

*В.-П.О. Пархоменко, ад'юнкт, ЛДУ БЖД,  
О.І. Лавренюк, к.т.н., доцент, ЛДУ БЖД,  
Б.М. Михалічко, д.х.н., професор, ЛДУ БЖД*

## **ВИЗНАЧЕННЯ ГРУПИ ГОРЮЧОСТІ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ СОЛЯМИ КУПРУМУ(II)**

(представлено д.т.н. Кіреєвим О.О.)

В роботі наведені результати експериментальних досліджень впливу купрум(II) гексафлуорсилікату, який використано в якості реакційноздатного антипірена, на горючість епоксіамінних композицій. Наведена порівняльна характеристика показників групи горючості епоксіамінної композиції, що не містить антипірену, та композицій, модифікованих солями купруму(II). Встановлено, що всі досліджувані зразки композицій належать до групи матеріалів, що характеризуються середньою займистістю. Застосування солей купруму(II) не призводить до цілковитої зміни групи горючості, але позитивно впливає на показники пожежонебезпеки епоксіамінних композицій. Встановлено, що серед розглянутих антипіренів найефективнішим є купрум(II) гексафлуорсилікат.

**Ключові слова:** епоксіамінна композиція, солі купруму(II), купрум(II) гексафлуорсилікат, група горючості.

**Постановка проблеми.** Однією з основних кваліфікаційних характеристик пожежної небезпеки полімерних матеріалів, є горючість. Її оцінюють за спроможністю матеріалу до займання, здатністю підтримувати горіння і поширювати полум'я в атмосфері повітря. Тому надзвичайно важливою проблемою в аспекті гарантування пожежної безпеки є зниження горючості полімерних матеріалів, які широко застосовуються в різних галузях народного господарства.

В зв'язку з органічною природою більшості полімерних матеріалів, досягнути ефекту їх абсолютної негорючості неможливо. Запорукою зниження небезпеки виникнення, швидкого поширення пожежі та прояву її негативних наслідків є зменшення схильності до займання й сповільнення швидкості горіння полімерів [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Заходами, які найчастіше використовують з метою зниження горючості полімерних матеріалів є вплив на процеси, які протікають в конденсованій та газовій фазі, вплив на тепло- і масообмін між ними.

Один із принципів зниження горючості полягає у зменшенні потоку тепла від полум'я на полімер за рахунок створення захисних шарів. Зокрема, авторами робіт [2, 3] розроблені покриття на основі силікатних гелеутворювальних систем, які, завдяки схильності до спучування, проявляють високі вогнезахисті властивості.

Важливим фактором, що впливає на горючість, є утворення вугле-

цевого залишку при дії полум'я на полімер. Тому ще одним із способів зниження горючості полімерних матеріалів є керований вплив на напрямки деструкції полімеру з метою збільшення виходу вуглецевого залишку. Найпереконливішим доказом взаємозв'язку між характером піролітичних перетворень і показниками пожежної небезпеки полімерів є результати досліджень, наведені в роботах [4, 5].

Суттєвого ефекту у зниженні горючості можна досягнути шляхом зміни теплового балансу полум'я за рахунок збільшення тепловтрат. Класичним прикладом такого способу є введення в полімерну матрицю антипіренів, які спроможні розкладатися з поглинанням тепла [6, 7].

Однак, на нашу думку, найдієвішим способом зниження горючості полімерних матеріалів є зменшення швидкості газифікації полімеру внаслідок застосування реакційноздатних антипіренів. Зокрема цілою низкою проведених досліджень [8-10] підтверджена виняткова роль солей деяких *d*-металів у зниженні горючості епоксиполімерів.

**Постановка завдання та його вирішення.** Метою роботи є розширення асортименту та вивчення впливу модифікувальних добавок на горючість епоксіамінних композицій.

В якості активного антипірену в роботі застосовували купрум(II) гексафлуорсилікат. Як зв'язуюче для одержання композиції використовували епоксидіановий олігомер марки ЕД-20 з вмістом епоксидних груп до 22 %, в'язкістю при 25°C – 12-18 Па·с, як амінний затвердник – поліетиленполіамін з густиною  $1 \pm 0,05$  г/см<sup>3</sup> та затверджувальною здатністю відносно ЕД-20 не менше 60 хвилин.

Композицію готували шляхом ретельного змішування еквімолярної кількості усіх компонентів. Готові композиції заливали у заздалегідь приготовані форми із алюмінієвої фольги та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. до повного затверднення.

Для одержаних зразків композиції визначали групу горючості з допомогою установки ОТМ "Керамічна труба" за ГОСТ 12.1.044-89. Згідно з вимогами нормативного документу для випробувань виготовляли зразки розміром 150×60×5 мм.

З метою виявлення ефективності запропонованого антипірена проводили порівняння характеристик горючості розробленої композиції з епоксидним полімером, що не містить антипірену, та модифікованого іншими солями купруму(II). Якісний та кількісний склад розглянутих композицій наведені в табл. 1.

**Табл. 1. Стехіометрія епоксіамінних композицій**

Композиції	Склад композиції, мас. ч.				
	ЕД-20	ПЕПА	CuSO <sub>4</sub>	CuCO <sub>3</sub>	CuSiF <sub>6</sub>
1) ЕД/ПЕПА	100	12	-	-	-
2) ЕД/ПЕПА-CuSO <sub>4</sub>	100	12	16	-	-
3) ЕД/ПЕПА-CuCO <sub>3</sub>	100	12	-	12	-
4) ЕД/ПЕПА-CuSiF <sub>6</sub>	100	12	-	-	21

Результати експериментальних досліджень впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на показники горючості епоксіамінних композицій наведені в табл. 2.

За значенням максимального приросту температури і втрати маси досліджені зразки композиції згідно з ГОСТ 12.1.044-89 належать до горючих матеріалів, для яких  $\Delta t_{max} \geq 60^\circ\text{C}$  та  $\Delta m \geq 60\%$ . Оскільки тривалість досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння лежить в межах від 0,5 до 4 хв., то такі композиції належать до категорії середньої займистості.

**Табл. 2. Показники групи горючості епоксіамінних композицій з вмістом різних антипіренів**

Показник властивостей композицій	Композиції			
	1	2	3	4
Температура реакційної камери до введення зразка, $t_0$ , $^\circ\text{C}$	200	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, $t_{max}$ , $^\circ\text{C}$	867	638	648	610
Максимальний приріст температури, $\Delta t_{max}$ , $^\circ\text{C}$	667	438	448	410
Тривалість досягнення максимальної температури, $\tau$ , с	130	215	210	240
Втрата маси, $\Delta m$ , %	89,0	68,0	68,5	74,4
Група горючості	горючі, середньої займистості			

Проте вплив купрум(II) гексафлуорсилікату проявляється у зниженні максимальної температури газоподібних продуктів горіння композиції на  $257^\circ\text{C}$  в порівнянні з композицією без антипірена. Окрім цього тривалість досягнення максимальної температури зростає на 110 с, а втрата маси знижується на 14,6 %. Це свідчить про позитивний вплив введення купрум(II) гексафлуорсилікату в епоксіамінну композицію на параметри пожежної небезпеки.

Варто характеризувати особливості самого процесу горіння. Зразок епоксіамінної композиції без антипірену легко займається та важко піддається гасінню. Зразок, що містить антипірен, є більш стійким до горіння. Після гасіння полум'я на поверхні такого зразка було виявлено шар карбонізованого залишку.

Порівнюючи показники групи горючості епоксіамінних композицій, що містять різні антипірени, а саме  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCO}_3$  та  $\text{CuSiF}_6$ , вочевидь, можна зробити висновок, що найефективнішим є саме купрум(II) гексафлуорсилікат. Хоча максимальна втрата маси епоксіамінної композиції, модифікованої  $\text{CuSiF}_6$ , не є мінімальною, проте визначальні показники групи горючості є кращими.

Передбачено, що ефект антипіренової дії купрум(II) гексафлуорсилікату проявляється в утворенні додаткових зв'язків в процесі структурування епоксіамінної композиції. На руйнування цих зв'язків необхідно

затратити теплову енергію, що надходить від джерела запалювання. Тому швидкість газифікації модифікованої композиції знижується, що і є передумовою зниження її горючості.

**Висновки.** Встановлено, що хімічне зв'язування купрум(II) гексафлуорсилікату з компонентами епоксіамінної композиції забезпечує суттєве утруднення займання купрумвмісних епоксіамінних композицій, що проявляється в багатократному зростанні тривалості досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та зниженні максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрати маси при горінні. Опірність модифікованих епоксіамінних композицій до займання визначається міцністю утворених зв'язків.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №6. – С. 57-63.

2. Кіреєв О.О. Вогнезахисті властивості силікатних гелеутворюючих систем / О.О. Кіреєв // Науковий вісник будівництва. – 2006. – Вип. 37. – С. 188-192.

3. Киреев А.А. Подбор гелеобразующих систем для получения вспучивающихся огнезащитных покрытий / А.А. Киреев, А.А. Чернуха // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 24. – С. 54-60.

4. Афанасенко К.А. К вопросу о карбонизации и потере массы сетчатых полиэпоксидов при линейном нагреве / К.А. Афанасенко, П.А. Билым, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 33. – С. 13-16.

5. Афанасенко К.А. Снижение показателей пожарной опасности полимерных композиционных материалов путем применения связующих, склонных к карбонизации / К.А. Афанасенко, П.А. Билым, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 34. – С. 12-17.

6. Пат. 35427 Україна, МПК С 08 L 63/02. Вогнестійка полімерна композиція / Лебедев Є.В., Федорченко Є.І., Іщенко С.С., Денисенко В.Д. – № 99105570, Заявл. 12.10.1999; Опубл. 15.03.2001.

7. Пат. 18951 Україна, МПК С 08 L 63/02. Вогнестійка композиція / Лебедев Є.В., Шандрук М.І., Зінченко О.В., Єжова В.Д. – № u200607088, Заявл. 26.06.2006; Опубл. 15.11.2006.

8. Н. Lavrenyuk, V. Kochubei, O. Mykhalichko, B. Mykhalichko A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulphate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites // Fire Safety Journal. – 2016. – Vol.80. – P. 30-37.

9. Лавренюк О.І. Застосування купрум(II) карбонату як спосіб зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій / О.І. Лавре-

нюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов // Science Rise. – 2016. – №5/2(22) – С. 25-29.

10. Пат. 109187 UA, МПК С 08 L 63/00, С 08 К 3/10, С 09 К 21/00. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю // Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. – № а201311816; Заявл. 07.10.2013; Опубл. 27.07.2015. Бюл. №14. – 2 с.

*Отримано редколегією 03.03.2017*

В.-П.О. Пархоменко, Е.И. Лавренюк, Б.М. Мыхаличко

**Определение группы горючести эпоксиаминных композиций, модифицированных солями меди(II)**

В работе приведены результаты экспериментальных исследований влияния гексафторсилката меди (II), используемого в качестве реакционноспособного антипирена, на горючесть эпоксиаминных композиций. Приведена сравнительная характеристика показателей группы горючести эпоксиаминной композиции, не содержащей антипирена, и композиций, модифицированных солями меди (II). Установлено, что все исследуемые образцы композиций относятся к группе материалов, характеризующихся средней воспламеняемостью. Применение солей меди (II) не приводит к изменению группы горючести, но положительно влияет на показатели пожароопасности эпоксиаминных композиций. Установлено, что среди рассмотренных антипиренов наиболее эффективным является гексафторсилкат меди (II).

**Ключевые слова:** эпоксиаминная композиция, соли меди (II), гексафторсилкат меди (II), группа горючести.

V.-P. Parhomenko, H. Lavrenyuk, B. Mykhalichko

**The combustibility group determination of the epoxy-amine composites modified by the cupric salts**

Based on the experimental investigation results, the reactive fire retardant –  $\text{CuSiF}_6$  influence onto the epoxy-amine composites combustibility has been studied. The comparative rating of the combustibility group indices of the epoxy-amine composite without the fire retardant and composites modified by the cupric salts has been performed. It is ascertained that all investigated epoxy-amine composites samples are attributed to the group of the materials being characterized by the moderate inflammability. Though the using the cupric salts do not result in changing the combustibility group but it positively influences the fire risk indices of the obtained epoxy-amine composites. It has been revealed that among examined reactive fire retardants the copper(II) hexafluorsilicate ( $\text{CuSiF}_6$ ) is the most effective substance.

**Keywords:** epoxy-amine composite; cupric salts; copper(II) hexafluorsilicate; combustibility group.