів-2015

ПРОТОКОЛ № 08/8/150325
ВИЗНАЧЕННЯ ГРУПИ ВАЖКОГОРЮЧИХ
І ГОРЮЧИХ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ
 згідно з 4.3 ГОСТ 12.1.044-89

Дата проведення випробування:	25.03.2015 р.	Умови в приміщенні:	
		температура, °С	20
		атм. тиск, кПа	97,5
		відносна вологість, %	68

МІСЦЕ ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ: Теплотехнічна лабораторія науково-дослідної лабораторії ЛДУ БЖД МНС України.

Адреса: м. Львів, вул. Клепарівська, 35.

ЗАМОВНИК ВИПРОБУВАНЬ: Пастухов П.В., Лавренюк О.І.

Адреса: м. Львів, Клепарівська, 35.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки матеріалів ЕД/ПЕПА, ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(5)$, ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(20)$, ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(40)$, ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(80)$.

ЗРАЗКИ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ: Випробуванням піддавалися зразки матеріалів плити підвіконної для визначення групи горючості розміром $150 \times 60 \times 7$ мм.

МЕТОДИКА ВИПРОБУВАНЬ: Згідно з ГОСТ 12.1.044-89 "Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения", п. 4. 3. Суть методу випробувань експериментального визначення важкогорючих та горючих твердих речовин та матеріалів полягає у впливі на зразок, розташований в керамічній трубці установки ОТМ, полум'я пальника з заданими параметрами (температура газоподібних продуктів горіння на виході з керамічної трубки становить $200 \pm 5^\circ\text{C}$).

Для випробування готують 3 зразки матеріалу довжиною (60 ± 1) мм, висотою (150 ± 3) мм і фактичною товщиною, але не більш 30 мм. Для сипучих речовин готують 3 кошички прямокутної форми довжиною (60 ± 1) мм, шириною (10 ± 1) мм, висотою (150 ± 3) мм, у які поміщають (90 ± 1) см³ речовини. Кошички повинні бути виконані із сітки з розмірами осередків не більш 1,0 мм; матеріал сітки - проволочка з жаростійкої сталі діаметром 0,55 мм. Матеріали, здатні при нагріванні плавитися, поміщають у мішечки прямокутної форми довжиною (65 ± 1) мм, шириною (10 ± 1) мм, висотою (160 ± 1) мм. Мішечки роблять зі склотканини товщиною 0,10-0,15 мм, шви зшивають негорючими нитками або металевими скріпками.

Підготовлені зразки витримують у вентиляваній сушильній шафі при температурі $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ не менш 20 год., потім охолоджують до температури навколишнього середовища, не виймаючи їх із шафи. Допускається кондиціонування зразків відповідно до вимог технічних умов на матеріал.

Після кондиціонування зразки зважують з погрішністю не більш $\pm 0,1$ г. Сипучі речовини зважують разом з кошечками, а що плавляться – з мішечками. Зразки одного матеріалу (речовини) не повинні відрізнятися по масі більш ніж на 2%.

Внутрішню поверхню реакційної камери перед іспитом покривають двома шарами алюмінієвої фольги товщиною не більш 0,2 мм, що у міру прогорання або забруднення продуктами горіння заміняють на нову.

Придатність установки до роботи перевіряють по стандартному зразку – деревині глибокого просочення, втрата маси якого після іспиту повинна складати $(20,6 \pm 1,4)$ %. Стандартні зразки виготовляють відповідно до ГОСТ 16363 (п. 2). Під час проведення експериментальних досліджень фіксується максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння (ΔT) та втрата маси зразка (Δm). За результатами випробувань матеріали класифікуються:

важкогорючі – $\Delta T < 60^\circ\text{C}$ та $\Delta m < 60\%$;

горючі – $\Delta T \geq 60^\circ\text{C}$ чи $\Delta m \geq 60\%$.

Горючі матеріали поділяються в залежності від часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння на:

важкозаймисті – $\tau > 4$ хвилин;

середньої займистості – $0,5 \leq \tau \leq 4$ хвилини;

легкозаймисті – $\tau < 0,5$ хвилини.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПРИЛАДІВ:

Таблиця 1

№ п/п	Найменування приладу чи пристрою	Заводський номер	Границя вимірювання	Клас точності або похибка вимірювання
1	Прилад ОТМ	б/н	Від 20 до 800 °C	-
2	Регулятор-вимірювач РТ 0102	05-387	Від 0 до 1200 °C	$\pm 2^\circ\text{C}$
3	Секундомір СОП	8625	Від 0 до 3600 с	Клас точн. 2
4	Термопара ТХА	11	Від 0 до 1200 °C	Клас точн. 0,8
5	Ваги ВТУ 210/ СЗ	1826	Від 0 до 210 г	Кл. точн. 3
6	Лінійка вимірювальна	б/н	Від 0 до 1000 мм	$\pm 0,5$ мм
7	Штангенциркуль ШЦ-I-200-0,02	0805174	Від 0 до 200 мм	$\pm 0,02$ мм

Режим випробувань та густина теплового потоку	Номер зразка для випробувань	Маса зразка m, кг	Світлопропускання, %		Коефіцієнт димоутворення, м ² /кг
			початкове T ₀	кінцеве T _{min}	
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (20)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,005321	100	96,7	394
	2	0,005342	100	96,3	441
	3	0,005215	100	96,2	464
	4	0,004988	100	96,7	420
	5	0,004998	100	97,3	342
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					412
тління (25 кВт/м ²)	1	0,005380	100	94,1	706
	2	0,005438	100	93,9	723
	3	0,005743	100	94,8	581
	4	0,005196	100	94,1	732
	5	0,005340	100	93,3	812
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					711
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (40)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,005165	100	96,7	406
	2	0,005365	100	96,5	415
	3	0,004756	100	96,4	482
	4	0,005187	100	96,6	417
	5	0,005049	100	97,5	313
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					407
тління (25 кВт/м ²)	1	0,005532	100	94,3	663
	2	0,005234	100	93,9	752
	3	0,005454	100	94,2	685
	4	0,005596	100	94,7	608
	5	0,005856	100	93,6	706
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					683

ВИСНОВОК: Матеріали згідно з п. 4. 3. ГОСТ 12.1.044-89 відносяться до групи горючих матеріалів середньої займистості – час досягнення максимальної температури $0,5 \leq \tau \leq 4$, максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння $\Delta T \geq 60^\circ\text{C}$, втрата маси зразків $\Delta m \geq 60\%$.

ПРИМІТКА:

1. Протокол стосується тільки зразків матеріалу, що надані 24 березня 2015 р.
2. Забороняється повне чи часткове передрукування та копіювання протоколу № 08/8/150325 без дозволу НДЛ ЛДУ БЖД ДСНС України.
3. Всього листів 5.

Завідувач НДЛ ЛДУ БЖД



В. Л. Петровський

Провідний фахівець НДЛ ЛДУ БЖД

А. Т. Лозинський



ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ДСНС УКРАЇНИ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ

Свідоцтво про атестацію № РЛ 1645/10 від 27 вересня 2010 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

ПРОТОКОЛ № 03/8/150218

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ПОШИРЕННЯ ПОЛУМ'Я
ЕПОКСИПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ
згідно з ГОСТ 28157-89

Львів-2015

ПРОТОКОЛ № 03/8/150218
ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ПОШИРЕННЯ ПОЛУМ'Я
ЕПОКСИПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Дата проведення випробування:	18.02.2015 р.	Умови в приміщенні:	
		температура, °С	19
		атм. тиск, кПа	97,5
		відносна вологість, %	67

МІСЦЕ ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ: Теплотехнічна лабораторія науково-дослідної лабораторії ЛДУ БЖД МНС України.
 Адреса: м. Львів, вул. Клепарівська, 35.

ЗАМОВНИК ВИПРОБУВАНЬ: Пастухов П.В., Лавренюк О.І.
 Адреса: м. Львів, Клепарівська, 35.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки матеріалу матеріалів на основі епоксидних смол з вмістом антипірену (1 – 0, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 40 та 5 – 80 мас. ч.). Зразки надані замовником на випробування 17.02.2015 р.

ЗРАЗКИ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ: Для визначення швидкості поширення полум'я по горизонтально закріплених зразках випробуванням піддавалися зразки матеріалу розміром 125×10×5 мм.

МЕТОДИКА ВИПРОБУВАНЬ: Суть методу випробувань експериментального визначення швидкості поширення полум'я по поверхні полімерного матеріалу полягає у впливі на зразок, розташований у горизонтальному положенні відкритого полум'я малокалорійного джерела запалювання.

Для випробування у горизонтальному положенні готують 5 зразків матеріалу довжиною (125±5) мм, шириною 10-13 мм і товщиною 1-13 мм.

Підготовлені зразки кондиціонують при температурі (23±2)°С і відносній вологості (50±5)% протягом 88 год.

Після кондиціювання зразки зважують з похибкою не більше ±0,1 г. Зразки одного матеріалу (речовини) не повинні відрізнятись за масою більш ніж на 2%.

Під час проведення експериментальних досліджень фіксується час поширення фронту полум'я на певну довжину зразка та сумарний час горіння. Швидкість горіння v (м/с) обчислюється за формулою:

$$v = \frac{l}{\tau},$$

де l – довжина частинки, яка згоріла, м;
 τ – тривалість горіння на відстань l , с.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПРИЛАДІВ:

Таблиця 1

№ п/п	Найменування приладу чи пристрою	Заводський номер	Границя вимірювання	Клас точності або похибка вимірювання
1	Секундомір СОП	8625	Від 0 до 3600 с	Клас точн. 2
2	Лінійка вимірювальна	б/н	Від 0 до 1000 мм	±0,5 мм
3	Штангенциркуль ШЦ-I-200-0,02	0805174	Від 0 до 200 мм	± 0,02 мм

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ:

Таблиця 2

Визначення швидкості поширення полум'я у горизонтальному положенні

Зразки	№ п/п	Тривалість горіння на довжину, с				Середня швидкість горіння, м/с	Тривалість самостійного горіння, с
		0-2 см	0-4 см	0-6 см	0-8 см		
1	2	3	4	5	6	7	8
Зразок 1	1	38	96	140	189	$0,43 \cdot 10^{-3}$	горять до моменту вимушеного гасіння
	2	35	93	151	181	$0,41 \cdot 10^{-3}$	
	3	45	90	144	199	$0,40 \cdot 10^{-3}$	
	4	41	99	152	190	$0,44 \cdot 10^{-3}$	
	5	44	95	148	189	$0,42 \cdot 10^{-3}$	
	середнє	41	95	147	190	$0,42 \cdot 10^{-3}$	
Зразок 2	1	47	90	148	200	$0,41 \cdot 10^{-3}$	горять до моменту вимушеного гасіння
	2	43	91	146	204	$0,40 \cdot 10^{-3}$	
	3	49	96	148	200	$0,40 \cdot 10^{-3}$	
	4	46	93	144	205	$0,41 \cdot 10^{-3}$	
	5	53	104	147	204	$0,41 \cdot 10^{-3}$	
	середнє	48	95	147	203	$0,41 \cdot 10^{-3}$	
Зразок 3	1	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки				110	
	2					88	
	3					95	
	4					98	
	5					75	
	середнє					93	

1	2	3	4	5	6	7	8
Зразок 4	1	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки					93
	2						77
	3						93
	4						87
	5						86
	середнє						87
Зразок 5	1	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки					90
	2						86
	3						86
	4						99
	5						71
	середнє						86

ВИСНОВОК: Зразки 1, 2 належать до категорії ПГ, зразки 3, 4, 5 – до категорії ПВ згідно з ГОСТ 28157-89.

ПРИМІТКА:

1. Протокол стосується тільки зразків матеріалу, що надані 17 лютого 2015 р.
2. Забороняється повне чи часткове передрукування та копіювання протоколу № 03/8/150218 без дозволу НДЛ ЛДУ БЖД ДСНС України.
3. Всього листів 4.

Завідувач НДЛ ЛДУ БЖД

В. Л. Петровський

Провідний фахівець НДЛ ЛДУ БЖД

А. Т. Лозинський





ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ДСНС УКРАЇНИ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ

Свідоцтво про атестацію № РЛ 1645/10 від 27 вересня 2010 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

ПРОТОКОЛ № 02/8/160202

ВИПРОБУВАНЬ З ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ДИМОУТВОРЕННЯ
РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО З ГОСТ 12.1.044-89
“ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.
НОМЕНКЛАТУРА ПОКАЗАТЕЛЕЙ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ”

Львів-2016

ПРОТОКОЛ № 02/8/160202
ВИПРОБУВАНЬ З ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ДИМОУТВОРЕННЯ
РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО З ГОСТ 12.1.044-89
“ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.
НОМЕНКЛАТУРА ПОКАЗАТЕЛЕЙ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ”

Дата проведення

випробувань: 02.02.2016 р.

Умови проведення випробувань:

- температура 20 °С
 - атмосферний тиск 97,2 кПа
 - відносна вологість 66 %

МІСЦЕ ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ: Теплотехнічна лабораторія науково-дослідної лабораторії ЛДУ БЖД ДСНС України.

Адреса: м. Львів, вул. Клепарівська, 35.

ЗАМОВНИК ВИПРОБУВАНЬ: Пастухов П.В., Лавренюк О.І.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки полімерних матеріалів світло-жовтого та темно-зеленого кольорів, розмірами 40×40 мм, товщиною 3,60 мм. Перед випробуванням зразки кондиціонують при відносній вологості 50%, температурі 22±1°С протягом 88 годин.

Зразки надані 01.02.2016 р.

ОБЛАДНАННЯ ТА ЗАСОБИ ВИМІРЮВАЛЬНОЇ ТЕХНІКИ:

Установка для визначення коефіцієнта димоутворення УВКД згідно з ГОСТ 12.1.044-89.

Таблиця 1.

Засоби вимірювальної техніки

№ п/п	Найменування приладу чи обладнання	Заводський номер	Границя вимірювання	Клас точності або похибка засобів вимірювальної техніки
1	Регулятор-вимірювач РТ 0102-8-К	10.019 10.021	Від 0 до 1200 °С	± 2°С
2	Термопары ТХА 10	2-7, 9-12	Від 0 до 800 °С	
3	Секундомір СОП	8625	Від 0 до 3600 с	2 кл
4	Лінійка вимірювальна	б/н	Від 0 до 1000 мм	± 0,5 мм
5	Ваги ВТУ 210/ СЗ	1826	Від 0 до 210 г	Кл. точн. 3
6	Штангенциркуль ШЦ-I-200-0,02	0805174	Від 0 до 200 мм	± 0,02 мм

МЕТОД ВИПРОБУВАНЬ: ГОСТ 12.1.044-89 “Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения” встановлює метод випробування на димоутворювальну здатність матеріалів, а також їх класифікацію за групами димоутворювальної здатності.

Суть методу експериментального визначення коефіцієнта димоутворення твердих речовин та матеріалів полягає у визначенні оптичної густини диму, який утворюється при полум'яному горінні або тлінні зразка твердого матеріалу певної кількості.

Випробування зразків проводять у двох режимах. У режимі тління на зразок діє тільки тепловий потік густиною $35 \pm 3,5$ кВт/м², а у режимі полум'яного горіння – тепловий потік та полум'я газозового пальника.

Коефіцієнт димоутворення (D_m) в м²/кг визначають за формулою:

$$D_m = \frac{V}{L \cdot m} \ln \frac{T_o}{T_{min}},$$

де V – об'єм камери вимірювання, $V = 0,343 \pm 0,004$ м³;

L – довжина шляху променя світла в задимленому середовищі, $L = 0,700 \pm 0,0005$ м;

m – маса зразка, кг;

T_o – значення початкового світлопропускання, %;

T_{min} – значення початкового кінцевого світлопропускання, %.

Для кожного з режимів випробувань визначають коефіцієнт димоутворення як середнє арифметичне результатів п'яти випробувань.

За коефіцієнт димоутворення матеріалу, що досліджується приймають більше значення коефіцієнта димоутворення, яке обчислено для двох режимів випробування.

За результатами випробувань димоутворювальної здатності будівельні матеріали в залежності від значень параметрів коефіцієнта димоутворення (D) поділяють на три групи:

– Д1 (з малою димоутворювальною здатністю) – коефіцієнт димоутворення до 50 м²/кг включно;

– Д2 (з помірною (середньою) димоутворювальною здатністю) – коефіцієнт димоутворення в межах від 50 м²/кг до 500 м²/кг включно;

– Д3 (з високою димоутворювальною здатністю) – коефіцієнт димоутворення більше 500 м²/кг включно.

РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ: Результати випробувань зразків епоксиполімерних матеріалів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2.

Результати випробувань

Режим випробувань та густина теплового потоку	Номер зразка для випробувань	Маса зразка m, кг	Світлопропускання, %		Коефіцієнт димоутворення, м ² /кг
			Початкове T ₀	кінцеве T _{min}	
ЕД/ПЕПА					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,005130	100	96,7	409
	2	0,005080	100	96,5	438
	3	0,005051	100	96,4	454
	4	0,005060	100	96,7	415
	5	0,005049	100	96,9	390
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					421
тління (25 кВт/м ²)	1	0,005360	100	91,3	1061
	2	0,005130	100	90,6	1203
	3	0,005466	100	90,8	1104
	4	0,004950	100	91,5	1122
	5	0,005033	100	92,2	1009
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					1100
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (5)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,005500	100	96,9	358
	2	0,005240	100	96,5	425
	3	0,005316	100	96,0	480
	4	0,005610	100	96,2	432
	5	0,005028	100	96,8	404
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					420
тління (25 кВт/м ²)	1	0,005180	100	93,1	863
	2	0,005243	100	92,9	878
	3	0,005167	100	93,8	774
	4	0,005293	100	93,2	832
	5	0,005240	100	93,2	827
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					835

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ:

Таблиця 2

Визначення групи горючості

№ п/п	Температура в камері до введення зразка, °С	Максимальна температура газо-подібних продуктів горіння, °С	Тривалість дії полум'я, с	Маса зразка, г		Втрата маси зразка, г	Втрата маси зразка, %
				до випробувань	після випробувань		
ЕД/ПЕПА							
1	200	870	148	37,51	4,10	33,41	89,1
2	200	847	153	40,22	4,22	36,00	89,5
3	200	884	149	41,78	4,85	36,93	88,4
середнє	200	867	150	39,84	4,39	35,45	89,0
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (5)							
1	200	700	160	38,46	8,85	29,61	77,0
2	200	702	155	41,32	9,59	31,73	76,8
3	200	704	165	40,54	9,49	31,05	76,6
середнє	200	702	160	40,11	9,31	30,80	76,8
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (20)							
1	200	680	213	41,28	12,71	28,57	69,2
2	200	679	217	42,76	13,51	29,25	68,4
3	200	675	200	36,91	11,85	25,06	67,9
середнє	200	678	210	40,32	12,69	27,63	68,5
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (40)							
1	200	645	215	45,48	14,14	31,34	68,9
2	200	658	200	40,86	13,48	27,38	67,0
3	200	647	216	42,35	12,49	29,86	70,5
середнє	200	650	210	42,90	13,37	29,53	68,8
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (80)							
1	200	660	208	40,80	12,12	28,68	70,3
2	200	660	202	47,78	14,53	33,25	69,6
3	200	666	190	45,24	13,11	32,13	71,0
середнє	200	662	200	44,61	13,25	31,35	70,3

Режим випробувань та густина теплового потоку	Номер зразка для випробувань	Маса зразка m, кг	Світлопропускання, %		Коефіцієнт димоутворення, м ² /кг
			початкове T ₀	кінцеве T _{min}	
ЕД/ПЕПА-CuCO ₃ (80)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,005245	100	96,6	412
	2	0,005437	100	96,5	410
	3	0,004969	100	96,5	448
	4	0,005287	100	96,4	433
	5	0,005149	100	97,3	332
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					407
тління (25 кВт/м ²)	1	0,005230	100	94,7	651
	2	0,005183	100	94,9	631
	3	0,005341	100	94,8	625
	4	0,005356	100	94,4	637
	5	0,005324	100	94,0	726
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					661

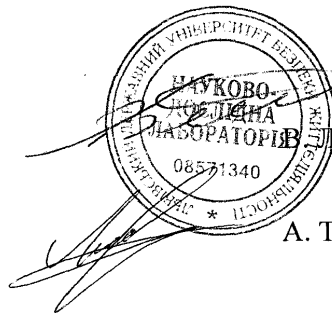
ВИСНОВОК: Значення коефіцієнта димоутворення в режимі полум'яного горіння для зразка ЕД/ПЕПА становить $421 \text{ м}^2/\text{кг}$, для зразка ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(5)$ – $420 \text{ м}^2/\text{кг}$, для ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(20)$ – $412 \text{ м}^2/\text{кг}$, для ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(40)$ – $407 \text{ м}^2/\text{кг}$, для ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(80)$ – $407 \text{ м}^2/\text{кг}$, а в режимі тління: для зразка ЕД/ПЕПА – $1100 \text{ м}^2/\text{кг}$, для зразка ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(5)$ – $835 \text{ м}^2/\text{кг}$, для ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(20)$ – $711 \text{ м}^2/\text{кг}$, для ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(40)$ – $683 \text{ м}^2/\text{кг}$, для ЕД/ПЕПА- $\text{CuCO}_3(80)$ – $661 \text{ м}^2/\text{кг}$. За результатами випробувань надані матеріали належать до матеріалів з високою димоутворюючою здатністю під час тління та з середньою димоутворюючою здатністю під час горіння.

Примітки:

1. Протокол № 02/8/160202 стосується тільки матеріалів, які були надані 01.02.2016 р.
2. Протокол є цілісним документом і може бути передрукований тільки в повному обсязі на підставі згоди НДІ ЛДУБЖД.
3. Всього листів 6.

Завідувач НДІ ЛДУ БЖД

Провідний фахівець НДІ ЛДУ БЖД



І. Петровський

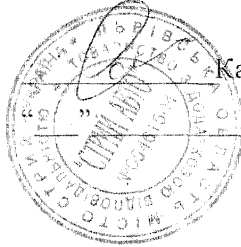
А. Т. Лозинський

ДОДАТОК В

В додаток внесені проект технічних умов на отримання дослідної партії самозгасаючої епоксіамінної композиції для елементів салону транспортних засобів.

Погоджено

Директор ТДВ “Стрий Авто”



Карплюк Ю. Я.

2016 року

Затверджую

Завідувач НДЛ пожежної безпеки



ЛДУ БЖД

Петровський В. Л.

2016 року

**Самозгасаюча епоксіамінна композиція для елементів салону
транспортних засобів**

Технічні умови на дослідну партію

(проект)

Розроблено:

к.т.н., доцент кафедри ІП та ЗХ ЛДУ БЖД

 Лавренко О. І.

ад'юнкту ЛДУ БЖД

 Пастухов П. В.

Львів-2016

Зміст

1. Загальні положення
2. Нормативні посилання
3. Технічні вимоги
4. Вимоги безпеки та охорони довкілля
5. Правила приймання
6. Методи контролю
7. Транспортування та зберігання
8. Вимоги щодо експлуатування
9. Гарантії виробника

1. Загальні положення

Ці технічні умови (ТУ) поширюються на самозгасаючу епоксіамінну композицію (далі за текстом ЕАК).

ЕАК виготовляється методом змішування двохкомпонентної системи (основи та затвердника), подачі її у форму, де і відбувається формування. У формі ЕАК затвердіває впродовж 24 годин за температури 18-20°C.

ЕАК в основному використовують в електротехнічній, радіоелектронній промисловості, авіа-, судно- і машинобудуванні, в будівництві в якості заливних і просочувальних компаундів, зв'язуючих для скло- чи вуглепластиків, клеїв, герметиків, лакофарбових матеріалів, пресматеріалів, полімербетонів, пінопластів, наливних підлог.

Ці технічні умови обумовлюють вимоги щодо самозгасаючої епоксіамінної композиції, яка виготовляється для потреб народного господарства та поставок на експорт. Технічна та товаросупровідна документація на композицію, що виготовляється на експорт, повинні складатися у відповідності з “Положенням про порядок складання, оформлення і розсилання технічної товаросупровідної документації на товари, що поставляються на експорт”.

Приклад позначення при замовленні і в технічній документації: “Самозгасаюча епоксіамінна композиція” ТУ.

Передрукування та передача копій ТУ без дозволу власника оригіналу не дозволяється.

Ці ТУ придатні для досягнення мети обов'язкової сертифікації за вимогами Державної системи сертифікації УкрСЕПРО.

2. Нормативні посилання

У цих ТУ приведені посилання на наступні нормативні документи: ДСТУ 2296-93 Система сертифікації УкрСЕПРО. Знак відповідності. Форма, розміри, технічні вимоги та правила застосування.

ДСТУ 2708-99 Метрологія. Повірка засобів вимірювальної техніки. Організація та порядок проведення.

ДСТУ 3105-95 (ГОСТ 26952-97) Порошки вогнегасні. Загальні технічні вимоги і методи випробувань.

ДСТУ 3215-95 Метрологія. Метрологічна атестація засобів вимірювальної техніки. Організація та порядок проведення.

ДСТУ 3413-96 Система сертифікації УкрСЕПРО. Порядок проведення сертифікації продукції.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

ГОСТ 12.2.003-91 ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности.

ГОСТ 12.3.002-75 ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.010-75 ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия.

ГОСТ 12.4.013-85 ССБТ. Очки защитные. Общие технические условия.

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования.

ГОСТ 12.4.028-76 ССБТ. Респираторы ШБ-1 “Лепесток”. Технические условия.

ГОСТ 12.4.131-83 Халаты женские. Технические условия.

ГОСТ 12.4.132-83 Халаты мужские. Технические условия.

ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.

ГОСТ 17.2.3.02-78 Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.

ГОСТ 7625-86 Бумага этикеточная. Технические условия.

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов.

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.

ГОСТ 17269-71 Респираторы фильтрующие газопылезащитные РУ-60 и РУ-60му. Технические условия.

ГОСТ 24297-87 Входной контроль продукции. Основные положения.

ГОСТ 29329-92 Весы для статического взвешивания. Общие технические требования.

ТУ 25-11-906-73 Психрометр бытовой универсальный ПУБ-1.

ДСН 3.3.6.037-99 Державні санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.

ДСН 3.3.6.042-99 Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

ДСП 201-97 Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць від забруднення хімічними та біологічними речовинами.

СНиП II-4-79 Естественное и искусственное освещение.

НАПБ А.01.001-2004 Правила пожежної безпеки в Україні.

МУ 3936-85 Методические указания по установлению ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

РД 52.04-186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы.

Постанова МОЗ України №11 від 21.03.02р. Про затвердження гігієнічних нормативів в атмосферному повітрі населених місць.

3. Технічні вимоги

3.1. ЕАК повинна виготовлятися згідно з вимогами цих технічних умов за

узгодженою в установленому порядку рецептурою.

Фізико-механічні властивості основи повинні відповідати вимогам:

- зовнішній вигляд: в'язка прозора рідина, без видимих механічних включень та слідів води;
- динамічна в'язкість при 25°C, Па·с: 12-18;
- тривалість гелеутворення з затвердником, год., не менше: 5,0

Фізико-механічні властивості затвердника повинні відповідати вимогам:

- зовнішній вигляд: темні зелено-сині кристали;
- густина, г/см³: 1,7.

3.2. Для виготовлення самозгасаючої епоксіамінної композиції необхідно змішати основу та затвердник у масовому співвідношенні 7:3.

3.3. Пакування

ЕАК пакують у двохсекційний металевий контейнер. Можливість використання посудин, виготовлених з тих чи інших полімерів, для пакування повинна встановлюватись нормативними документами на них.

3.4. Маркування

3.4.1. Маркування повинне наноситись у будь-який спосіб, який забезпечує можливість читання поданої інформації протягом усього строку зберігання та експлуатування ЕАК, встановленого цими ТУ. Маркування повинно містити наступну інформацію:

- назва підприємства-виробника, адреса;
- назва та марка ЕАК;
- дата виготовлення;
- призначення;
- номер зміни (номер партії);
- позначка цих ТУ;
- гарантійний строк зберігання;
- знак відповідності згідно з ДСТУ 2296 (для сертифікованої продукції).

3.4.2. Транспортне маркування повинно проводитись згідно з ГОСТ 14192.

- назва підприємства-виробника, юридична адреса та місце виготовлення;

- назва та марка ЕАК;
- позначка цих ТУ;
- маса нетто, брутто, кг;
- номер зміни (номер партії);
- дата виготовлення;
- строк зберігання.

4. Вимоги безпеки та охорони довкілля

4.1. Згідно з ГОСТ 12.1.044 ЕАК відносяться до групи горючих матеріалів середньої займистості.

Загальні норми пожежної безпеки повинні відповідати вимогам ГОСТ 12.1.004 і НАПБ А. 01.001.

4.2. Компоненти, з яких виготовляються ЕАК, повинні зберігатися в герметично закритих контейнерах в звичайних заводських приміщеннях, які добре провітрюються при температурі від 15°C до 35°C.

4.3. Виробничі процеси та технологічне обладнання повинно відповідати вимогам ГОСТ 12.3.002 та ГОСТ 12.2.003.

4.4. Рівень шуму у виробничих приміщеннях не повинен перевищувати гранично допустимий рівень (ГДР) згідно з ДСН 3.3.6.037.

4.5. Рівень вібрації не повинен перевищувати ГДР згідно з ДСН 3.3.6.039.

4.6. Освітлення повинно відповідати вимогам СНиП II–4.

4.7. Параметри мікроклімату повинні відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042.

4.8. Всі операції при роботі з ЕАК повинні бути максимально механізованими і проводитися в приміщеннях повинні бути, обладнаних припливно-витяжною вентиляцією згідно з ГОСТ 12.4.021.

4.9. Робочі повинні бути забезпечені спеціальним захисним одягом і рукавицями відповідно до типових норм. Для захисту шкірних покривів необхідно застосовувати захисні пастки чи силіконові мазі. Засоби індивідуального захисту працюючих повинні відповідати ГОСТ 17269, ГОСТ

12.4.131, ГОСТ 12.4.132, ГОСТ 5375, ГОСТ 12.4.010, ГОСТ 12.4.013, ГОСТ 12.4.028.

4.10. В робочих приміщеннях повинні бути умивальники з гарячою і холодною водою. Заборонено мити руки розчинниками, оскільки це може призвести до виникнення шкірних уражень. Бризки основи необхідно негайно видалити сухими марлевими тампонами. Потім уражене місце необхідно обробити етиловим спиртом, ретельно промити водою з милом, осушити паперовим рушником одноразового використання і змастити м'якою маззю на основі ланоліну, вазеліну чи касторової олії.

4.11. Готові ЕАК не шкідливі для людей і не виділяють в процесі експлуатування при нормальних температурних умовах шкідливих речовин.

4.12. В умовах виробництва ЕАК в повітря робочої зони можуть потрапляти шкідливі речовини, концентрації яких не повинні перевищувати гранично допустимі концентрації (ГДК) згідно з ГОСТ 12.1.005.

Контролювання шкідливих речовин у повітрі робочої зони в умовах щоденної роботи з ними повинен проводитись згідно МУ №3936

4.13. З метою охорони довкілля від забруднень повинно бути організовано контролювання за викидами шкідливих речовин в атмосферне повітря відповідно до вимог ГОСТ 17.2.3.02 Контролювання за атмосферним повітрям необхідно здійснювати відповідно до вимог ГОСТ 17.2.3.01 Вміст шкідливих речовин в атмосферному повітрі не повинен перевищувати ГДК згідно з ДСП 201 та ОБРВ згідно з Постановою МОЗ України №11.

4.14. У процесі виробництва і використання ЕАК не повинна виділяти вторинні небезпечні сполуки, які за ступенем впливу на організм людини перевищували б IV клас небезпеки згідно з ГОСТ 12.1.007.

5. Правила приймання

5.1. Приймання ЕАК проводиться партіями. Партією вважається будь-яка кількість ЕАК виготовлена з однієї партії сировини за одним технологічним режимом, показниками якості, компонентним складом, які супроводжуються

одним документом про якість. Ємності з ЕАК, що відвантажуються споживачам, повинні супроводжуватись документом, що містить наступну інформацію:

- назва підприємства-виробника та (за необхідності) дистриб'ютора ЕАК;
- повне позначення ЕАК;
- марка ЕАК;
- номер партії;
- дата виготовлення;
- маса нетто і брутто;
- штамп ВТК;
- гарантійний строк зберігання;
- позначка цих ТУ.

5.2. Для перевірки відповідності якості ЕАК вимогам цих ТУ підприємство-виробник проводить приймально-здавальні, періодичні, типові і сертифікаційні випробування.

5.3. Приймально-здавальним випробуванням підлягає кожна партія ЕАК на відповідність вимогам цих ТУ. Випробуванням підлягають 3 % ЕАК від загальної кількості партії.

5.4. Періодичним випробуванням підлягає кожна четверта партія ЕАК, що пройшла приймально-здавальні випробування на відповідність вимогам цих ТУ.

5.5. Типові випробування ЕАК проводять у випадку заміни сировини на відповідність всім вимогам цих ТУ.

5.6. Сертифікаційні випробування ЕАК проводяться за програмою органу сертифікації, акредитованому в системі УкрСЕПРО, згідно з ДСТУ 3413.

5.7. При одержанні незадовільних результатів випробувань хоча б по одному з показників проводять повторний аналіз по даному показнику. Для цього відбирають пробу з подвоєної кількості композицій. Результати повторних досліджень є кінцевими і поширюються на всю партію.

5.8. Вимоги безпеки, зазначені в розділі 4, контролюють в процесі підготовки і освоєння виробництва та в порядку, встановленому органами держнагляду.

6. Методи контролю

6.1. Вхідний контроль проводиться згідно з ГОСТ 24297.

6.2. Перевірку відповідності ЕАК показникам зовнішнього вигляду, якості пакування та маркування виконують візуально методом порівняння з контрольним зразком з метою виявлення дефектів.

7. Транспортування та зберігання

7.1. Епоксіамінні композиції, які не належать до небезпечних вантажів, можуть транспортуватися автомобільним, річковим, морським та авіаційним транспортом згідно з правилами перевезення вантажів, що діють на цих видах транспорту.

7.2. Під час транспортування компоненти ЕАК заливають у відповідні відсіки двохсекційного металевого контейнера. Можливість використання посудин, виготовлених з тих чи інших полімерів, для транспортування та зберігання повинна встановлюватись нормативними документами на них.

7.3. Ступінь заповнення тари під час транспортування не повинна перевищувати 95%.

7.4. Тара, в яких транспортують ЕАК, повинна бути щільно закрита та опломбована.

7.5. Основа композиції і затвердник зберігають у сухих складських приміщеннях в герметично закритій тарі виробника. ЕАК не повинні піддаватись дії сонячних променів і, у випадку зберігання в приміщенні з опаленням, знаходитись на відстані не менше 1 м від обігрівуючих приладів.

8. Вимоги щодо експлуатування

8.1. Монтаж і експлуатування виробів на основі ЕАК можна здійснювати при температурі від мінус 20°C до плюс 60°C.

9. Гарантії виробника

9.1. Виробник гарантує відповідність ЕАК вимогам цих ТУ при дотриманні замовником умов транспортування і зберігання, обумовлених даними ТУ.

9.2. Гарантійний строк зберігання ЕАК, при дотриманні вимог даних ТУ, 24 місяці з дати виготовлення при зберіганні у щільно закритій і непошкодженій заводській упаковці за температури від плюс 5°C до плюс 30°C, в сухих умовах.

9.3. Гарантійний строк експлуатування не менше – 3 роки з дати виготовлення.