

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Пархоменко Володимир-Петро Олегович

УДК 614.841:678

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПІДВИЩЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ МОДИФІКОВАНИХ
КУПРУМ(II) ГЕКСАФЛУОРСИЛКАТОМ**

Спеціальність – 21.06.02 “Пожежна безпека”

Галузь знань – 261 “Пожежна безпека”

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



В.-П. О. Пархоменко

Науковий керівник **Лавренюк Олена Іванівна,**

кандидат технічних наук, доцент

Львів – 2018

АНОТАЦІЯ

Пархоменко В.-П.О. Підвищення пожежної безпеки матеріалів на основі епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.02 “Пожежна безпека”. – Львівський державний університет безпеки життєдіяльності ДСНС України, Львів, 2018.

Зміст анотації.

Дисертація присвячена вирішенню актуального наукового завдання – підвищення пожежної безпеки матеріалів на основі епоксіамінних композицій шляхом їх модифікування купрум(II) гексафлуорсилікатом.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукову новизну роботи та практичне значення отриманих результатів. Описано структуру та короткий зміст дисертації. Наведено відомості щодо апробації та опублікування основних результатів досліджень.

У першому розділі на підставі проведеного огляду літературних джерел зазначено основні переваги та недоліки матеріалів на основі епоксидних смол. Висвітлено взаємозв'язок між структурою та пожежною небезпекою епоксидних композицій. Окреслено перспективи керованої зміни хімічної будови і структури епоксиполімерів з метою оптимізації їх властивостей та, зокрема, параметрів пожежної небезпеки.

Проаналізовано фізико-хімічні закономірності та механізми зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій за участі антипіренів. Обґрунтовано переваги хімічної модифікації епоксиполімерів та застосування антипіренів реакційноздатного типу. Розкрито нові можливості зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій за допомогою металовмісних сполук. Особлива увага приділена комплексним сполукам металів – як новому, досі не вивченому та не впровадженому класу антипіренів.

На основі наведених даних зроблено висновки та сформульовано основні задачі досліджень.

У другому розділі обґрунтовано вибір матеріалів для досліджень, наведено їх основні характеристики. Для отримання нового антипірену-затвердника в роботі використовували традиційний затвердник епоксидних смол – поліетиленполіамін (*пера*) та неорганічну сіль – купрум(II) гексафлуорсилікат. Як зв'язуюче епоксіамінних композицій застосовували епоксидіановий олігомер марки ЕД-20.

Для встановлення точної просторової будови антипірену-затвердника, виявлення взаємозв'язку між його структурними характеристиками та фізико-хімічними властивостями і, зокрема, здатністю до горіння використовували рентгено-структурний аналіз. Можливість хімічної взаємодії між компонентами антипірену-затвердника та епоксіамінних композицій вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Числове моделювання електронної й атомної структури систем здійснювали за допомогою квантово-хімічного аналізу.

Стійкість до термоокисної деструкції досліджуваних речовин оцінювали використовуючи диференційно-термічний (ДТ), термогравіметричний (ТГ) та диференційно-термогравіметричний (ДТГ) аналізи.

Параметри пожежної небезпеки оцінювали за тепловмістом речовин і їх теплотворною спроможністю та визначали за стандартними методиками: групу горючості – методом керамічної труби, швидкість поширення полум'я – з використанням пальника Бунзена, температуру займання та самозаймання – на приладі ОТП, а коефіцієнт димоутворення – в камері згорання.

У третьому розділі описано результати синтезу антипірену-затвердника епоксіамінних композицій, вивчення його будови та властивостей.

В результаті прямої взаємодії безводного купрум(II) гексафлуорсилікату та *пера* отримували кристалічний комплекс, який надалі використовували в якості антипірену-затвердника епоксіамінних композицій. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії виявлено, що отриманий полікристалічний зразок виявився хелатним комплексом $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$.

Проведені квантово-хімічні та термохімічні обчислення процесу комплексоутворення засвідчило, що внаслідок формування в системі $\text{H}_2\text{N}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n\text{H} - \text{CuSiF}_6$ хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ змінюється енергетичний стан хімічно зв'язаного етилендіаміну і діетилентриаміну стосовно їх вільних молекул. Окрім того, результати дериватографічних досліджень та помірні температури займання і самозаймання для *пера* і комплексної сполуки чітко показали, що процес зв'язування негорючої неорганічної солі з горючою органічною речовиною в міцний комплекс забезпечує пониження горючості нітрогенумісного вуглеводню.

Все це є важливою ланкою на шляху до реалізації складного механізму антипіренового впливу солей *d*-металів на горіння епоксіамінних композицій, а опірність модифікованих полімерних композицій до займання багато в чому визначається міцністю зв'язування солі купруму(II) з аміним затвердником. Тому сполуки купруму, і зокрема купрум(II) гексафлуорсилікат, з успіхом можна використовувати як антипіренову добавку, спроможну ефективно знижувати пожежну небезпеку синтетичних полімерів на основі епоксіамінних композицій.

В четвертому розділі відображено результати розробки важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом, та дослідження параметрів пожежної небезпеки.

Можливість інкорпорування синтезованого антипірену-затвердника в епоксидну композицію вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Згідно з отриманими результатами, в процесі структурування модифікованої епоксіамінної композиції відбувається зв'язування купрум(II) гексафлуорсилікату з *пера* в хелатний комплекс завдяки утворенню міцних координаційних зв'язків.

Термохімічний аналіз реакцій горіння епоксіамінних композицій показав, що процеси комплексоутворення в системі ЕД-пера-CuSiF_6 , які супроводжуються вивільненням енергії завдяки появі додаткових координаційних зв'язків Cu(II)-N , призводять до зниження теплотворної спроможності модифікованої епоксіамінної композиції стосовно вихідної

майже у півтора раза. Очевидно, що саме координаційні зв'язки є відповідальними за пониження горючості металкоординованих епоксіамінних полімерів.

Було встановлено, що зразок модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції вирізняється вищою термостійкістю порівняно з вихідною композицією. Температура завершення процесу згоряння композиції при введенні антипірена суттєво знижується, що свідчить про самозгасаючий характер процесу горіння модифікованої композиції.

Кероване модифікування епоксіамінних композицій купрум(II) гексафлуорсилікатом призводить до стрімкого зниження показників групи горючості, підвищення температур займання та самозаймання та переводить їх з групи горючих матеріалів середньої займистості в групу важкогорючих. Результати вивчення закономірностей поширення полум'я по поверхні зразків епоксиолімерних матеріалів засвідчили, що композиції з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 44 та 66 мас. ч. не поширюють полум'я і належать до найвищої категорії стійкості до горіння ПВ-0.

Введення антипірену в епоксіамінну композицію призводить до зниження коефіцієнта димоутворення в режимі горіння та тління та забезпечує переведення модифікованих композицій із групи матеріалів з високою димоутворювальною здатністю в групу матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю.

В п'ятому розділі за результатами експериментальних досліджень обґрунтовано оптимальний склад епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою та розглянуто перспективи їх використання для протипожежного захисту деревини.

Зокрема, переваги та доцільність використання купрум(II) гексафлуорсилікату в якості антипірену епоксидних клейових композицій при виготовленні деревостружкових плит було експериментально підтверджено на

підставі дериватографічних досліджень, визначення групи горючості та швидкості поширення полум'я.

Зокрема, деревостружковий зразок з вмістом антипірену порівняно із зразком без антипірену вирізняється вищою термічною стійкістю, вищою тривалістю досягнення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння та нижчою втратою маси при горінні, що дає змогу віднести його до важкогорючих матеріалів. За результатами досліджень тривалості горіння і тління деревостружкові зразки, отримані з використанням епоксидних клейових композицій з антипіреном можна віднести до категорії стійкості матеріалу до горіння ПВ-0.

Підтверджено високу ефективність використання важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом в якості вогнезахисних покриттів дерев'яних конструкцій. На відміну від покриття на основі епоксіамінної композиції без антипірена, яке взагалі не забезпечує вогнезахисту деревини, покриття на основі модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції належить до I групи вогнезахисної ефективності, що гарантує отримання важкогорючої деревини.

Розроблена принципова технологічна схема одержання модифікованих епоксіамінних композицій. Обґрунтовані технологічні параметри переробки та розроблено технологічні рекомендації щодо створення епоксиолімерних матеріалів з підвищеною пожежною безпекою.

Ключові слова: пожежна безпека, епоксіамінні композиції, антипірен-затвердник, купрум(II) гексафлуорсилікат, важкогорюча самозгасаюча композиція.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові статті у фахових вітчизняних виданнях

1. Пархоменко В.-П.О. Визначення групи горючості епоксіамінних композицій, модифікованих солями купруму(II) / В.-П.О. Пархоменко,

О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Проблемы пожарной безопасности. – 2017. – Вып. 41. – С. 124-128.

2. *Пархоменко В.-П.О.* Роль антипірена-затвердника у формуванні самозгасаючих епоксіамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека. – 2017. – №1 (3). – С. 84-89.

3. *Пархоменко В.-П.О.* Вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксіамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, В.В. Кочубей, Б.М. Михалічко, О.І. Лавренюк, Ю.П. Павловський // Пожежна безпека. – 2017. – №30. – С. 132-136.

4. *Пархоменко В.-П.О.* Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2017. – №15. – С. 94-100.

Наукові статті у фахових іноземних виданнях

5. *Пархоменко В.-П.О.* Трудногорючие эпоксиаминные композиции: принципы формирования и регулирования показателей пожарной опасности / В.-П.О. Пархоменко, Е.И. Лавренюк, Б.М. Мыхаличко // Вестник Кокшетауского технического института КЧС МВД Республики Казахстан. – 2018. – № 1 (29). – С. 56-61.

Статті у виданнях, які входять до наукометричних баз даних Scopus і Web of Science

6. Лавренюк О.І. Квантово-хімічне моделювання поведінки хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ – антипірену-затвердника епоксидних смол в умовах горіння / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, В.-П.О. Пархоменко // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 3 (118). – С. 31-36.

Апробація матеріалів дисертації

7. *Пархоменко В.-П.О.* Вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на горючість епоксіамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк // Проблеми та

перспективи розвитку системи безпеки життєдіяльності: Зб. наук. праць XII Міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених, курсантів та студентів: Ч. 1. – Львів: ЛДУ БЖД, 2017. – С. 60.

8. *Пархоменко В.-П.О.* Особенности формирования самозатухающих эпоксиаминных композиций с использованием нового антипирена-отвердителя / В.-П.О. Пархоменко, Е.И. Лавренюк // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы: сб. материалов XI междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых: курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов). – Минск: УГЗ, 2017. – С. 76.

9. *Пархоменко В.-П.О.* Виняткова роль комплексоутворення в системі сіл купруму(II) – амінний затвердник – епоксидна смола у зниженні горючості епоксиамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Збірник наукових праць: XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2017. – С. Н 1.

10. *Parhomenko V.-P.* Technological peculiarities of the obtaining the epoxyamine composites with suppressed combustibility / V.-P. Parhomenko, H. Lavrenyuk, B. Mykhalichko // Fifth Caucasian International Symposium on Polymers and Advanced Materials. – Tbilisi, 2017. – P. 94.

11. *Пархоменко В.-П.О.* Металокомплекси – як перспективні антипірени епоксиолімерів / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку: Матеріали 19 Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Київ: ІДУЦЗ, 2017. – С. 330-331.

12. *Пархоменко В.-П.О.* Висока опірність до термоокисної деструкції як передумова зниження горючості металумісних епоксиолімерів / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. – Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2017. – С. 6.

13. *Пархоменко В.-П.О.* Фізико-хімічні передумови зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій, модифікованих хелатними купрокомплексами / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції. – Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2017. – С. 231-232.

14. *Пархоменко В.-П.О.* Новий підхід у створенні важкогорючих матеріалів на основі епоксіамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Пожежна безпека: проблеми та перспективи: збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Харків: НУЦЗУ, 2018. – С. 195-196.

SUMMARY

Parhomenko V.-P.O. Fire safety enhancement of materials based on epoxy-amine composites modified by copper(II) hexafluoridosilicate – The manuscript.

Thesis for a candidate degree in Engineering by specialty 21.06.02 – Fire Safety. – Lviv State University of Life Safety, Lviv, 2018.

Annotation content.

The work is devoted to the solution of the actual scientific and technical problems to improve fire safety of materials based on epoxy-amine composites by means of copper(II) hexafluoridosilicate modifying.

In the introductions the relevance of the work was substantiated, the purpose and objectives of the research were formulated, the scientific novelty of the work and the practical significance of the results were reflected. The structure and short contents of the work were described. Information on testing and publication of the main results was given.

In the first chapter the review of literary sources was performed. The main advantages and disadvantages of materials based on epoxy resins were indicated. The relationship between structure and fire hazard of epoxy compositions was

highlighted. The prospects of controlled change in the chemical structure of epoxy polymers in order to optimize their properties and, in particular, fire hazard parameters, were outlined.

The physical and chemical regularities and mechanisms of reducing the fire hazard of epoxy compositions with the participation of antipyrenes were analysed. The advantages of chemical modification of epoxy polymers using the antipyrenes of reactive type were substantiated. New possibilities for reducing the fire hazard of epoxy compositions using metal-containing compounds were disclosed. Particular attention to complex metal compounds was paid. These compounds were regarded as a new, yet unstudied antipyrene class.

According to the data of the analysis, conclusions were drawn and the main research objectives were formulated.

In the second chapter, the materials for research were chosen, their main characteristics were given. In order to obtain a new antipyrene (hardener), the traditional solvent of epoxy resins – polyethylene polyamine (*pepa*) and inorganic salt - cuprum (II) hexafluoridosilicate were used. Epoxidian oligomer of the mark ED-20 was used as a binding composition.

According to results of X-ray structural analysis the exact spatial structure of the antipyrene-hardener was established, the relationship between its structural characteristics and physicochemical properties (in particular, the combustibility) was studied. The possibility of chemical interaction between the components of the antipyrene-hardener and epoxyamine compositions was studied using IR spectroscopy. Numerical simulation of the electronic and atomic structure of the systems was carried out using quantum-chemical analysis.

Resistance to thermal oxidative degradation of the studied compositions was evaluated using differential-thermal (DT), thermogravimetric (TG) and differential-thermogravimetric (DTG) analysis.

Fire hazard of the compositions was assessed due to their enthalpy and the calorific value. Fire characteristics were determined according to following standard methods and equipment: the method of ceramic pipe (for the group of flammability),

the Bunsen burner (for fire propagation rate), the OTP device (for the ignition and self-ignition temperature), and the flame chamber (for the smoke-developed index).

In the third chapter the results of the antipyrene-hardener synthesis were described and the study of its structure and properties was established.

As a result of direct interaction of anhydrous cuprum (II) hexafluoridosilicate and *pepa*, a crystalline complex was obtained, which was later used as an antipyrene-hardener for epoxyamine compositions. The results of X-ray structural analysis and IR spectroscopy showed that the polycrystalline sample obtained was a chelate complex $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$.

The quantum-chemical and thermochemical calculations of the complex formation process showed that due to the formation of the chelate complex $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ in the system of $\text{H}_2\text{N}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n\text{H}-\text{CuSiF}_6$, the energy state of the chemically bonded ethylenediamine and diethylenetriamine is changed in relation to their free molecules. In addition, the results of derivatization studies and the ignition and self-ignition temperature measurements for the *pepa* and the complex compound clearly showed that the process of binding non-flammable inorganic salt with combustible organic composition into a strong complex provides a reduction in the combustibility of nitrogen-containing hydrocarbons.

These results are an important link on the way to the implementation of a complex mechanism of antipyretic effect of salts of d-metals on combustion of epoxyamine compositions. The resistance of modified polymeric compositions to ignition is largely determined by the binding strength of cuprum (II) salt and amine hardener. Therefore, cuprum compounds, in particular cuprum (II) hexafluoridosilicate, can be successfully used as antipyretic additives for reducing the fire hazard of synthetic polymers based on epoxyamine compositions.

In the fourth chapter, the results of the development of low-combustible self-extinguishing epoxyamine compositions modified by cuprum (II) hexafluoridosilicate were presented. Fire characteristics of the compositions were studied.

Possibility of incorporation of the synthesized antipyrène into the epoxyamine composition was studied using IR spectroscopy. The obtained results showed that the modifying of epoxyamine composition leads to the binding of cuprum (II) hexafluoridosilicate with *pepa*. The chelate complex with strong coordination bonds was formed.

Thermochemical analysis of the epoxyamine composition combustion reactions showed that the complexation processes in the ED-*pepa*-CuSiF₆ system decrease the calorific value of the modified composition in one-and-a-half times in comparison with the original composition. Such processes are accompanied by energy release due to the appearance of additional coordination co-formulations Cu(II)-N. Obviously, the coordination bonds are responsible for reducing the combustibility of metal-coordinated epoxyamine polymers.

The results of experiments showed that the epoxyamine composition modified by the cuprum (II) hexafluoridosilicate had a higher thermal stability than the initial composition. The complete combustion temperature of the composition was significantly reduced after the introduction of the antipyrène. Thus, the combustion process of the modified composition had the self-quenching nature.

The controlled modification of epoxyamine compositions using cuprum (II) hexafluoridosilicate resulted in the rapid decreasing of the combustibility, increasing in the ignition and self-ignition temperature and transferring of the compositions from the group of combustible materials with medium flammability to a group of low-combustible materials. Studying of fire propagation also showed that compositions containing cuprum (II) hexafluoridosilicate (44 and 66 weight part respectively) don't spread the flame.

The introduction of antipyrène in the epoxyamine composition reduces the the smoke-developed index in the combustion and decay mode and provides the transfer of modified compositions from a group of materials with high smoke-forming ability to a group of materials with moderate smoke-forming ability.

In the fifth chapter, according to the results of experimental studies, the optimal chemical constitution of epoxyamine compositions with increased fire safety

was substantiated and the prospects of their use for fire protection of wood are considered.

In particular, the advantages and expediency of using cuprum (II) hexafluoridosilicate as the antipyrene for epoxy adhesive compositions in the manufacture of resin-bonded boards (RBB) were experimentally confirmed.

Particularly, the wood-particle sample with the content of the antipyrene was characterized by a higher thermal stability, a higher time of reaching the maximum temperature of gaseous combustion products and a lower mass loss during combustion in comparison with the sample without antipyrene. That fact made it possible to attribute it to low-combustible materials. According to the experimental investigations of combustion and decay time, the wood-particle samples obtained using epoxy adhesive compositions with antipyrenes can be attributed to the category PV-0.

The high efficiency of using self-quenching epoxyamine compositions modified with cuprum (II) hexafluoridosilicate as fire protection coatings of wooden structures was confirmed. In contrast to the coatings on the basis of the epoxyamine compositions without antipyrenes that do not provide any fire protection, the coating on the basis of epoxyamine composition modified with cuprum (II) hexafluoridosilicate provides obtaining of low-combustible wood.

The basic technological scheme of obtaining modified epoxyamine compositions was developed. The technological parameters of processing were substantiated and technological recommendations for the manufacturing of epoxy polymer materials with increased fire safety were formulated.

Key words: fire safety, epoxyamine compositions, antipyrene-hardener, cuprum (II) hexafluoridosilicate, low-combustible self-quenching composition.

LIST OF PUBLISHED WORKS

Scientific articles in professional domestic academic journals

1. Parhomenko V.-P. O. Vyznachennya hrupy horyuchosti epoksiaminnykh kompozytsiy, modyfikovanykh solyamy kuprumu(II) / V.-P. O. Parhomenko,

O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Problemy pozharnoy bezopasnosti. – 2017. – Vyp. 41. – S. 124-128 [in Ukrainian].

2. Parhomenko V.-P. O. Rol' antypirena-zatverdnyka u formuvanni samozhasayuchykh epoksiaminnykh kompozytsiy / V.-P. O. Parhomenko, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Naukovyy visnyk: Tsyvil'nyy zakhyst ta pozhezhna bezpeka. – 2017. – №1 (3). – S. 84-89 [in Ukrainian].

3. Parhomenko V.-P. O. Vplyv kuprum (II) heksafluorsylikatu na termookysnu stiykist' samozhasayuchykh epoksiaminnykh kompozytsiy / V.-P. O. Parhomenko, V. V. Kochubey, B. M. Mykhalichko, O. I. Lavrenyuk, Yu. P. Pavlovs'kyi // Pozhezhna bezpeka. – 2017. – №30. – S. 132-136 [in Ukrainian].

4. Parhomenko V.-P. O. Perspektyvy zastosuvannya sylitsiyumisnykh antypireniv dlya znyzhennya horyuchosti epoksydnykh kompozytsiy / V.-P. O. Parhomenko, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Visnyk L'vivs'koho derzhavnogo universytetu bezpeky zhyttyediyal'nosti. – 2017. – №15. – S. 94-100 [in Ukrainian].

Scientific articles in professional foreign academic journals

5. Parhomenko V.-P. O. Trudnogoryuchiye epoksiaminnyye kompozitsii: printsipy formirovaniya i regulirovaniya pokazatelye požharoopasnosti / V.-P. O. Parhomenko, Ye. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Vestnik Kokshetauskogo tekhnicheskogo instituta KCHS MVD Respubliki Kazakhstan. – 2018. – № 1 (29). – S. 56-61 [in Russian].

Articles in the academic journals included in the scientific databases Scopus and Web of Science

6. Lavrenyuk O. I. Kvantovo-khimichne modelyuvannya povedinky khelatnoho kompleksu $[\text{Su}(\text{N}_2\text{NS}_2\text{N}_4\text{NN}_2)(\text{N}_2\text{NS}_2\text{N}_4\text{NHS}_2\text{N}_4\text{NN}_2)]\text{SiF}_6$ – antypirenu-zatverdnyka epoksydnykh smol v umovakh horinnya / O. I. Lavrenyuk,

B. M. Mykhalichko, V.-P. O. Parhomenko // *Voprosy khymyy y khymycheskoy tekhnolohyy*. – 2018. – № 3 (118). – S. 31-36 [in Ukrainian].

Approval of the materials

7. Parhomenko V.-P. O. Vplyv kuprum (II) heksafluorsylikatu na horyuchist' epoksiaminnykh kompozytsiy / V.-P. O. Parhomenko, O.I. Lavrenyuk // *Problemy ta perspektyvy rozvytku systemy bezpeky zhyttyediyal'nosti: Zb. nauk. prats' KHII Mizhnar. nauk.-prakt. konf. molodykh vchenykh, kursantiv ta studentiv: CH. 1.* – L'viv: LDU BZHD, 2017. – S. 60 [in Ukrainian].

8. Parhomenko V.-P. O. Osobennosty formyrovannya samozatukhayushchykh époksyamynnykh kompozytsyy s yspol'zovanyem novoho antypyrena-otverdytelya / V.-P. O. Parhomenko, E. Y. Lavrenyuk // *Obespechenye bezopasnosti zhyznedeyatel'nosti: problemy y perspektyvy: sb. materialov XI mezhdunar. nauch.-prakt. konf. molodykh uchenykh: kursantov (studentov), slushateley mahystratury y ad"yunktov (aspyrantov).* – Mynsk: UHZ, 2017. – S. 76 [in Russian].

9. Parhomenko V.-P. O. Vynyatkova rol' kompleksoutvorenniya v systemi sil' kuprumu(II) – aminnyy zatverdnyk – epoksydna smola u znyzhenni horyuchosti epoksiaminnykh kompozytsiy / V.-P. O. Parhomenko, O.I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // *Zbirnyk naukovykh prats': XVI naukova konferentsiya "L'vivs'ki khimichni chytannya – 2017"*. – L'viv: Vydavnychyy tsentr LNU im. Ivana Franka, 2017. – S. N 1 [in Ukrainian].

10. Parhomenko V.-P. Technological peculiarities of the obtaining the epoxyamine composites with suppressed combustibility / V.-P. Parhomenko, H. Lavrenyuk, B. Mykhalichko // *Fifth Caucasian International Symposium on Polymers and Advanced Materials.* – Tbilisi, 2017. – P. 94 [in English].

11. Parhomenko V.-P. O. Metalokompleksy – yak perspektyvni antypireny epoksyolimeriv / V.-P. O. Parhomenko, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // *Suchasnyy stan tsyvil'noho zakhystu Ukrayiny ta perspektyvy rozvytku: Materialy 19 Vseukrayins'koyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi.* – Kyyiv: IDUTSZ, 2017. – S. 330-331 [in Ukrainian].

12. Parhomenko V.-P. O. Vysoka opirnist' do termookysnoyi destrukttsiyi yak peredumova znyzhennya horyuchosti metalumisnykh epoksypolimeriv / V.-P. O. Parhomenko, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Nadzvychayni sytuatsiyi: bezpeka ta zakhyst: Materialy VII Vseukrayins'koyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi z mizhnarodnoyu uchastyu. – Cherkasy: CHIPB im. Heroyiv Chornobylya NUTSZ Ukrayiny, 2017. – S. 6 [in Ukrainian].

13. Parhomenko V.-P. O. Fyzyko-khimichni peredumovy znyzhennya pozhezhnoyi nebezpeky epoksiaminnykh kompozytsiy, modyfikovanykh khelatnyimi kuprokompleksami / V.-P. O. Parhomenko, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Teoriya i praktyka hasinnya pozhezh ta likvidatsiyi nadzvychaynykh sytuatsiy: Materialy VIII Mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi. – Cherkasy: CHIPB im. Heroyiv Chornobylya, 2017. – S. 231-232 [in Ukrainian].

14. Parhomenko V.-P. O. Novyy pidkhid u stvorenni vazhkohoryuchykh materialiv na osnovi epoksiaminnykh kompozytsiy / V.-P. O. Parhomenko, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Pozhezhna bezpeka: problemy ta perspektyvy: zbirnyk tez dopovidey Vseukrayins'koyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi. – Kharkiv: NUTSZU, 2018. – S. 195-196 [in Ukrainian].

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	26
1.1. Вплив полімерної структури на параметри пожежної небезпеки епоксидних композицій.....	26
1.2. Фізико-хімічні аспекти зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій за участі антипіренів.....	35
1.3. Роль металовмісних сполук у формуванні епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою.....	47
1.4. Висновки.....	55
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	57
2.1. Матеріали досліджень.....	57
2.2. Рентгеноструктурний аналіз.....	59
2.3. Методика ІЧ-спектроскопічних досліджень.....	61
2.4. Квантово-хімічний аналіз.....	62
2.5. Методика термохімічних обчислень.....	63
2.6. Методика дериватографічних досліджень.....	65
2.7. Методика визначення групи горючості.....	65
2.8. Методика визначення температур займання та самозаймання.....	66
2.9. Методика визначення швидкості поширення полум'я, стійкості до горіння при дії полум'я газового пальника і категорії стійкості до горіння.....	68
2.10. Методика визначення коефіцієнта димоутворення.....	69
2.11. Методика визначення вогнезахисних властивостей.....	70
2.12. Статистична обробка результатів досліджень.....	71
2.13. Висновки та постановка завдання досліджень.....	72

РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ АНТИПІРЕНА-ЗАТВЕРДНИКА ЕПОКСІДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ТА ВИВЧЕННЯ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	74
3.1. Синтез антипірена-затвердника.....	74
3.2. Будова антипірена-затвердника.....	75
3.3. Математичне моделювання поведінки антипірена-затвердника епоксіамінних композицій в умовах горіння.....	81
3.4. Термічна поведінка антипірена-затвердника епоксіамінних композицій в умовах горіння.....	86
3.5. Висновки.....	91

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА САМОЗГАСАЮЧИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ КУПРУМ(II) ГЕКСАФЛУОРСИЛКАТОМ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ.....	93
4.1. Розробка самозгаючих епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилкатом.....	93
4.2. Будова епоксіамінних композицій.....	94
4.3. Оцінка горючості епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилкатом, за результатами термохімічних обчислень.....	97
4.4. Визначення впливу купрум(II) гексафлуорсилкату на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксіамінних композицій.....	101
4.5. Вплив купрум(II) гексафлуорсилкату на параметри пожежонебезпеки епоксіамінних композицій.....	106
4.6. Висновки.....	116

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ПРОТИПОЖЕЖНОГО ЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ.....	118
--	-----

5.1. Обґрунтування оптимального складу епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою.....	118
5.2. Оцінка параметрів пожежної небезпеки матеріалів на основі деревини з використанням модифікованих епоксіамінних композицій.....	120
5.3. Техніко-економічна ефективність розроблених епоксіамінних композицій.....	128
5.4. Технологічні рекомендації щодо отримання самозгасаючих епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою та матеріалів на їх основі.....	130
5.5. Проект технічних умов на самозгасаючу епоксіамінну композицію.....	137
5.6. Висновки.....	146
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	149
ДОДАТКИ.....	166

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

КІ – кисневий індекс, %;

t_3 – температура займання, °С;

t_{cz} – температура самозаймання, °С;

D_m – коефіцієнт димоутворення, м²/кг;

ТГ – термогравіметрія;

ДТГ – диференційна термогравіметрія;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

пера – поліетиленполіамін;

eda – етилендіамін;

deta – діетилентриамін;

[Cu(*eta*)(*deta*)]SiF₆ – антипірен-затвердник епоксидних смол

ВСТУП

Актуальність теми. В умовах стрімкого технологічного прогресу різко зростає попит на полімерні композиційні матеріали [1]. Заміна дорогих матеріалів зі сталі та кольорових металів, дерева, натуральних волокон і каучуку на синтетичні дає можливість не тільки зберегти дефіцитну сировину, але і в багатьох випадках зменшити витрати на виробництво та експлуатацію отриманих виробів. Однак широке застосування полімерних матеріалів в будівництві, виробництві транспортних засобів та в побуті призвело до того, що за останні роки різко збільшилася кількість пожеж, викликаних займанням виробів з полімерів. Такі пожежі супроводжуються значними економічними, екологічними та соціальними збитками [2].

Особливим класом полімерних матеріалів з надзвичайно широкими можливостями застосування в різних галузях промисловості та будівництва є композиційні матеріали на основі епоксидних смол [3]. В зв'язку з цим вимоги до горючості, схильності до займання, димоутворювальної здатності та токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів на основі епоксидних смол постійно зростають. Це спричинило зменшення попиту на світовому ринку тих епоксиполімерів, що містять у своєму складі традиційні антипірени. Тому проблема пошуку нових шляхів зниження схильності до займання та горючості епоксиполімерів, створення пожежебезпечних матеріалів на їх основі є вкрай важливою та потребує нагального вирішення.

Відтак назріла необхідність у створенні фундаментальних наукових основ керованого модифікування епоксидних композицій для зниження їх пожежної небезпеки, а також раціональної технології отримання пожежебезпечних матеріалів на їх основі, що запобігатиме виникненню та швидкому поширенню пожеж. Перспективним напрямком вирішення цього питання є модифікування епоксидних композицій з солями різних *d*-металів, зокрема, солями купруму. Висока схильність акцепторних атомів перехідних металів неорганічних солей до хімічного зв'язування з різними донорними гетероатомами органічних

речовин обумовлює можливість їх застосування в якості антипіренів реакційноздатного типу.

У зв'язку з цим актуальність дисертаційної роботи полягає у виявленні особливостей впливу модифікувальних добавок на процеси займання та горіння епоксидних композицій, що дасть змогу обрати найефективніші способи зниження їх пожежної небезпеки.

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 2012-2015 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 27 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 в підвищенні пожежної безпеки матеріалів на основі епоксіамінних композицій шляхом їх модифікування купрум(II) гексафлуорсилікатом.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка важкогорючих епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом, та визначення його впливу на пожежну небезпеку епоксиолімерних матеріалів.

Для реалізації мети передбачено виконання таких завдань:

- проаналізувати взаємозв'язок між структурою та показниками пожежної небезпеки епоксидних композицій;
- виявити особливості процесу зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій за участю антипіренів;

– розробити методику отримання антипірену-затвердника та вивчити його властивості;

– розробити методику інкорпорування антипірену-затвердника в епоксидну матрицю та дослідити показники пожежної небезпеки модифікованих епоксіамінних композицій;

– визначити сфери практичного застосування розроблених епоксіамінних композицій.

Об’єкт дослідження – самозгасаючі епоксіамінні композиції, модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом та показники їх пожежної небезпеки.

Предмет дослідження – вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій.

Методи досліджень. Основні наукові результати було отримано з використанням таких методів досліджень: рентгеноструктурного, диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів, методу ІЧ-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків. Температуру займання та самозаймання, горючість, коефіцієнт димоутворення, швидкість поширення полум’я визначено за стандартними методиками із застосуванням метрологічно атестованого обладнання та повірених засобів вимірювання. Результати експериментальних досліджень обробляли з використанням комп’ютерної техніки та прикладних програмних пакетів (CSD, HyperChem Pro 6, Diamond 2.1b, CorelDraw X4, Chem Sketch). Вірогідність отриманих результатів підтверджено статистичною обробкою з використанням комп’ютерного програмного забезпечення MathCAD.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в розкритті особливостей керованого модифікування епоксіамінних композицій купрум(II) гексафлуорсилікатом з метою підвищення їх пожежної безпеки, при цьому:

– вперше розроблено та отримано новий антипірен-затвердник епоксіамінних композицій на основі поліетиленполіаміну та купрум(II) гексафлуорсилікату у вигляді хелатного комплексу $[\text{Cu}(\eta)(\text{deta})]\text{SiF}_6$;

– встановлено, що ефективне хімічне зв'язування (комплексоутворення) між купрум(II) гексафлуорсилікатом та поліетиленполіаміном, амінім затвердником епоксидних смол, яке супроводжується утворенням міцних координаційних зв'язків, відіграє вирішальну роль у формуванні важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій;

– удосконалено технологію виготовлення матеріалів на основі епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою, яка полягає в інкорпоруванні антипірена-затвердника в епоксидну матрицю.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено принципово нові епоксіамінні композиції з підвищеною пожежною безпекою. Встановлено, що модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінні композиції порівняно з традиційними характеризуються підвищеними температурами займання та самозаймання, зниженим коефіцієнтом димоутворення, належать до важкогорючих, що не поширюють полум'я. Такі композиції на практиці можна використовувати в якості клею для виготовлення деревостружкових плит, в якості вогнезахисних покриттів для деревини, для монтажу підвісних стель вестибюлів, сходових кліток, ліфтових холів, а також в якості наливних підлог в промислових та адміністративних будівлях. Це забезпечить зниження пожежного навантаження та ймовірності виникнення пожеж.

Результати дисертаційних досліджень пройшли апробацію та впроваджені в роботу ТзОВ “Будівельна компанія “Гідростоп-Буд” та 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 в аналізі стану проблеми, науковому обґрунтуванні, формулюванні мети та основних напрямків дисертаційних досліджень, виборі об'єкта та методик досліджень, виконанні експериментальної частини. Інтерпретація отриманих результатів та основні

висновки зроблені автором самостійно, згідно з вказівками наукового керівника.

Апробація результатів роботи. Основні результати досліджень були представлені на XII Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених, курсантів та студентів “Проблеми та перспективи розвитку системи безпеки життєдіяльності” (Львів, 2017), XI Международной научно-практической конференции молодых ученых: курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов) “Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы” (Минск, 2017), XVI Науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2017” (Львів, 2017), Fifth Caucasian International Symposium on Polymers and Advanced Materials (Tbilisi, 2017), 19 Всеукраїнській науково-практичній конференції “Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку” (Київ, 2017), VII Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист” (Черкаси, 2017), VIII Міжнародній науково-практичній конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (Черкаси, 2017), Всеукраїнській науково-практичній конференції “Пожежна безпека: проблеми та перспективи” (Харків, 2018).

Публікації. Основний зміст роботи висвітлено у 14 друкованих працях, з яких 6 статей у фахових виданнях (з них 1 стаття у закордонному виданні та 1 стаття у виданні, яке входить до міжнародної наукометричної бази Scopus) та 8 тез 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, п’яти розділів, висновків, переліку використаних в роботі літературних джерел і додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 185 сторінках друкованого тексту, що містить: 25 рисунків, 35 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Вплив полімерної структури на параметри пожежної небезпеки епоксидних композицій

Проблема зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на даний час є вкрай актуальною. Вона викликана стрімким прогресом у створенні, промислового виробництва, широкому застосуванні полімерних матеріалів та виробів із них у різних галузях народного господарства.

До сучасних і надзвичайно поширених полімерних матеріалів належать композиційні матеріали на основі епоксидних смол. Структура використання епоксидних композицій у всіх провідних країнах приблизно однакова [4]. Основна частка їх застосовується в автомобільній промисловості, суднобудуванні, харчовій, хімічній та нафтохімічній промисловості, промислового і цивільного будівництва та ін. (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Галузі застосування епоксидних композицій

До переваг застосування епоксидних полімерних композицій, насамперед, належать високі конструкційні характеристики матеріалів на їх основі. Це не лише механічні показники, але й опір дифузійній проникності, деструкуючій дії зовнішніх агресивних середовищ [5]. Основними недоліками

епоксидних матеріалів, від яких часто залежить можливість їх впровадження, є порівняно низька термо- і світлостійкість та підвищена пожежна небезпека.

Пожежна небезпека матеріалів на основі епоксидних смол визначається наступними характеристиками. За температур 150–170°C розпочинається термодеструкція епоксиполімерів, а за температури 400°C вони займаються. Горіння протікає зі швидкістю 3,5-4,0 мм/хв., масова швидкість вигорання становить 7,8 г/м²·с. Температура поверхні при горінні полімеру сягає 500–530°C, а температура полум'я – 950-970°C. Кисневий індекс (КІ) епоксидних полімерів лежить в межах 20-35%. Горять вони з виділенням великої кількості диму [6].

Здебільшого епоксидні полімери використовують в затвердненому стані, тобто у вигляді сітчастої структури. Сітчаста структура утворюється при вмісті в молекулі олігомеру не менше двох епоксидних груп, як правило, кінцевих за участі затвердників. Поліфункційні затвердники, а, зокрема, аліфатичні та ароматичні аміни, ангідриди карбонових кислот, поліізоціанати, диціандіамід та його похідні, поліаміди та фенольні смоли, при затвердненні входять в склад сітки полімеру, впливаючи на всі його властивості, в тому числі й на пожежну небезпеку. Каталізатори затверднення – третинні аміни, основи Манніха, кислоти Льюїса, імідазоли викликають полімеризацію олігомерів за епоксидними групами з утворенням сітчастого гомополімеру [7, 8].

Безліч видів епоксидних олігомерів та затвердників дозволяють отримувати сітчасті полімери з різноманітною хімічною будовою. Будова молекулярної структури визначається природою лише вихідного олігомеру за умови каталітичного затверднення і утворення гомополімеру, або будовою молекул і епоксидної смоли і затвердника, коли останній входить в склад макромолекули гетерополімеру.

Тому хімічна модифікація, яка ґрунтується на зміні будови епоксидних смол, а частіше – виборі відповідного затвердника, є основним способом зміни властивостей епоксиполімерів. Вона є особливо ефективною з метою підвищення термо- та вогнестійкості [5].

Хоча асортимент епоксидних смол надзвичайно широкий [9-11], на даний час найчастіше використовують так звані діанові смоли, які отримують на основі дифенілолпропану та епіхлоргідрину. Інші типи епоксидних смол відрізняються функційністю та хімічною будовою, що забезпечує їм відповідні властивості.

Так, використання епоксидних олігомерів, що містять високоароматичні бісфеноли (наприклад, фенолфталеїн, 9,9-біс(4-гідроксифеніл)флуорен [12-14], 3,6-дигідроксипіро-[флуорен-9,9'-ксантан], 10,10-біс(4-гідроксифеніл)антрон, 9,9,10,10-тетракіс(гідроксифеніл)антрацен [15]) супроводжується суттєвим зростанням виходу вуглецевого залишку під час піролізу епоксиолімерів, що є запорукою зниження їх горючості. Поєднання таких олігомерів з традиційними діановими олігомерами призводить до збільшення кисневого індексу полімерів майже вдвічі.

Похідні новолаку (епоксидні смоли фенол-новолачного чи *o*-крезол-новолачного типу), які містять в основному ланцюгу ароматичні групи є більш стійкими до дії полум'я, аніж епоксидні смоли без ароматичних груп [16, 17]. Причому, з двох ароматичних груп введених в ланцюг біфеніленова група є ефективнішою, ніж феніленова. Епоксидні смоли, що містять ці похідні новолаку з ароматичними мостиковими групами, проявили відносно високу стійкість до піролізу при досить низькій щільності зшивання.

Високою вогнестійкістю характеризуються полімери на основі епоксидних смол, в структурі яких два бензольні кільця з'єднані безпосередньо один з одним або через ненасичений подвійний зв'язок [18].

Запатентована [19] ціла низка епоксидних олігомерів новолачного типу, що містять одну або декілька ароматичних груп бісфенільного похідного або похідного нафталіну в поєднанні з фенольними затвердниками, що може бути використана для ущільнення напівпровідників. Збільшення кількості ароматичних груп в молекулах надає смолам високої вогнестійкості та стійкості до дії вологи. Наприклад, смола, що містить антрацен, більш стійка до горіння, ніж смола, що містить нафталін. Проте смола, що має більшу кількість

ароматичних кілець, має занадто високу температуру розм'якшення та низьку текучість.

Підвищеними термо- та вогнестійкістю характеризуються епоксидні смоли, що містять імідні чи імідазольні групи. Прикладом є фосфоровмісний епоксидний полімер, який отримано шляхом затверднення дііміддиепоксиду трис(3-амінофеніл)фосфін оксидом, 4,4'-діамінодифеніловим ефіром, 4,4'-діамінодифенілсульфоном [20] та біс(3-амінофеніл)метил фосфін оксидом [21]. Як ефективні модифікатори, що надають традиційним епоксидним матеріалам ефекту негорючості, зарекомендували себе N-(*o*-амінофеніл)імід та карбоксибензімідазол [22].

Високопродуктивні епоксидні смоли отримано з трьох типів діамінів: N,N'-(4,4'-дифенілетер)-біс(4-амінофталіміду), 4,4'-біс(*n*-амінофеноксиди)бензальпентаеритріолу та 2,2'-біс[4-(*n*-амінобензоїл)феніл]пропану [23]. Зафіксоване за результатами термогравіметричного аналізу зниження втрати маси та підвищення виходу вуглецевого залишку свідчить, що введення імідних груп в структуру епоксидних смол сприяє зниженню їх горючості.

Співполімеризація епоксидних смол з іншими термореактивними смолами забезпечує їм, поряд з високою вогнестійкістю, поліпшені фізико-механічні властивості. Наприклад, внаслідок співполімеризації аліфатичної епоксидної смоли з резольною чи новолачною фенольними смолами отримано матеріали зі значно вищою вогнестійкістю, ніж матеріал отриманий на основі звичайної епоксидної смоли [24, 25].

На пожежну небезпеку епоксиполімерів суттєво впливає наявність в молекулах атомів галогенів, нітрогену та фосфору. Галогенвмісні епоксидні олігомери, як правило, отримують шляхом взаємодії епіхлоргідрину з галогенвмісними ди- та поліфенолами або з сумішшю хлорованих чи бромованих бісфенолів [26]. Їх можна отримати також шляхом бромовання продукту конденсації аніліну з епіхлоргідрином чи епоксидуванням продукту взаємодії епіхлоргідрину з галогенвмісними епоксидними сполуками.

Зокрема, в роботі [27] синтезовано 2,2',6,6'-тетрабром-3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-біфенол, що містить *m*-бромований фенольний фрагмент, який характеризується підвищеною термостійкістю. Епоксидні полімери, отримані на основі цього бромованого бісфенолу, на відміну від традиційних *o*-бромованих епоксидних смол, мають високу гідролітичну та термічну стабільність.

Відомі епоксидні полімери на основі гексахлорбензолу, затверднені 4,4-діамінодифенілметаном. При збільшенні концентрації хлору в таких полімерах від 13,1 до 25,3% кисневий індекс зростає від 24,9 до 28,6%.

Надзвичайно поширеними є епоксидні олігомери на основі тетрабромдифенілолпропану та епіхлоргідрину, N,N-дигліцидил-2,4,6-триброманіліну та 1,1-біс-(оксиметил)-3,4-дибромциклогексану. Збільшення вмісту бромованого бісфенолу від 16 до 32% в зв'язуючому на основі епокситрифенольної смоли та дигліцидилового ефіру 3,3',5,5'-тетрабромдифенілолпропану призводить до зростання кисневого індексу від 36,2 до 50%. Однак при цьому різко знижується термостійкість [26].

Фосфорвмісні епоксидні олігомери отримують конденсацією епіхлоргідрину з фосфорорганічними сполуками або епоксидуванням подвійних зв'язків ненасичених фосфорорганічних сполук. Ціла низка публікацій присвячена використанню 10-(2,5-дигідроксифеніл)-9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксиду (ДОФО) в якості фосфорвмісного епоксидного олігомеру [28].

На основі ДОФО та пентаеритритдифосфонатного дихлориду синтезовано полі(ДОФО-заміщений дигідроксифенілпентаеритритдифосфонат). Епоксидна композиція при вмісті отриманого олігомеру 10% належить до категорії V0 згідно UL-94 і має кисневий індекс 30,2%. Було виявлено що використання запропонованого епоксидного олігомеру суттєво знижує швидкість виділення тепла та загального тепловиділення системи. Передбачено, що саме завдяки вмісту фосфору в композиції вона має високу вогнестійкість [29].

В результаті реакції ДОФО і *n*-бензохінону синтезовано органофосфорну сполуку 10-(2,5-дигідроксифеніл)-9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид [30]. Фосфорвмісні епоксидні смоли з вмістом фосфору 1-2% отримували в результаті взаємодії дигліцидилового ефіру дифенілолпропану, згаданої органофосфорної сполуки та дифенілолпропану. Як затвердники використано фенольний меламін, ново лак та диціанодіамід. Синергічний ефект від поєднання фосфорвмісної епоксидної смоли та нітрогенвмісного затвердника призводить до значного зростання вогнестійкості термореактивних смол.

Фосфорвмісні епоксидні смоли з вмістом фосфору 1-3% були синтезовані реакцією ДОФО та дигліцидилового ефіру бісфенолу-А та затверднені 4,4'-діамінодифенілсульфоном чи фенольним новолаком [31, 32]. Для смоли, затвердненої 4,4'-діамінодифенілсульфоном КІ зріс з 22 до 28% при збільшенні вмісту фосфору з 0 до 1,6%. Для системи затвердненої фенольним новолаком КІ збільшився з 21 до 27%, коли вміст фосфору збільшився з 0 до 2,2%. Згідно UL-94 обидва полімери можна віднести до категорії V0.

Нову триазольну сполуку [33] отримано шляхом взаємодії ДОФО з іміном на основі терефталальдегіду і 3-аміно-1H-1,2,4-тріазолу. Одночасне поєднання триазольного кільця та групи ДОФО в молекулярній структурі тріазолу забезпечує йому високу вогнестійкість. Так, при вмісті фосфору всього 0,34 мас. % КІ реактопласту становить 34,8%, згідно UL-94 він належить до категорії V0. Передбачено, що підвищена вогнестійкість досягається завдяки бар'єрному ефекту збагаченого фосфором вуглецевого залишку.

Зростання КІ спостерігається при співполімеризації дигліцидилового ефіру бісфенолу А з біс-(3-гліцидилоксі)фенілфосфонін оксидом [34]. Така система характеризується підвищеним виходом вуглецевого залишку, а значення КІ становить 29-31%, тоді як КІ епоксиду, що не містить фосфору – 19-22%.

На пожежну небезпеку епоксидних композицій впливає також наявність атомів силіцію в структурі олігомеру. Зокрема, в роботі [35] синтезований новий силіційвмісний оксирановий тригліцидилсилановий оксид і відповідні

силіційвмісні епоксидні смоли. Встановлено, що силіційвмісна смола характеризується вищим значенням вуглецевого залишку, а також вищим значенням КІ, що становить 35%, аніж традиційні епоксидні смоли.

В іншому дослідженні [36] епоксидні смоли з різним вмістом силіцію отримували із силіційвмісних епоксидних олігомерів чи силіційвмісних форполімерів шляхом затверднення 4,4'-діамінодифенілметаном. Введення атомів силіцію сприяє зниженню температури початку розкладу композицій та підвищенню КІ.

Нові силіційвмісні епоксидні смоли отримані [37] шляхом взаємодії епоксидної смоли на основі бісфенолу А та *o*-крезолформальдегіду з дифенілсиландіолом та трифенілсиланолом. Зазначено, що термічна стабільність і вогнестійкість затверднених смол були кращими саме завдяки наявності в структурі смол атомів силіцію. А саме, при введенні силіцію значення КІ епоксидних смол було збільшено з 21 до 22,5% та з 21 до 27% для систем з силандіолом та силанолом відповідно.

Аналіз впливу хімічної природи і будови молекул затвердників на пожежонебезпечні характеристики епоксидних композицій свідчить, що затвердники каталітичної дії не вбудовуються в структуру епоксиполімерів, тому суттєво не впливають на їх пожежну безпеку [13]. Наприклад, кисневий індекс полімерів на основі дигліцидилових ефірів затверднених з використанням різних бороксинів (триметоксібороксину, триетоксібороксину, триізопропоксибороксину та трифеноксібороксину) майже не відрізняється.

Застосування в якості каталітично діючого затвердника 4-фосфонатметил-2,6-дибромфенілтриметилат ангідриду [38] супроводжується незначним зростанням кисневого індексу. В даному випадку суттєве збільшення кисневого індексу спостерігається лише при збільшенні тривалості затверднення, що пояснюють збільшенням щільності просторової сітки.

Зшиваючі затвердники епоксидних смол, а це, здебільшого, аміни, ангідриди карбонових кислот, фенольні смоли суттєво впливають на їх пожежну безпеку (табл. 1.1). В даному випадку поведінка епоксиполімерів в

умовах горіння залежить від співвідношення атомів кисню та карбону в макромолекулі полімеру. А саме, епоксидні смоли, які затверднені амінами схильні до утворення більшої кількості вуглецевого залишку, тому менш горючі, аніж аналогічні смоли затверднені ангідридами при однаковій щільності зшивання [39].

Таблиця 1.1

Вплив природи затвердників на горючість епоксиолімерів

Затвердник	КІ, %
Поліетиленполіамін	21,3
<i>m</i> -Фенілендіамін	24,3
Бензидин	34,7
Уротропін	33,2
Малеїновий ангідрид	27,4
Тримелітовий ангідрид	28,7
Хлорангідрид тримелітового ангідриду	29,5

Наявність ароматичних ядер в молекулах затвердників знижує горючість епоксиолімерів порівняно з епоксидними смолами затвердненими аліфатичними затвердниками. До зменшення виходу чадного газу та коефіцієнту димоутворення в режимі пролізу та горіння призводить зниження вмісту поліетиленполіаміну (*пера*) з 15 до 6 мас. ч. в епоксиолімері. Причому спостерігається симбатна зміна коефіцієнта димоутворення при збільшенні щільності зшивання.

Використання галогенвмісних затвердників супроводжується суттєвим зниженням горючості епоксиолімерів. Як галогенвмісні затвердники запропоновано використовувати аддукти аліфатичних амінів з дибромкрезилгліцидиловим ефіром, пентахлор- і пентабромфенолу бромованих бісфеноксіполук і хлорендикового ангідриду, 3,3-дихлор-4,4-діамінофенілметан, дихлор-*n*-амінобензиланілін, суміші трибромметафенілендіаміну з метафенілендіаміном чи 3,3-дихлор-4,4-діамінодифеніл-

бензиліденом. Доволі перспективними затвердниками виявилися хлорвмісні ангідриди, отримані внаслідок конденсації гексахлорциклопентадієну і 5,5-диалкокситетрахлорциклопентадієнів з ангідридами 4-циклогексан-1,2-дикарбонових кислот [26].

Фосфорвмісні затвердники, як правило, підвищують вихід коксового залишку при горінні. Така закономірність простежується, зокрема, при застосуванні в якості затвердника біс(*m*-амінофеніл)метилфосфіноксиду [40, 41]. Окрім того було виявлено, що біс(4-амінофенокси)-фенілфосфіноксид та біс(3-амінофеніл)фенілфосфіноксид сприяють високому виходу вуглецевого залишку [42]. При цьому КІ змінюється від 33 до 51%.

В інших дослідженнях [43, 44] для затверднення епоксидних смол запропоновано використовувати біс(3-гідроксифеніл)фенілфосфат. Підвищення вмісту фосфору в полімерній системі від 0 до 2,4% призводило до збільшення виходу вуглецевого залишку від 18 до 35%. Випробування UL-94 показали, що вогнестійкість епоксиолімерів збільшується при збільшенні вмісту фосфору. Для досягнення категорії V-0 в епоксидну смолу вводили 1,1-2,2% мас. фосфору.

Серед інших фосфорвмісних затвердників епоксидних смол [26, 45] можна виділити фосфорвмісні гліцидилові сполуки, амінофосфати, фосфінові кислоти, моно-, ди- і триалкілфосфін, ди-, три- та оксифенілові ефіри метилфосфонової і фосфорної кислот, аміноциклотрифосфазени тощо.

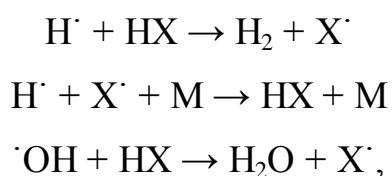
Застосування силіційвмісних затвердників також виявляє чималий вплив на горючість епоксиолімерів. Серія силіційвмісних епоксидних смол була отримана шляхом затверднення дициклопентадієнвмісного епоксидного олігомера силіконовмісними затвердниками [46]. Це дозволило підвищити КІ до значення 31-34%. Особливо ефективним виявилось поєднання силіцій- та фосфорвмісних затвердників [47]. В даному випадку КІ епоксиолімерів становить 41 %, що демонструє високий синергічний ефект атомів силіцію та фосфору у зниженні горючості.

Отож горючість епоксиполімерів тісно пов'язана з їх елементним складом, а саме з атомним співвідношенням кисню, водню, нітрогену, інших елементів та карбону. Окрім того, параметрами, які об'єктивно відображають особливості хімічної будови речовини по відношенню до реакції горіння, є такі термодинамічні характеристики речовини як ентальпія утворення та згоряння.

1.2. Фізико-хімічні аспекти зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій за участі антипіренів

Найпоширенішим способом зниження горючості полімерних матеріалів, в тому числі й матеріалів на основі епоксидних смол, є застосування антипіренів. Втім все більшою популярністю користуються реакційноздатні антипірени, тоді як обсяги застосування інертних антипіренів постійно знижуються. Це зумовлено беззаперечними перевагами антипіренів реакційноздатного типу. На відміну від антипіренів адитивного типу, які спроможні лише механічно суміщатися з полімером, реакційноздатні антипірени (завдяки наявності структурі функційних груп) вступають в різноманітні реакції на стадії синтезу полімерів. Суттєвими перевагами реакційноздатних антипіренів є збереження на належному рівні фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей полімерів.

Найбільшою групою речовин, які застосовуються для зниження горючості епоксидних полімерних матеріалів, є галогенвмісні антипірени. Вцілому ця група займає приблизно 25% від світового виробництва всіх антипіренів. Дія галогенвмісних антипіренів полягає у хімічному впливі на процеси, які протікають за радикально-ланцюговим механізмом:



де X – атом галогену;

M – нейтральна молекула.

Активні радикали $\cdot\text{OH}$ та $\text{H}\cdot$, які утворюються при горінні, інгібуються радикалами галогенів, що виділяються при піролізі антипірену і виводяться із зони горіння [48].

Не зважаючи на те, що галогенвмісні антипірени представлені широким класом як органічних, так і неорганічних сполук, механізм сповільнення горіння є однаковим. Однак існують деякі особливості дії та застосування галогенвмісних антипіренів, які пов'язані з їх будовою. Так, алифатичні галогенвмісні сполуки схильні до терморозкладу при невисоких температурах і, відповідно, більш ефективні при низьких температурах. Ароматичні ж галогенвмісні антипірени є більш стійкими, відтак їх можна застосовувати при більш високих температурах.

Ефективність галогенвмісних антипіренів зростає в ряді $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ [49]. Йодвмісні сполуки, які потенційно є найефективнішими, на практиці не застосовуються у зв'язку з невисокою термічною стійкістю. Найчастіше в якості антипіренів епоксидних смол застосовують хлор- та бромвмісні сполуки. Бромвмісні антипірени значно ефективніші, аніж хлорвмісні, оскільки продукти їх розкладу є менш леткими. Відомості про застосування фторвмісних сполук в якості антипіренів епоксидних смол в літературних даних практично відсутні.

В якості галогенвмісних антипіренів для отримання матеріалів на основі епоксидних смол застосовують гексахлорбензол, гексабромбензол, декабромдифенілоксид, тетрабромпараксилол, 2,4,6-триброманілін, 3,5,3',5'-тетрабром-4,4'-діамідифенілсульфон та ін. [50]. Вплив хімічної природи деяких галогенвмісних антипіренів на параметри пожежної небезпеки епоксидних композитів наведено в табл. 1.2.

На підставі проведених в роботі [50] досліджень встановлено, що ефективність галогенвмісних та, зокрема, бромвмісних антипіренів залежить, насамперед, від концентрації бромовмісту в молекулі антипірену. При цьому виявлена

лінійна залежність КІ епоксиполімерних матеріалів від концентрації бромів. Оптимальним вмістом адитивних бромвмісних антипіренів в епоксидних матеріалах є 8-10 % мас. при концентрації бромів 6-8 %.

Таблиця 1.2

Вплив природи антипіренів на параметри пожежної небезпеки епоксидних композиційних матеріалів

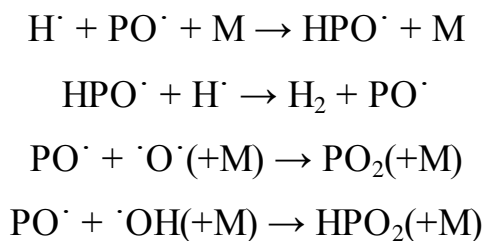
Антипірен	$t_3, ^\circ\text{C}$	КІ, %	$D_m, \text{м}^2/\text{кг},$ в режимі	
			піролізу	горіння
Гексахлорбензол	290	27,2	470	580
Гексабромбензол	280	28,8	440	100
Декабромдифенілоксид	270	28,2	460	900
Тетрабромпарахлорол	270	27,9	490	890
2,4,6-Триброманілін	300	28,4	480	820
N(2,4,6-трибромфеніл)малеїнімід	290	28,5	430	830
Пентабромфенол	280	28,4	460	360
3,5,3',5'-Тетрабром-4,4'- діамідифенілсульфон	295	28,1	470	810
2,4,6-Трибромфенол	290	28,7	550	820
Тетрабромдифенілпропан	290	27,2	–	–
Тетрабромфталевий ангідрид	260	28,1	490	900

Та разом з тим встановлено [51], що галогенвмісні антипірени суттєво підвищують димоутворювальну здатність і токсичність продуктів піролізу та горіння полімерних композиційних матеріалів. Окрім цього застосування галогенвмісних антипіренів призводить, як правило, до погіршення технологічних та фізико-технічних властивостей композиційних матеріалів на основі епоксидних смол.

Висока ефективність антипіренової дії притаманна фосфоровмісним сполукам. На відміну від галогенвмісних антипіренів, сполуки, що містять фосфор можуть діяти не лише в газовій, а й в твердій фазі. Вплив

фосформісних сполук на кінетику газофазних полум'яних реакцій може бути зреалізованим лише в тому випадку, якщо вони достатньо леткі. За температур, які досягаються на поверхні полімерного матеріалу при його горінні вони повинні бути спроможними перейти в газоподібний стан.

Передбачено, що сполуки фосфору діють в газовій фазі завдяки утворенню радикалів PO^\cdot . Інгибування полум'яних реакцій відбувається в результаті участі фосфоровмісних активних частинок в загибелі активних радикалів $^\cdot\text{OH}$ та H^\cdot з утворенням менш активних частинок:



Та все ж більшість сполук фосфору зазнають різноманітних перетворень в конденсованій фазі. В даному випадку їх дія полягає в тому, що при розкладі антипірену утворюються фосфорні кислоти, які при підвищених температурах перетворюються в полі фосфорні кислоти. Такі кислоти можуть утворювати поверхневий шар. Вони є каталізаторами дегідратації і дегідрополіконденсації полімерного субстрату, що сприяє утворенню карбонізованих структур.

Зниження виходу коксу при дії полум'я на полімер є важливою обставиною, яка впливає на всі стадії горіння полімеру. Вона полягає у зниженні виходу горючих продуктів в газову фазу, зменшенні потоку горючих газів до полум'я [52, 53]. Встановлено також, що сполуки фосфору сповільнюють чи подавляють тління обугленого при горінні шару полімерного матеріалу.

Серед ефективних неорганічних фосфоровмісних антипіренів епоксидних смол можна виділити червоний фосфор та фосфати амонію. Особливість використання червоного фосфору полягає в необхідності його стабілізування чи інкапсулювання для забезпечення довготривалої надійності. Суттєве

зниження горючості клейової композиції на основі епоксидної смоли відбувається при вмісті червоного фосфору 4% мас. [54]. Результати інших досліджень [55] передбачають введення всього 0,5% мас. червоного фосфору в клейову композицію для забезпечення рейтингу V0 згідно UL-94.

Фосфати амонію, а саме монофосфат амонію використовують, здебільшого, в поєднанні з різноманітними добавками, наприклад, з коінтеркальованим графітом [56, 57]. Саме завдяки сумісному застосуванню обох компонентів індекс потенційної небезпеки епоксиполімерного матеріалу вдається знизити в 4,5-5 разів за рахунок зниження показника токсичності продуктів горіння в 1,5 рази, коефіцієнта димоутворення при горінні з 552 м²/кг до 469 м²/кг, теплоти згоряння в 1,2 рази і підвищення величини КІ з 19% до 31%.

Одночасне використання в епоксидних композиціях моноамонійфосфату та олігоєфірциклокарбонату [58] у відповідних співвідношеннях підвищує вогнестійкість, руйнівне напруження при згинанні та ударну в'язкість. Запатентована полімерна [59] композиція для наливних підлог на основі епоксидної діанової смоли, що містить в якості антипіренів суміш моноамонійфосфату та залізоалюмінієвих оксидів. Композиція характеризується зниженою горючістю і високими діелектричними властивостями. КІ композиції лежить в межах 28-38%.

Асортимент органічних фосфоровмісних антипіренів епоксидних смол надзвичайно різноманітний. Зокрема, в роботі [60] методами термогравіметрії та КІ вивчено вплив трифенілфосфату та гідратованого оксиду алюмінію на вогнестійкість та термічну стійкість епоксидної смоли, затвердненої кислотним ангідридом. Результати показали високу ефективність використання запропонованої суміші в якості антипіренів епоксидної смоли. Однак таке поєднання компонентів практично не впливає на термічну стабільність затвердненої смоли.

В якості антипіренів для подвійної термореактивної системи, що складається з епоксидної смоли та ненасиченого полієфіру запропоновано

трифенілфосфіноксид або ароматичні фосфати (трифенілфосфат, ізопропілфенілдифенілфосфат, крезилдифенілфосфат тощо) або діетилетилфосфонат [61].

Введення в епоксидні композиції сповільнювачів горіння, що містять в своєму складі 9-15% фосфору, а саме фосполіолу, фостетролу і фосдіолу [62] призводить до підвищення їх термостійкості. При цьому ініціюється коксоутворення, збільшується вихід карбонізованого залишку після завершення основної стадії деструкції.

Спробу підвищення вогнестійкості епоксидних смол на основі дигліцидилового ефіру бісфенолу А затвердненого діамінодифенілсульфоном шляхом введення триметилфосфату, триетилфосфату, трибутилфосфату та трифенілфосфат зреалізовано в роботі [63]. Зокрема виявлено, що вогнестійкість та поведінка в умовах підвищеної температури фосфоровмісних епоксидних композицій залежить, насамперед, від природи фосфатних груп та їх концентрації в матеріалі. Найкращу вогнестійкість мають смоли, що містять антипірен з фенілфосфатними групами. Окрім того виявлено, що згоряння фосфоровмісних композицій супроводжується утворенням на їх поверхні вуглецевого залишку, що спучується.

Параметри вогнестійкості затвердненої епоксидної смоли були значно покращені шляхом використання резорцин біс(дифенілфосфату) [64]. Окрім того завдяки поєднанню запропонованого фосфату з фенолфталеїном вдалося отримати значно кращі результати щодо вогнестійкості. Втім такий ефект спостерігався за умови вбудовування фенолфталеїну в структуру фосфатної добавки, а не безпосередньо в полімерну структуру.

Доцільність застосування фосфоровмісних антипіренів олігомерного фосфату Fyroll PNX, дифенілоктилфосфату, діетилового ефіру N,N-біс-(2-гідроксіетил)амінометафосфорної кислоти, триізобутилового ефіру фосфорної кислоти, дихлоретилового ефіру вінілфосфонової кислоти в епоксидних смолах оцінена в роботах [65, 66]. При використанні дихлоретилового ефіру вінілфосфонової кислоти та триізобутилового ефіру фосфорної кислоти

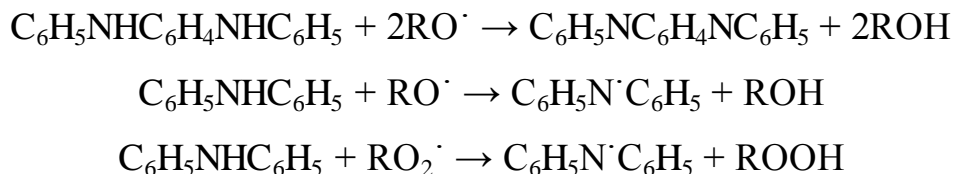
категорія стійкості до горіння змінюється з ПГ (полум'я поширюється по горизонтально закріпленому зразку) до ПВ-1 (полум'я поширюється лише по вертикально закріпленому зразку). Найбільш ефективним виявилось застосування діетилового ефіру N,N-біс-(2-гідроксіетил)амінометафосфорної кислоти.

Застосування диметилфосфонату [67] в епоксіамінних композиціях сприяє зменшенню в'язкості та підвищенню вогнестійкості. Як показали результати калориметричних досліджень теплотворна здатність композиції при використанні запропонованої добавки не змінювалася. Механізм деструкції при цьому також не змінювався, що свідчить про відсутність утворення нових хімічних зв'язків. Проте спостерігалось зниження теплоємності та швидкості деструкції фосфоровмісної композиції.

Досліджено використання трис(2,3-дихлорпропілфосфату) в якості антипірена епоксидних смол затверднених метилтетрагідрофталеvim ангідридом [68]. Проведено порівняльну оцінку ефективності впливу трис(2,3-дихлорпропілфосфату), трифенілфосфату та триметилфенілфосфату на КІ епоксидних смол. Не зважаючи на те, що трис(2,3-дихлорпропілфосфату) є фосфорорганічним антипіреном, що містить хлор, він виявився менш ефективним у порівнянні з іншими антипіренами, що містять лише фосфор. Показано, що трис(2,3-дихлорпропілфосфат) діє лише в конденсованій фазі, збільшуючи вихід вуглецевого залишку.

Нітрогенвмісні сполуки за обсягами використання в якості сповільнювачів горіння епоксидних смол поступаються галоген- та фосфоровмісним. Роль азоту як елемента, що забезпечує зниження горючості полімерних матеріалів достеменно не відома. В роботі [69] передбачено, що сполуки азоту проявляють вогнегасний ефект завдяки виділенню при термолізі і горінні полімерного композиційного матеріалу азоту та аміаку, які розбавляють газоподібні продукти горіння. Очевидно, що чим більше виділиться цих газів, тим більшу ефективність проявить антипірен.

Згідно думки авторів роботи [70], азотовмісні сполуки інгібують термоокиснення полімерів і радикали $RO\cdot$ і $RO_2\cdot$, які утворюються при термоокисненні чи горінні полімерів, взаємодіють з амінами за схемою:



Застосування нітрогенвмісних антипіренів супроводжується утворенням на поверхні полімерного матеріалу шару з термостабільних структур, що включають конденсовані гетероциклічні ядра зі спряженими $C=N$ -зв'язками.

Із різноманітних класів нітрогенвмісних сполук, які спроможні знижувати горючість полімерних матеріалів, найчастіше в епоксидних смолах застосовують амідні, а саме похідні карбаміду, та гетероцикли, насамперед меламін та його похідні.

Однак, зазвичай, азотовмісні сполуки застосовують у поєднанні з фосфоровмісними антипіренами. Передбачено, що нуклеофільні нітрогенвмісні групи, зокрема, аміно- та амідні групи сприяють розриву $P-O-C$ -зв'язків з утворенням кислот фосфору. Завдяки цьому зростає вплив фосфору на процеси в конденсованій фазі [69].

Наприклад, фосфор-нітрогенвмісний антипірен синтезовано реакцією нуклеофільного заміщення між 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксидом та ціанурхлоридом [71]. Вогнестійкість епоксидних смол суттєво покращується при застосуванні запропонованого антипірену. Зокрема, зразки таких композицій мають КІ 36,2% та рейтинг V1 згідно UL-94. Крім того, середня швидкість вивільнення тепла, пік швидкості вивільнення тепла, середня ефективна теплота згоряння та загальна кількість виділеного тепла зменшені на 32%, 48%, 23% і 31% відповідно у порівнянні з вихідною епоксидною смолою.

Одразу два нові антипірени синтезовані внаслідок реакцій між 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксидом та імінами, отриманими шляхом конденсації 3-метоксі-4-гідроксібензальдегіду з 4,4'-оксидіанліном та 4,4'-діамінодифенілсульфоном [72]. Згідно UL-94 рейтинг епоксидних композицій, що містять такі антипірени V0. Вони характеризуються високою термічною стійкістю та високим виходом вуглецевого залишку, який зафіксовано на рівні більше 20% за температури 800°C.

Порівняльна оцінка ефективності застосування в якості антипіренів епоксидних смол сполук на основі фосфонат-триазинів, триазину та фосфонатів проведена в роботах [73, 74]. Результати термогравіметричного аналізу засвідчили, що вихід вуглецевого залишку зростає лише в присутності фосфонатів, а не триазинів. Однак при поєднанні фосфонатів і триазинів виявлено суттєвий синергічний ефект. Для композиції, що містить лише триазини величина КІ становить 29,0%, рейтинг згідно UL-94 не встановлено, для композицій з вмістом лише фосфонатів КІ дорівнює 31,8%, рейтинг згідно UL-94 V1, тоді як одночасне застосування цих антипіренів призводить до зростання КІ до 32,4% та зміни рейтингу згідно UL-94 на V0. Окрім того передбачено, що основним фактором зниження горючості епоксидних смол при застосуванні фосфонат-триазинів є комбінована дія в газовій та конденсованій фазі.

Про результати застосування в якості антипірена епоксидних смол фосфор-нітрогенвмісної сполуки, отриманої на основі малеїміду, фосфенантрени та триазинтріюну, мова йде в роботі [75]. В присутності запропонованого антипірена знижується інтенсивність виділення тепла при згорянні композиції, КІ становить 35,8%, а рейтинг згідно UL-94 V0. Також виявлено зменшення піку швидкості виділення тепла, середньої швидкості виділення тепла та загальної кількості виділеного тепла на 59,4%, 28,2% та 27,4% відповідно.

Дослідженню впливу силіційумісних антипіренів на горючість епоксидних композиційних матеріалів присвячена незначна кількість робіт [76].

Антипірени, що містять силіцій, сприяють зниженню горючості матеріалів завдяки плавленню введених сповільнювачів горіння з подальшим їх руйнуванням та виділенням негорючих газів чи пари, що запобігає прогріванню матеріалу до високих температур [49]. Передбачено [77], що силіційумісні антипірени сприяють коксоутворенню в конденсованій фазі, а також зв'язують радикали у газовій фазі.

Термічна стійкість та вогнестійкість епоксидних компаундів підвищені шляхом введення дифенілсиландіолу та трифенілсиланолу [78]. Виявлено синергічний ефект антипіренової дії фосфору-силіцію та нітрогену-силіцію в епоксидних смолах затверднених фосфор- чи меламінвмісними затвердниками, що проявлявся в підвищенні значення КІ.

Епоксидні смоли з різним вмістом силіцію та фосфору отримували при використанні (2,5-дигідроксифеніл)дифенілфосфіноксиду, дигліцидилоксиметилфенілсилану та 1,4-біс(гліцидилоксидиметилсиліл)бензену як епоксидних олігомерів та діамінодифенілметану, біс(3-амінофеніл)-метилфосфіноксиду та біс(4-амінофенокси)диметилсилану як затвердників [79-81]. Введення атомів силіцію призводить до зниження швидкості втрати маси при нагріванні та збільшення виходу вуглецевого залишку. При цьому КІ зростає з 24% (для стандартної комерційної смоли) до 36% (для силіційумісних епоксидних смол). Однак синергічного ефекту в сповільненні горіння при одночасному поєднанні фосфору та силіцію не спостерігалось.

Органічні/неорганічні антипірени, що містять фосфор, нітроген та силіцій синтезовано в роботі [82]. В результаті вивчення впливу запропонованих сполук на вогнестійкість епоксидних композицій виявлено синергічний ефект антипіренової дії в системах 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид й вінілтриметоксісилан та 1,3,5-тригліцидилізоціанурат й 3-триетоксісилілпропіламін. Завдяки підбору відповідного співвідношення компонентів вдалося отримати епоксидні композиції, що характеризуються високим КІ й виходом вуглецевого залишку, а також низькою швидкістю поширення полум'я.

Запропонований спосіб підвищення термостійкості і зниження горючості епоксиполімерів завдяки застосуванню рідкого силіцій-фосфорвмісного антипірену [83], який отримано на основі 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксиду і триетоксівінілсилану. Згаданий антипірен не лише підвищує вогнестійкість композицій, а й механічні характеристики.

З метою регулювання горючості та експлуатаційних властивостей епоксиполімерів використовують різноманітні дисперсні силікати та алюмосилікати [84, 85]. За ефективністю підвищення КІ та зниження маси зразків епоксиполімерів при контакту з розпеченим стрижнем антипірени можна розташувати в такій послідовності: периклаз < кварцит < дінас < шамот < каолінит.

Ефекту зниження горючості епоксиполімерних матеріалів можна досягнути, застосовуючи борвмісні антипірени [77]. Вважають, що сполуки бору, подібно до сполук фосфору, підсилюють карбонізацію полімеру. Їх антипіренові дія проявляється також в можливості утворення на поверхні полімеру захисного шару, який діє як бар'єр для доступу кисню, і запобігає окисненню карбону. Антипірени цього класу спроможні зупинити реакцію тління карбонізованого залишку. Передбачено також перспективність застосування борвмісних антипіренів як дешевшої та менш токсичної альтернативи такому традиційному антипірену як стибій оксид.

В роботі [86] вивчено вплив цинку борату, боратної кислоти, бор оксиду на вогнестійкість та термічну стійкість епоксидної смоли, що містить червоний фосфор. Найефективнішим виявилось поєднання антипіренів фосфору та цинку борату й боратної кислоти в співвідношенні 9:1, а також фосфору та бор оксиду в співвідношенні 7:3. Найменша швидкість виділення тепла та найменша кількість виділеного тепла зафіксовані для композиції, що містила цинку борат.

Проаналізовано [87, 88] результати впливу борної кислоти на параметри пожежної небезпеки епоксидного полімеру. Застосування порошку борної кислоти не призводить до зміни групи горючості полімеру. Однак суттєво зросла тривалість досягнення максимальної температури наповненого зразка,

зменшилася максимальна температура газоподібних продуктів горіння та збільшилася температура займання. Ефективність борної кислоти як антипірена епоксиполімерних матеріалів є максимальною при вмісті 10 % мас.

В якості антипіренів епоксидних смол запропоновано шість різноманітних сполук бору: колеманіт, улесит, боратна кислота, бор оксид, борат меламіну та гуанідин нонаборат [89]. Згідно отриманих результатів найвище значення КІ 28,5%, має зразок композиції, що містить 40% боратної кислоти, в той час як композиції з вмістом 30% борату меламіну, 35% гуанідину нонаборату і 40% боратної кислоти мали найвищий рейтинг V0 згідно UL-94. Зразок з вмістом 40% бор оксиду характеризується найнижчими піком швидкості вивільнення тепла, середньої швидкості вивільнення тепла та загального тепловиділення.

Синергізм бор-фосфорвмісних антипіренів епоксидних смол вивчали [90] на прикладі поєднання цинку борату, бору фосфату та бору оксиду з фосфафенантrenom. Поєднання сполук бору та фосфору в епоксидних композиціях інгібує виділення тепла, збільшує вихід вуглецевого залишку та пригнічує димоутворення. Серед запропонованих сполук бору найвищої вогнестійкості згідно UL-94 та зниженого тепловиділення епоксидним композиціям надав бор оксид. Передбачено, що саме бор оксид спроможний взаємодіяти з полімерною матрицею, збільшуючи вихід вуглецевого залишку, що в кінцевому результаті відображається на зниженні горючості композиції.

З метою отримання нового борвмісного антипірену епоксидних смол синтезовано органічну похідну боронової кислоти, що містить триазинове кільце (2,4,6-трис(4-боронік-2-тіофен)-1,3,5-триазин [91]. За результатами термогравіметричного аналізу вихід вуглецевого залишку при розкладі антипірену становить 56,9%. КІ епоксидної композиції з вмістом антипірену 20% становить 31,2%, а рейтинг згідно UL-94 V0.

Використання твердої бор-фосфатної кислоти в епоксидних смолах [92] каталізує їх піроліз за нижчої температури, що призводить до зменшення виділення горючого газу та збільшення виходу вуглецевого залишку. Окрім

того зафіксовано зростання кисневого індексу та зміни рейтингу згідно UL-94 на V1. Виявлений на поверхні композиції шар, що спучується, призводить до значного зменшення піку швидкості вивільнення тепла, середньої швидкості вивільнення тепла та загального тепловиділення.

Ряд вогнестійких епоксидних смол, що одночасно містять атоми бору та силіцію, отримували шляхом введення в полімерну матрицю трис(2-гідроксипропіл)борату разом з октаамінофенілом [93]. Коли вміст бору та кремнію в затвердненій системі становив 1,5% і 0,5% відповідно КІ досягав значення 30,5%. Максимальна швидкість вивільнення тепла і загальне тепловиділення в результаті застосування антипіренів зменшене на 69% і 46% відповідно.

Отже, ефекту зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол можна досягнути завдяки застосуванню антипіренів різних класів і впливу на посилення певних процесів під час горіння.

1.3. Роль металовмісних сполук у формуванні епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою

Поряд з основними сповільнювачами горіння для підвищення вогнестійкості епоксиолімерних матеріалів застосовують різноманітні металовмісні сполуки. Здебільшого такі сполуки виступають в ролі інертних наповнювачів, тобто не впливають на склад і кількість продуктів піролізу полімеру в газовій фазі та величину коксового залишку в умовах горіння. Прикладом таких сполук є мінеральні наповнювачі, які стійкі до температури 1000°C, а саме порошки металів, їх оксиди та фториди, а також речовини, що розкладаються за температур нижчих за 400-500°C з поглинанням тепла, – гідроксиди, карбонати, гідрокарбонати металів тощо.

Розглянуті сповільнювачі горіння не інгібують радикальні газофазні реакції, тому можуть бути ефективними при заміні кисню на інший газоподібний окисник. Вони спроможні лише фізично впливати на тепловий баланс процесу горіння.

Механізм зниження горючості при застосуванні мінеральних наповнювачів зводиться лише до необхідності додаткових затрат тепла на нагрівання наповнювача до температури поверхні полімеру. Відтак такі сповільнювачі можуть бути ефективними лише при високих ступенях наповнення матеріалу, що доволі часто негативно впливає на експлуатаційні властивості.

Більш ефективними є сповільнювачі горіння, які здатні розкладатися за порівняно невисоких температур. На розклад сповільнювача горіння та випаровування продуктів затрачається тепло, а це, в свою чергу, зумовлює зниження температури конденсованої фази. Окрім того, негорючі леткі продукти розкладу, потрапляючи в полум'я, розбавляють горючу газову суміш до негорючих концентрацій, знижують температуру полум'я і, як наслідок, зменшують зворотній тепловий потік до поверхні горючого матеріалу.

Як правило, розклад неорганічних сполук металів відбувається з утворенням нелеткого залишку у вигляді оксидів металів. Властивості оксиду металу, а саме його міцність та пористість, впливають на можливість створення ним вогнезахисного шару на поверхні полімерного матеріалу. Завдяки щільному поверхневому захисному шару, створюється певний фізичний бар'єр, що запобігає дії полум'я на полімер, утруднює дифузію горючих летких продуктів розкладу полімеру в полум'я [53, 69].

Асортимент сповільнювачів горіння такого типу, придатних для зниження горючості епоксидних полімерів, дуже різноманітний. Згідно винаходу [94] вогнестійке зв'язуюче на основі епоксидної смоли, затвердненої ізометил-тетрагідрофталевим ангідридом, містить наночастинки металічної міді. Винахід дозволяє підвищити вогнестійкість композиційних матеріалів при збереженні механічних характеристик, фізико-механічних властивостей і технологічності.

Згідно результатів роботи [95], в якій досліджено вплив широкого спектру наповнювачів, на показники пожежонебезпечності епоксидних композиційних матеріалів, при вмісті наповнювача, який не розкладається, до

60% мас. практично не знижується схильність до займання, лінійна швидкість поширення полум'я (V_L) та горючість епоксиполімеру, але суттєво знижується його димоутворювальна здатність (табл. 1.3)

Таблиця 1.3

*Горючість та димоутворювальна здатність
наповнених епоксидних композицій*

Наповнювач	t_{cz} , °C	КІ, %	D_m , м ² /кг, в режимі		V_L , мм/хв., при ϕ_{O_2} в окиснику, %	
			піролізу	горіння	35	45
–	470	19,3	1470	800	0,41	0,74
CaO	480	21,2	520	350	0,25	0,46
CaCO ₃	495	20,5	790	390	0,23	0,51
MgO	490	20,6	720	400	0,25	0,45
Al ₂ O ₃	490	20,1	800	460	0,24	0,39
Ba(OH) ₂	480	22,1	650	370	0,10	0,29
CuO	480	19,8	590	480	0,25	0,40
Fe ₂ O ₃	500	22,9	760	500	0,25	0,49
Sb ₂ O ₃	510	20,6	630	470	0,13	0,61

Вплив наповнювачів, які розкладаються, на поведінку при горінні епоксиполімерів неоднозначний. В першу чергу, за даними роботи [96], це зумовлено різною стійкістю сповільнювачів горіння до дії підвищених температур. Мінімальну горючість мають композиції, наповнені алюміній гідроксидом (табл. 1.4).

Для отримання вогнестійких епоксидних композицій запропоновано використовувати продукти взаємодії магній гідроксиду з диметилфосфітом [97] та алюміній гідроксиду з ортофосфатною кислотою [98]. КІ епоксидних композицій, що містять різну кількість (10-110 мас. ч.) алюмофосфату коливається в межах 31-63%. Важливо, що при цьому фізико-механічні властивості полімерної композиції достатньо високі.

*Горючість та димоутворювальна здатність
наповнених епоксидних композицій*

Наповнювач	$t_3, ^\circ\text{C}$	$t_{c3}, ^\circ\text{C}$	КІ, %	$D_m, \text{ м}^2/\text{кг},$ в режимі		$V_L, \text{ мм/хв.},$ при φ_{O_2} в окиснику 35%
				піролізу	горіння	
Гетит	290	500	21,5	760	500	0,28
Ca(OH)_2	290	480	21,1	410	290	0,3
Mg(OH)_2	300	500	22,1	680	330	0,17
Al(OH)_3	310	515	22,3	780	360	–
$\text{Ni(OH)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	290	490	21,2	830	340	0,34

Запатентований [99] антипірен-наповнювач для зниження горючості епоксидних композицій, що може бути використаний для влаштування важкогорючих наливних покриттів, включає гідрогенітну фракцію залізної руди і добавку гідроксиду алюмінію та гідроксиду магнію. Епоксидні наливні покриття мають пониженої пожежну небезпеку в середовищах з підвищеним вмістом кисню і одночасно низьку димоутворювальну здатність. Завдяки сумісному застосуванню запропонованих компонентів у певному співвідношенні досягається значне зростання ефективності дії антипірена-наповнювача внаслідок синергічної дії компонентів. Не зважаючи на високий вміст антипірена-наповнювача (100-180 мас. ч.) в епоксидних композиціях, їх фізико-механічні властивості зберігаються на належному рівні.

Дослідження впливу оксидів перехідних металів, зокрема ZnO , V_2O_5 , CuO в якості димопригнічувальних добавок, на горючість епоксидних композиційних матеріалів свідчить, що вони не призводять до зміни температури займання полімерів [100]. Проте такі металовмісні добавки суттєво змінюють хід як термічної, так і термоокисної деструкції полімеру, підвищують температуру самозаймання, КІ та суттєво знижують коефіцієнт димоутворення. За ефективністю оксиди можна розташувати в такій послідовності: $\text{ZnO} < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{CuO}$ (табл.1.5).

*Вплив металовмісних добавок на показники пожежної небезпеки
епоксидних полімерних композицій*

Добавка	$t_3, ^\circ\text{C}$	$t_{c3}, ^\circ\text{C}$	$D_m, \text{м}^2/\text{кг},$ в режимі		КІ, %
			тління	горіння	
–	305	525	1300	580	31
ZnO	325	525	1370	710	23
CuO	305	545	1040	480	29
V ₂ O ₅	305	535	1310	600	28

Пригнічення димоутворення під час горіння епоксиполімерних матеріалів можна досягнути шляхом введення, окрім згаданих цинк та купрум оксиду, ще й оксидів феруму, кобальту, кадмію, мангану та титану [101]. Суттєвий вплив на зниження щільності диму проявляє манган оксид, але мало впливає на зменшення максимальної щільності. Натомість купрум оксид максимально знижує обидва показники. При вмісту купрум оксиду в композиції 2% максимальна щільність диму та показник щільності диму становлять 39,1% і 20,3% відповідно (табл. 1.6).

Зниження горючості епоксидних полімерів при введенні таких оксидів змінної валентності як MnO₂, Fe₂O₃ та CuO полягає у зменшенні виходу карбон оксиду в продуктах розкладу та димоутворювальної здатності в режимі піролізу. Підвищення термостійкості епоксиполімерів на 70°C та зниження інтенсивності екзоефектів окиснення досягають завдяки використанню сполук ванадію (ванадієва бронза, ванадат кобальта, ванадій хлорид, ванадій оксид). При цьому відбувається прискорення реакції дегідрування і дегідратації, що сприяє коксоутворенню, зменшенню виходу таких горючих продуктів піролізу як чадний газ, метан, формальдегід. Окрім того зростає щільність утвореного коксу [26].

В літературних даних наявні також відомості про можливість використання солей металів на основі органічних кислот для зниження

пожежної небезпеки епоксидних композицій. Зокрема, вивчено закономірності займання і горіння епоксидної смоли в присутності ацетатів хрому та нікелю [102]. Виявлено, що ацетат хрому інтенсифікує коксоутворення та зменшує швидкість газифікації полімеру. Активне утворення вуглецевого залишку призводить до кращої теплоізоляції полімеру, тому причиною зниження швидкості газифікації є зменшення температури матеріалу, що розкладається. В підсумку в полум'я потрапляє менше горючих газів, полум'я інгібується. Абсолютно протилежний результат отримано при застосуванні ацетату нікелю.

Таблиця 1.6

*Вплив оксидів перехідних металів на щільність диму
при горінні епоксидних композицій*

Добавка	Максимальна щільність диму, %	Показник щільності диму, %
–	100,00	87,15
CuO	79,68	53,09
Fe ₂ O ₃	90,56	61,59
ZnO	94,30	72,46
Co ₂ O ₃	90,06	69,88
CdO	99,10	68,15
MnO ₂	95,87	49,26
TiO ₂	87,79	66,58

Оцінено вплив подвійного гідроксиду кобальт-алюміній додеканоату, кобальт(II, III) оксиду, цинк ацетат дигідрату та кобальт ацетату на горючість епоксіамінних композицій [103]. Подвійний гідроксид та оксид металу виявилися неефективними вогнезахисними добавками, в той час застосування гідратованих солей призвело до не очікувано позитивного ефекту зниження горючості. Ефективність таких солей металів як цинк ацетат та кобальт ацетат пов'язують з утворенням в умовах пожежі шару з оксидів цих металів на

поверхні полімеру. Таке утворення запобігає виходу летких продуктів та знижує передачу тепла до полімеру, що розкладається.

Надзвичайно перспективним напрямком створення епоксидних полімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою є застосування для їх виробництва комплексних сполук металів. Запропоновані в літературі [104] мідноамічні, мідномоноетаноламінові та міднодіетаноламінові комплекси ціанурової й діалізіоціанурової кислот значно підвищують вогнестійкість епоксидних смол, охарактеризовану КІ. Виявлена закономірність, згідно якої при підвищенні вмісту металу в комплексі КІ зростає до максимального значення, після чого рівномірно знижується. Причому епоксидні композиції з комплексами діалізіоціанурової кислоти мають нижче значення КІ, а для досягнення максимального значення КІ необхідний більший вміст металу, ніж у випадку комплексів ціанурової кислоти.

Відомо [105] про застосування з метою зниження горючості епоксидних смол макромолекулярного інтумесцентного антипірена, отриманого з формальдегіду, меламіну, карбаміду, фосфатної кислоти, пентаеритріолу та цинк оксиду. При низькому вмісті цинку, всього 3%, композиція має високу вогнестійкість: рейтинг згідно UL-94 V0, КІ становить 27,5%, а вихід вуглецевого залишку – 20,5%. В присутності антипірена зафіксовано зниження максимальної щільності диму та показника щільності диму при горінні епокси полімеру. Згідно дериватографічних досліджень виявлено зменшення початкової температури розкладу композиції та збільшення кількості цинку та фосфору в залишку.

При модифікації епоксидних смол комплексами солей металів з триетилентретааміном (ТЕТА): $[\text{CeTEТА}](\text{OCOCH}_3)_3$, $[\text{CeTEТА}]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{CoTEТА}]\text{Cl}_2$, $[\text{MnTEТА}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}_2\text{TEТА}_3]\text{Cl}_4$, $[\text{Ni}_2\text{TEТА}_3](\text{SO}_4)_3$, $[\text{CrTEТА}](\text{OCOCH}_3)_3$ виявлено складну залежність КІ від вмісту металу [106]. На характер залежності впливає як метал, так і аніон. Значне збільшення КІ спостерігається лише при введенні комплексу $[\text{MnTEТА}]\text{Cl}_2$ за вмісту мангану 0,08-0,24%. Важливо, що в присутності вказаної сполуки не погіршуються

фізико-механічні показники, а теплостійкість за Віка знижується при збільшенні КІ.

В якості антипіренових добавок в епоксидні композиції на основі дигліцидилового ефіру дифенілолпропану, затвердненого *n,n'*-діамінодифенілметаном запропоновані комплекси солей металів змінної валентності з 3(5)-метилпіразолом (МП). Епоксидні композиції з вмістом комплексів 2,6-3,07 мас. ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого мають не лише підвищену вогнестійкість (табл. 1.7), але й високі теплостійкість за Віка, твердість по Брінелю та руйнівне напруження при згинанні. Наведені дані свідчать, що найвищим антипіреновим ефектом володіють композиції, що містять комплексно зв'язані солі кобальту та мангану, а найменшим – нікелю [107].

Таблиця 1.7

Характеристики епоксидних композицій

Антипіренова добавка		КІ, %	Теплостійкість за Віка, К
формула	мас. ч.		
–	–	23,5	392,15
Co[МП] ₄ SO ₄	3,07	31,59	418,15
Co[МП] ₄ Cl ₂	2,87	31,10	401,15
Mn[МП] ₄ Cl ₂	3,07	30,80	408,15
Ni[МП] ₄ Cl ₂	2,91	27,79	396,15
Zn[МП] ₄ Cl ₂	2,66	29,62	469,15

Триалкілфосфатні комплекси хлоридів металів і триетилтетрааміну використано в якості ініціаторів затверднення епоксидної композиції на основі епоксидіанової смоли, фосфатного модифікатора та амінного затвердника [108]. Вони підсилюють міцність полімеру та надають полімерам стійкості до горіння. А саме епоксидні композиції, модифіковані комплексами трис(галогеналкіл) фосфату з станум чи титан хлоридом не спроможні горіти після видалення джерела запалювання.

Особливої уваги з точки зору антипіренової дії заслуговують сполуки купруму, атоми металу яких виявляють високу електроноакцепторну здатність стосовно різних донорних гетероатомів (N, S, O тощо) горючих органічних речовин. За результатами проведених досліджень [109-111] доведено на практиці високу ефективність застосування комплексних сполук на основі деяких неорганічних солей купруму (купрум(II) сульфату та купрум(II) гідроксокарбонату) та амінів в якості антипіренів-затвердників епоксидних композицій. Для модифікованих композицій значення температури займання та температури самозаймання є вищими, а швидкість поширення полум'я й максимальна температура газоподібних продуктів згоряння, коефіцієнт димоутворення – нижчими стосовно композицій без додавання солі *d*-металу.

1.4. Висновки

На підставі проведеного огляду літературних джерел можна зробити висновок, що проблема підвищення пожежної безпеки полімерних матеріалів та, зокрема, матеріалів на основі епоксидних смол є вкрай актуальною. Роботи скеровані на підвищення пожежної безпеки епоксиолімерів ведуться давно. Вони розвиваються в декількох напрямках: застосування антипіренів реакційноздатного типу для синтезу смол, застосування антипіренів в якості затвердників, використання адитивних антипіренів. У підсумку асортимент антипіренів, придатних для зниження горючості розглянутих полімерів, дуже різноманітний. Однак недостатня сировинна база, висока вартість, токсичність, мутагенний, канцерогенний чи інші шкідливі впливи на організм людини більшості антипіренів доволі часто унеможливають їх використання.

Одними з найбільш ефективних сповільнювачів процесів горіння різноманітних полімерів, в тому числі й епоксиолімерів, є металумісні антипірени. Найчастіше на практиці з метою зниження пожежної небезпеки матеріалів на основі епоксидних смол пропонують використовувати неорганічні сполуки металів, а зокрема, оксиди, гідроксиди чи солі *s*- та *p*-елементів. Такі антипірени, здебільшого, є інертними щодо полімерної матриці.

Тому суміщення їх з полімером є серйозною проблемою в технології отримання і переробки епоксидних композиційних матеріалів у виробі. Окрім того, суттєве зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів досягається при високому вмісті антипіренів цього класу. А це доволі часто негативно відображається на фізико-механічних властивостях матеріалу.

Новим поколінням антипіренів, які позбавлені зазначених недоліків, є комплексні сполуки металів. Роботи в цьому напрямку в останні роки почали активно розвиватися. Вже перші отримані результати свідчать про високу ефективність цього класу антипіренів.

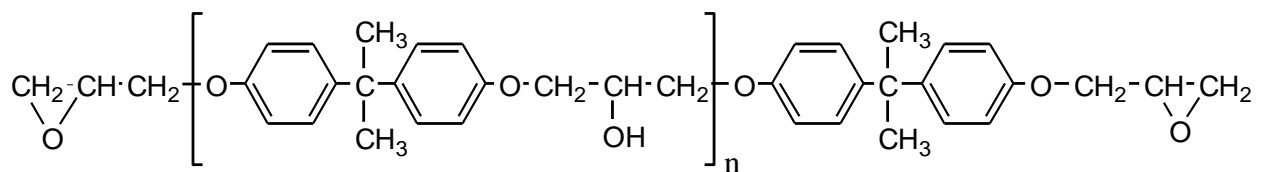
Зважаючи на це, важливим питанням, що потребує невідкладного вирішення, є пошук нових сполук цього класу, спроможних ефективно знижувати пожежну небезпеку композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. А основним лейтмотивом такого пошуку є виявлення закономірностей і механізму послідовного взаємозв'язку між модифікацією, структурою та властивостями полімеру, що є ключовим моментом у вирішенні практичного завдання – отримання матеріалів з підвищеною пожежною безпекою.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Матеріали досліджень

Оскільки більш як 70% світового виробництва епоксидних смол займають так звані, діанові, які отримують на основі дифенілолпропану та епіхлоргідрину [5], то в роботі в якості зв'язуючого використовували епоксидіанову смолу марки ЕД-20 (ДСТУ 2093-92) загальна формула якої:



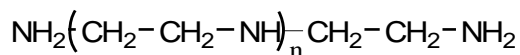
Основні фізико-хімічні властивості використаного олігомеру наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Основні характеристики епоксидіанового олігомеру ЕД-20

Найменування показника	Норма для марки згідно з ДСТУ 2093-92
Зовнішній вигляд	в'язка прозора рідина
Колір за залізно-кобальтовою шкалою, не більше	5
Масова частка епоксидних груп, %	20,0-22,1
Масова частка гідроксильних груп, %, не більше	1,8
Масова частка летких речовин, %, не більше	0,2
Динамічна в'язкість, Па·с, при (25±0,1)°C	12-20
Час гелеутворення з малеїновим ангідридом, год., не менше	4,0

В якості затвердника епоксидіанового олігомеру використовували поліетиленполіамін (*пера*) як один з найбільш широко застосовуваних затвердників на практиці в даний час.



Будучи малов'язкою рідиною, *пера* добре суміщається з епоксидною смолою та може застосовуватися при кімнатній чи пониженій температурах, в умовах підвищеної вологості. Основні характеристики *пера* (ТУ 2413-214-00203312-2002) наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Основні характеристики затвердника епоксидіанового олігомеру пера

Найменування показника	Значення показника
Зовнішній вигляд	рідина від світло-жовтого до темно-бурого кольору без механічних домішок
Масова частка загального азоту, %, не менше	30
Наявність хлор-іону	відсутній
Масова частка мінеральних домішок, %, не більше	0,2
Масова частка третинних аміногруп, %	5-9
Масова частка води, %, не більше	2
Затверднююча здатність, год., не більше	1,5

Висока схильність до комплексоутворення неорганічних солей перехідних металів, зокрема солей купруму, з нітрогенумісними вуглеводнями та широке застосування в якості каталізаторів в багатьох хіміко-технологічних процесах перетворення органічних речовин [112, 113] викликало інтерес щодо виявлення можливості хімічної взаємодії неорганічних солей купруму(II) з

амінними затвердниками епоксидних смол. Адже появу нових зв'язків в результаті хімічної взаємодії можна розглядати як один з механізмів антипіренової дії сполук купруму на горіння органічних амінів, які використовують як затвердники епоксидних смол [114, 115].

Як особливо привабливий з точки зору можливої антипіренової дії на епоксіамінні композиції було обрано купрум(II) гексафлуорсилікат. Властивості солі наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Основні характеристики $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Найменування показника	Значення показника
Зовнішній вигляд	кристалічний порошок блакитного кольору
Параметри елементарної комірки a (нм); α (°)	1,813; 90
b (нм), β (°)	1,813; 90
c (нм), γ (°)	0,9787; 90
Кількість формульних одиниць в комірці	12
Температура розкладу, °C	120-150
Температура поліморфного переходу, K	296

2.2. Рентгеноструктурний аналіз

Для встановлення точної просторової будови речовини використовували рентгеноструктурний аналіз [116]. За результатами цього аналізу можна виявити взаємозв'язок між структурними характеристиками речовини та її фізико-хімічними властивостями і, зокрема, здатністю до горіння.

Фотометодом вивчали досліджувані кристали [117] і отриманий масив обробляли за допомогою програм KARTA і LATTIC з пакету кристалографічних програм CSD [118].

Координати атомів в елементарній комірці [119] визначали, виходячи зі значень інтенсивностей дифрагованих від монокристала променів, виміряних

на автоматичному монокристальному дифрактометрі. Інтенсивність рефлексу пропорційно зв'язана із квадратом структурної амплітуди:

$$I_{hkl} = k_1 k_2 I_0 L P T E_k |F_{hkl}|^2,$$

де F_{hkl} – структурна амплітуда ($h k l$ – індекси рефлексів), $k_1 = e^4/(m_e^2 c^4)$ (e – заряд електрона, m_e – маса електрона), $k_2 = \lambda \Omega / V^2$ (Ω – об'єм кристала, V – об'єм елементарної комірки), I_0 – інтенсивність первинного променя, $L = 1/\sin 2\theta$ – фактор Лоренца (2θ – кут дифракції), $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ – фактор поляризації, T – чинник трансмісії, E_k – коефіцієнт екстинції.

Структурні амплітуди F_{hkl} [120] містять в собі інформацію про координати та теплові параметри атомів:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \tau_j \cdot \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

де f_j – фактор атомного розсіювання, τ_j – температурний фактор.

Розшифровку структури здійснювали за допомогою прямих методів, за програмами MULTAN, SHELXS, SIR [121, 122].

Атоми досліджуваної структури локалізували з синтезу Фур'є [123], в основі якого лежить уявлення про розподіл електронної густини атомів в кристалічній структурі:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha(hkl)],$$

де $|F_{hkl}|$ – абсолютне значення структурної амплітуди рефлексу; $\alpha(hkl)$ – фазове зміщення (або знак) структурної амплітуди рефлексу.

Критерієм правильності визначення структури є величина індексу розбіжності R [124, 125], який вираховується за формулою:

$$R = \frac{\sum |F_{\text{exp}}| - \sum |F_t|}{\sum |F_{\text{exp}}|} \cdot 100\%$$

де F_{exp} – експериментальні структурні амплітуди, F_t – вираховані структурні амплітуди.

Монокристал комплексу встановлювали на Xcalibur дифрактометр (Mo K_{α} -випромінювання, $\lambda = 0,71073$ Å, графітовий монохроматор), обладнаний Оксфордською кріосистемою і CCD детектором. Дифракційна картина була зібрана при 100 К. Інтегральний масив даних був скоректований на фактори Лоренса і поляризації [126]. Параметри елементарної комірки були уточнені методом найменших квадратів в діапазоні дифракційних кутів $6,20^{\circ} < 2\theta < 59,06^{\circ}$.

Структуру розв'язували прямими методами застосовуючи комп'ютерну програму SHELX [127]. Інші неводневі атоми та атоми гідрогену аміногруп були локалізовані різницею синтезом Фур'є і уточнені методом найменших квадратів в повноматричному анізотропному (для не водневих атомів) і ізотропному (атоми гідрогену) наближенні. Атоми гідрогену –CH₂– груп визначені геометрично і уточнені з групою атомів з відстанню C–H = 0,97 Å.

2.3. Методика ІЧ-спектроскопічних досліджень

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили з метою виявлення взаємодії між компонентами антипірена і композиції. Метод базується на вимірюванні оптичної густини характеристичних смуг поглинання функційних груп окремих речовин в інфрачервоній області спектру [128].

Інфрачервоні спектри вихідних речовин та продуктів їх взаємодії знімали на ІЧ-спектрофотометрі PerkinElmer Spectrum Two. Спектри записували в області пропускання $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$, використовуючи таблетки чи кювету з вікнами із KBr (для *pera*).

2.4. Квантово-хімічний аналіз

Числове моделювання електронної й атомної структури складних систем молекулярних, кристалічних та перехідних (нанокластерних) розмірів [129] здійснювали за допомогою квантово-хімічного аналізу [130].

Квантово-хімічні обчислення проводили у такій послідовності. На першому етапі будували структурні кластери та переводили їх в формат, який би можна було використовувати в програмі HyperChem. Для побудованих кластерів здійснювали квантово-хімічні обчислення енергетичних, геометричних і електронних параметрів.

Електронну структуру кластерних фрагментів обчислювали за програмою HyperChem [131], використовуючи напівемпіричні методи розв'язку хвильового рівняння Шредінгера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \sum_{i=1}^m \nabla_i^2 + U \right) \psi_i = E \psi_i,$$

де ∇_i^2 – оператор Лапласа, який дорівнює $\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2}$; ψ_i – хвильова функція i -го електрону; E – повна енергія системи; U – потенціальна енергія системи, що складається з n -ної кількості атомних остовів (A_{ij}) і m -ної кількості валентних електронів (E_{ij}) і знаходяться один стосовно одного на певній відстані r :

$$U = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{A_i A_j}} + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{e^2}{r_{E_i E_j}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e^2}{r_{A_{ij} E_{ij}}}.$$

Напівемпіричні методи дають змогу з високим ступенем вірогідності розв'язувати хвильове рівняння для розміщених в кластері певним чином атомів з використанням відповідних наближень та спрощень. Характерною особливістю напівемпіричних методів є те, що обчислення здійснюють тільки

для валентних електронів, нехтуються інтеграли певних взаємодій, використовуються стандартні (не оптимізовані) базисні функції електронних орбіталей і деякі параметри, взяті з експерименту. Експериментальні параметри усувають необхідність обчислень низки величин і коректують помилкові результати наближень. Варто пам'ятати, що напівемпіричні методи в програмі HyperChem можуть опрацьовувати не всі елементи таблиці Менделєєва, а тільки ті, параметри яких внесені у файли параметрів.

Напівемпіричний метод ZINDO/1, який адаптований для проведення обчислень молекул, що містять атоми перехідних елементів, використовували для побудованих нами нанокластерів. Цей метод є варіантом іншого напівемпіричного метода INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap – часткове нехтування диференційним перекриванням), в якому використовується наближення самоузгодженого поля (SCF). ZINDO/1 дає змогу обчислювати енергетику (розподіл за енергіями молекулярних орбіталей та сумарну енергію усіх зв'язків у нанокластері), що містять перехідні метали.

2.5. Методика термодімічних обчислень

Під час перебігу хімічної реакції, в тому числі й реакції горіння [132], відбувається розрив хімічних зв'язків між атомами в одних молекулах і утворення нових зв'язків в інших молекулах. Кількість атомів під час перебігу хімічних реакції не змінюється, відбувається лише їхнє перегрупування, яке пов'язане з певними енергетичними витратами або вивільненням енергії. Збереження елементного складу під час перебігу хімічного процесу можна виразити рівнянням:

$$\sum_{i=1}^{i_0} \nu_i A_i = \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j A'_j,$$

де A_i, A'_j – хімічні символи i -ї вихідної речовини та j -го продукту реакції; ν_i, ν'_j – стехіометричні коефіцієнти рівняння реакції.

Серед найважливіших величин, якими характеризують термодинамічні властивості реакційної системи, є ентальпія (H). Якщо в ізобарних умовах прореагує ν_i моль речовин A_i , і утвориться ν'_j моль продуктів реакції A'_j , то тепло (Q), що виділиться під час перебігу реакції (наприклад, при горінні) дорівнюватиме:

$$Q = - \int dH = -\Delta H ,$$

де ΔH – різниця повних ентальпій системи в початковому та кінцевому станах.

Так як під час перебігу хімічних процесів приплив тепла є повним термодинамічним диференціалом, то теплота реакції не залежить від шляху за яким відбувається процес. Зокрема, якщо здійснювати процес у кілька стадій, то теплота реакції дорівнюватиме сумі теплот, які виділяються на кожній стадії процесу (закон Гесса). Це використовують для обчислення теплових ефектів реакції. Нехай у вихідній суміші спочатку відбуваються реакції розкладання кожного компонента суміші на складові елементи, а потім ці елементи, зв'язуючись, утворюють продукти реакції. Тому можна ввести стандартну ентальпію утворення будь якої i -ї чи j -ї речовини (ΔH_i° чи ΔH_j°), яка відповідає тепловому ефекту реакції утворення одного моля i -ї (j -ї) речовини, виходячи з простих речовин в стандартних умовах ($P_c = 1$ атм, $t_c = 25^\circ\text{C}$). Звідси тепловий ефект реакції (ΔH°), який відбувається за стандартних умов дорівнюватиме:

$$\Delta H^\circ = \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j \Delta H_j^\circ - \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i \Delta H_i^\circ ,$$

Для обчислення стандартної ентальпії утворення речовини або теплових ефектів хімічних реакцій можна використати значення енергії розриву хімічних зв'язків в молекулах, для чого теж використовують закон Гесса:

$$\Delta H^\circ = \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i E_{A_i} - \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j E_{A'_j},$$

де E_{A_i} , $E_{A'_j}$ – енергії хімічних зв'язків в молекулах i -ї вихідної речовини та j -го продукту реакції.

Параметри пожежонебезпеки досліджуваних речовин оцінювали за їх тепловмістом (стандартними ентальпіями їх утворення у газоподібному стані) і теплотворною спроможністю [133], які, в свою чергу, обчислювали за відомим законом Гесса, виходячи зі значень енергій хімічних зв'язків відповідних речовин.

2.6. Методика дериватографічних досліджень

Термостійкість та термоокисну деструкцію вихідних компонентів та отриманих матеріалів, а також теплові ефекти, які супроводжують ці процеси, досліджували методом дериватографії [134]. Метод передбачає можливість одночасного визначення втрати маси (термогравіметрія ТГ) зразка, швидкості зміни маси (диференційна термогравіметрія ДТГ) та теплових ефектів (диференційно-термічний аналіз).

Термічний аналіз проводили на дериватографі Q–1500D (system: F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали зі швидкістю 5°C/хв. Наважка становила в середньому 100 мг. Еталонною речовиною був алюміній оксид.

2.7. Методика визначення групи горючості

Групу горючості матеріалів на основі епоксіамінних композицій визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89 (п. 4.3) за допомогою приладу ОТМ. Для випробувань готували зразки розміром 150×60×5 мм. Зразки поміщали в скло-тканинний мішечок. Перед випробуваннями зразки кондиціонували. Після кондиціонування зразки зважували і закріплювали в тримачі.

Вмикали прилад для реєстрації температури, запалювали газовий пальник і, коли температура в камері досягала 200°C, вводили зразок в камеру. Реєстрували максимальну температуру газоподібних продуктів горіння і тривалість її досягнення. Вимикали пальник. Зразок витримували в камері до повного остигання, виймали з камери і зважували.

Максимальний приріст температури (Δt_{max}) 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 (Δm) 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.

Групу горючості визначали за значеннями максимального приросту температури та втрати маси зразка: важкогорючі речовини – $t_{max} < 60^\circ\text{C}$, $\Delta m < 60\%$; горючі речовини – $t_{max} > 60^\circ\text{C}$, $\Delta m > 60\%$.

За тривалістю досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння визначали клас горючих речовин: важкозаймисті – $\tau > 4$ хв.; середньої займистості – $0,5 \text{ хв.} \leq \tau \leq 4 \text{ хв.}$; легкозаймисті – $\tau < 0,5 \text{ хв.}$

2.8. Методика визначення температур займання та самозаймання

Температуру займання та самозаймання визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89 (п. 4.7., п. 4.9) за допомогою приладу ОТП. Для досліджень готували 10 зразків циліндричної форми масою 3г. Перед випробуваннями зразки кондиціонували.

При визначенні температури займання нагрівали реакційну камеру 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. Підводили газовий пальник на відстані 10 мм від поверхні зразка. Спостерігали за поведінкою зразка в камері за допомогою дзеркала. За температуру випробування приймали покази термоелектричного перетворювача, що вимірював температуру зразка.

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.

При визначенні температури самозаймання робочу камеру нагрівали до температури 500°C. Після встановлення в камері стаціонарного температурного режиму зразок матеріалу поміщали у контейнер та вносили в реакційну камеру.

Якщо при заданій температурі спостерігалось самозаймання, то наступні випробування проводили при нижчій температурі. Якщо впродовж 20 хвилин чи до моменту повного припинення димовиділення самозаймання не відбувалося, дослід припиняли.

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) чи мінімальну температуру робочої камери, при якій зразок самозаймався і горів більше 5 с, а при температурі на 10°C менше спостерігається відмова (при визначенні температури самозаймання). За температуру займання чи самозаймання досліджуваного матеріалу приймали середнє арифметичне значення двох температур, які відрізнялися між собою не більше як на 10°C, при одній з яких спостерігали займання чи самозаймання 3 зразків, а при іншій – три відмови.

2.9. Методика визначення швидкості поширення полум'я, стійкості до горіння при дії полум'я газового пальника і категорії стійкості до горіння

Швидкість поширення полум'я по поверхні епоксиполімерних матеріалів в горизонтальному та вертикальному напрямку, а також стійкість матеріалів до горіння при дії полум'я газового пальника і категорію стійкості до горіння визначали згідно з ГОСТ 28157-89 за допомогою пальника Бунзена. Для проведення досліджень готували зразки розмірами 125×10×5 мм.

Перед випробуваннями зразки кондиціонували при температурі 25°C та відносній вологості 50%. На зразки, для яких визначали швидкість поширення полум'я в горизонтальному напрямку, наносили позначки перпендикулярно до осі зразка, на відстані 25 і кожних 100 мм від того кінця зразка, який піддавали дії полум'я. Зразок закріплювали в затискачі за кінець, найбільш віддалений від позначки 25 мм, і розташовували так, щоб поздовжня вісь зразка перебувала в горизонтальному положенні, а поперечна вісь – під кутом 45° до горизонталі. При визначенні швидкості поширення полум'я у вертикальному напрямку зразок закріплювали в затискачі так, щоб його поздовжня вісь розташовувалась вертикально.

Суть методу визначення швидкості поширення полум'я по горизонтально закріпленому зразку полягала в тому, що 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.

Якщо на ділянці між позначками швидкість горіння не перевищувала 40 мм/хв. і горіння припинялося до того, доки полум'я досягне позначки

100 мм, то матеріал відносять до категорії ПГ. Якщо ж швидкість горіння неможливо обчислити (зразок згасає після видалення полум'я пальника), то визначали швидкість поширення полум'я по вертикально закріпленому зразку.

Полум'я пальника підносили до центру вільного кінця вертикально закріпленого зразка на 10 с. Потім пальник забирали від зразка не менше як на 150 мм і реєстрували тривалість горіння зразка. Коли горіння зразка припинялося, полум'я підносили до зразка повторно. Через 10 с полум'я знову видаляли від зразка і реєстрували тривалість горіння і тління.

За результатами досліджень визначали категорію стійкості матеріалу до горіння згідно з табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Категорії стійкості до горіння вертикально закріплених зразків

Критерії оцінки	Категорії стійкості до горіння		
	ПВ-0	ПВ-1	ПВ-2
Сумарна тривалість горіння зразка, с	< 10	< 30	< 30
Сумарна тривалість горіння серії із п'яти зразків, с	< 50	< 250	< 250
Тривалість горіння і тління зразка після другого піднесення полум'я, с	< 30	< 60	< 60
Наявність зразків, які прогоріли до затискача	–	–	–
Наявність палаючих крапель, які запалювали вату	–	–	+

2.10. Методика визначення коефіцієнта димоутворення

Коефіцієнт димоутворення матеріалів на основі епоксіамінних композицій визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89 (п. 4.18.) в камері згоряння. 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. Для досліджень готували зразки розміром 40×40 мм. Підготовлені зразки перед випробуваннями витримували при температурі 20°C впродовж 48 год. та зважували.

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 газового 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 кінцевого світлопропускання, %.

За значенням коефіцієнта димоутворення матеріали відносили до відповідної групи:

- з малою димоутворювальною здатністю – $D_m \leq 50$ м²/кг;
- з помірною димоутворювальною здатністю – $50 < D_m \leq 500$ м²/кг;
- з високою димоутворювальною здатністю – $D_m > 500$ м²/кг.

2.11. Методика визначення вогнезахисних властивостей

Оцінку вогнезахисної ефективності засобів захисту деревини проводили згідно з ГОСТ 16363-98. Суть методу полягає у визначенні втрати маси деревини, обробленої досліджуваним покриттям при вогневому випробуванні в умовах, які сприяють акумуляції тепла.

Для досліджень використовували зразки сосни у вигляді прямокутного бруска розміром 150×60×30 мм. Перед нанесенням вогнезахисного засобу зразки доводили до постійної маси в термостаті при температурі (45±2)°С. Після нанесення покриття зразки витримували при кімнатній температурі впродовж доби.

Перед випробуванням зразки зважували. Випробування зразків проводили в керамічній трубі. Після вмикання пальника, при досягненні

температури $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$, зразки вносили в трубу і витримували в полум'ї пальника впродовж 2 хвилин. Після остигання зразки повторно зважували.

Втрату маси зразка P , %, визначали з точністю 0,1% за формулою:

$$P = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1},$$

де m_1 – маса зразка до випробування г; m_2 – маса зразка після випробування, г.

За результатами досліджень встановлювали групу вогнезахисної ефективності досліджуваного покриття:

- при втраті маси зразка не більше 9% встановлюють I групу вогнезахисної ефективності;
- при втраті маси більше 9%, але не більше 25%, встановлюють II групу вогнезахисної ефективності;
- при втраті маси більше 25% вважають, що даний засіб не забезпечує вогнезахисту деревини.

2.12. Статистична обробка результатів досліджень

Статистичну обробку результатів досліджень проводили за відповідною методикою [135] 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 Стюдента:

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

де t_{am} – коефіцієнт Стюдента, який визначали з таблиці [136] 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 та постановка завдання досліджень

Отже, ефективним способом підвищення пожежної безпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол є хімічна модифікація, яка полягає в керуванні зміні будови та структури полімеру. З широкого спектру хімічно активних речовин, що можуть бути використані в якості реакційноздатних антипіренів в епоксіамінних композиціях надзвичайно перспективними можуть виявитися неорганічні солі купруму, а саме купрум(II) гексафлуорсилікат.

Передбачено, що підвищення пожежної безпеки епоксіамінних композицій внаслідок їх модифікування купрум(II) гексафлуорсилікатом реалізується завдяки високій хімічній спорідненості акцепторних атомів купруму купрум(II) гексафлуорсилікату до донорних атомів нітрогену органічних амінів, а зокрема амінних затвердників епоксидних смол, що супроводжується утворенням додаткових хімічних зв'язків. Тому з метою вивчення впливу хімічного модифікування епоксіамінних композицій купрум(II) гексафлуорсилікатом на їх пожежну небезпеку необхідно:

1. Внаслідок хімічної взаємодії купрум(II) гексафлуорсилікату з амінним затвердником епоксидних смол *рера* отримати новий антипірен-затвердник.

2. Вивчити взаємозв'язок між будовою антипірена-затвердника та параметрами пожежної небезпеки.

3. Розробити методику інкорпорування антипірена-затвердника в епоксидну матрицю.

4. Дослідити показники пожежної небезпеки модифікованих епоксіамінних композицій.

5. Визначити сфери практичного застосування розроблених епоксіамінних композицій.

РОЗДІЛ 3

ОТРИМАННЯ АНТИПІРЕНА-ЗАТВЕРДНИКА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ТА ВИВЧЕННЯ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ

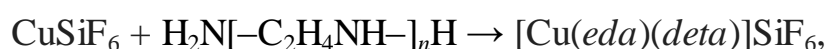
3.1. Синтез антипірена-затвердника

Антипірен-затвердник епоксидних композицій отримували в такій послідовності. На першому етапі синтезували купрум(II) гексафлуорсилікат безпосередньою взаємодією гексафлуорсилікатної кислоти та купрум(II) оксиду за реакцією:



Для цього 80 г (1 моль) купрум(II) оксиду змішували з 320 г 40% водного розчину гексафлуорсилікатної кислоти до отримання однорідного темно-синього розчину. Після цього розчин випарювали на пісочному ogrівачі до утворення темно-синіх гексагональних кристалів $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Безводну сіль (CuSiF_6) одержували висушуванням $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурі 110°C в термошафі до утворення білого порошку з ледь помітним блакитним відтінком.

В результаті прямої взаємодії безводного купрум(II) гексафлуорсилікату та *pера* отримували антипірен-затвердник у вигляді кристалічного комплексу. Полікристалічний CuSiF_6 (2,05 г, 0,01 моль) поміщали у фарфорову чашу і додавали 1,75 см³ (0,02 моль) *pера*. Реакційну суміш розтирали до появи гомогенної темно-синьої рідкої суспензії. Суспензія залишалась протягом декількох днів при кімнатній температурі до появи кристалічної фази комплексу:



де *eda* – етилендіамін ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$); *deta* – діетилентриамін ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$).

Вихід продукту по відношенню до CuSiF_6 становив 100%.

Утворені темно-сині кристали (рис. 3.1) амінокупрокомплексу в подальшому використовували в якості антипірена-затвердника епоксіамінних композицій. Якісні монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, отримували перекристалізацією з води [137].



Рис. 3.1. Зовнішній вигляд кристалів антипірена-затвердника

3.2. Будова антипірена-затвердника

Рентгенографічні характеристики та умови зйомки монокристалів амінокупрокомплексу приведені в табл. 3.1 [138]. Аналіз дифракційної картини, отриманої від полікристалічного зразка комплексу показав, що всі відбиття від атомних площин кристалічної решітки індексуються в таких параметрах елементарної комірки: $a = 8,9945(4)$, $b = 9,6067(3)$, $c = 15,7357(8)$ Å, $\alpha = 90,00$, $\beta = 91,460(4)$, $\gamma = 90,00^\circ$, просторова група симетрії $P 1 2_1/n 1$. Отже, отриманий полікристалічний зразок виявився хелатним комплексом $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, кристалічна структура якого зображена на рис. 3.2.

В комплексі поліамінові молекули *eda* та *deta* координують неорганічну сіль міді, формуючи хелатний комплекс, в якому всі аміногрупи органічних лігандів одночасно координуються до центрального атома. В структурі комплексу формується дискретний комплексний катіон стехіометричного складу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]^{2+}$, який разом з протоіоном SiF_6^{2-} є головним будівельним блоком елементарної комірки кристалу.

Довжини зв'язків і валентні кути комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ наведені в таблиці 3.2.

Кристалографічні параметри $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Емпірична формула	$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_5\text{F}_6\text{Si}_1\text{Cu}_1$
Мольна маса	368,91
Колір, габітус	Темно синій, пластинчастий
Розміри кристалу, мм	0,3×0,3×0,1
Кристалічна система	моноклінна
Просторова група	$P 1 2_1/n 1$
Z	4
a , Å	8,9945(4)
b , Å	9,6067(3)
c , Å	15,7357(8)
α , °	90,00
β , °	91,460(4)
γ , °	90,00
Температура, К	100(1)
Об'єм, Å ³	1359,2(1)
$D_{\text{обчислений}}$, Мг·М ⁻³	1,803

Як видно з табл. 3.2 іон Cu^{2+} пентакоординується атомами нітрогену (2 атоми N від бідентантної молекули *eda*, 3 атоми N від тридентантної молекули *deta*). Координаційна сфера довкола центрального атома являє собою видовжену квадратну піраміду, де атоми N4, N5 від *eda* і N1, N3 від *deta* формують основу цього поліедра, тоді як ще один атом N2 від *deta* посідає його апікальну позицію. Довжини зв'язків Cu–N в основі піраміди є коротшими (2,003(5) – 2,040(4) Å), ніж аксіальна відстань Cu–N2 2,224(4) Å. Варто зазначити, що основа квадратної піраміди не є планарна. Атоми N3 та N5 дещо виходять з її площини. Тим не менше, координаційна сфера Cu(II) може довершуватися ще одним атомом F сусіднього гексафторсилікатного аніону (рис. 3.3).

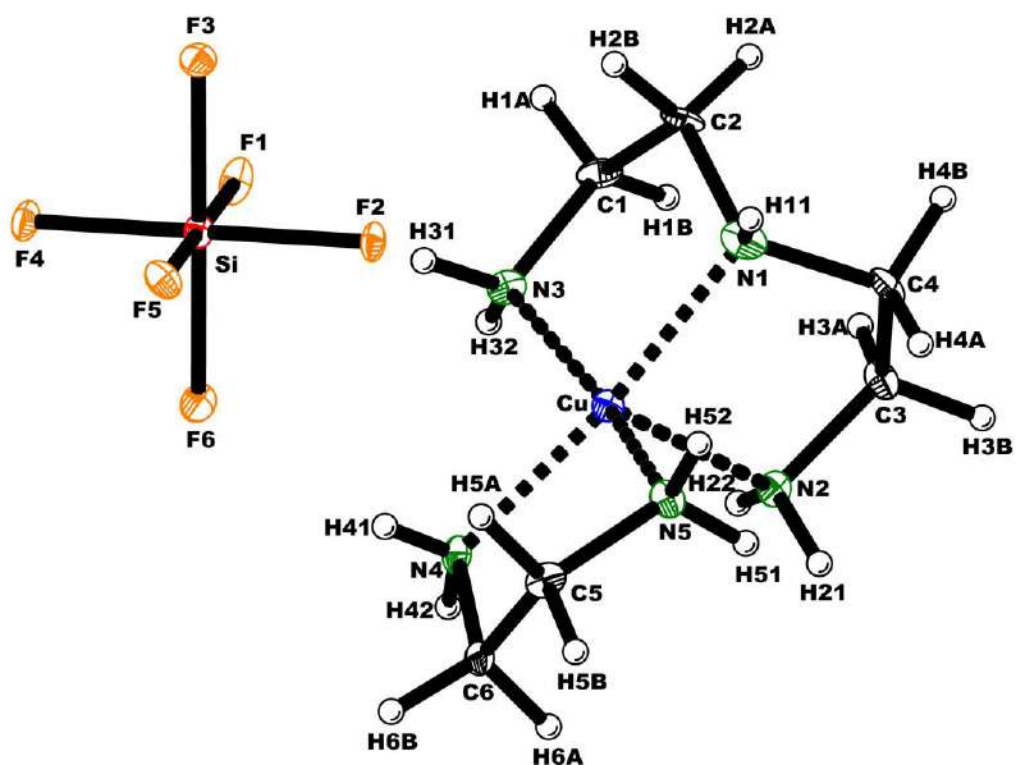


Рис. 3.2. Система нумерації атомів незалежної частини структури $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

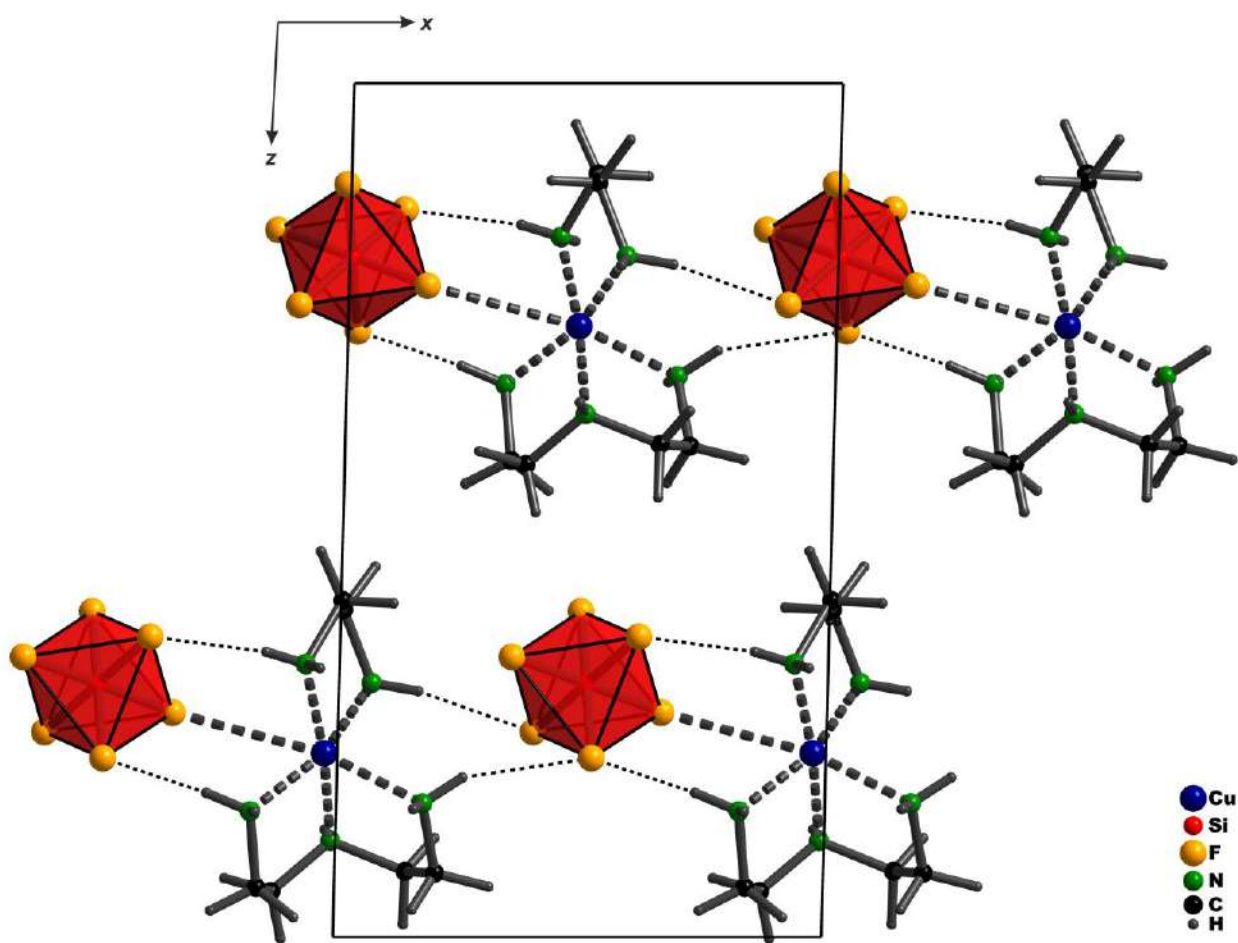


Рис. 3.3. Проекція кристалічної структури $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ на площину xz

Довжини зв'язків та валентні кути в структурі $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Зв'язки	$d, \text{Å}$	Валентні кути	$\omega, ^\circ$
Cu–N1	2,40(4)	N1–Cu–N2	82,4(2)
Cu–N2	2,224(4)	N1–Cu–N3	85,2(2)
Cu–N3	2,003(5)	N1–Cu–N4	172,7(2)
Cu–N4	2,010(4)	N1–Cu–N5	95,7(2)
Cu–N5	2,016(4)	N2–Cu–N3	97,2(2)
		N2–Cu–N4	104,8(2)
Si–F1	1,707(3)	N2–Cu–N5	99,8(2)
Si–F2	1,684(3)	N3–Cu–N4	92,8(2)
Si–F3	1,689(3)	N3–Cu–N5	162,9(2)
Si–F4	1,681(3)	N4–Cu–N5	84,2(2)
Si–F5	1,678(3)	F1–Si–F2	89,5(1)
Si–F6	1,698(3)	F1–Si–F3	89,1(1)
		F1–Si–F4	88,9(1)
N1–C2	1,488(6)	F1–Si–F5	179,4(1)
N1–C4	1,481(6)	F1–Si–F6	89,8(1)
N2–C3	1,463(6)	F2–Si–F3	90,5(1)
N3–C1	1,463(6)	F2–Si–F4	178,3(1)
C1–C2	1,513(6)	F2–Si–F5	90,2(1)
C3–C4	1,530(6)	F2–Si–F6	90,1(1)
		F3–Si–F4	89,8(1)
N4–C6	1,466(6)	F3–Si–F5	90,4(1)
N5–C5	1,478(6)	F3–Si–F6	178,7(2)
C5–C6	1,522(6)	F4–Si–F5	91,4(1)
		F4–Si–F6	89,6(1)
		F5–Si–F6	90,7(1)
		C2–N1–C4	116,2(4)
		N1–C2–C1	109,9(4)
		N1–C4–C3	112,1(4)
		N2–C3–C4	109,6(4)
		N3–C1–C2	109,0(4)
		N4–C6–C5	107,0(4)
		N5–C5–C6	107,9(4)

Таким чином деформована квадратна біпіраміда з'являється в елементарній комірці комплексу і відповідно доповнює координаційну сферу центрального атома атомом F2, який посідає іншу апікальну позицію з протилежної сторони квадратної піраміди на відстані Cu–F2 3,086(3) Å.

SiF₆²⁻ аніони мають майже ідеальну октаедричну форму. Таким чином крупні SiF₆²⁻ одиниці інкорпорується в кристалічний каркас комплексу, де вони зшивають катіони з допомогою N–H...F водневих зв'язків (розгалужена система водневих зв'язків для цього комплексу представлена в табл. 3.3). Ті водневі зв'язки надають напрямленого характеру іонній взаємодії катіон²⁺...аніон²⁻.

Таблиця 3.3

Відстані (Å) і кути (°) водневих зв'язків в [Cu(eda)(deta)]SiF₆

Водневі зв'язки ^[a]	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H11...F6 ⁱ	0,72(4)	2,24(4)	2,947(5)	166(4)
N2–H21...F1 ⁱⁱ	0,83(5)	2,47(4)	3,226(5)	152(4)
N2–H21...F4 ⁱⁱ	0,83(5)	2,45(5)	3,180(6)	148(4)
N2–H22...F5 ⁱⁱⁱ	0,80(4)	2,34(4)	3,084(5)	155(4)
N3–H31...F1	0,84(4)	2,06(4)	2,897(6)	174(4)
N4–H41...F6	0,75(4)	2,18(4)	2,914(6)	168(5)
N4–H42...F2 ⁱⁱⁱ	0,93(4)	2,40(4)	3,045(5)	126(4)
N4–H42...F3 ⁱⁱⁱ	0,93(4)	2,12(4)	2,970(5)	151(3)
N5–H51...F3 ⁱⁱ	0,87(4)	2,25(4)	3,102(5)	166(5)
N5–H52...F1 ⁱ	0,87(4)	2,05(4)	2,890(5)	162(4)

[a] Коди симетрії: (i) 3/2–x, –1/2+y, 3/2–z; (ii) 1+x, y, z; (iii) 3/2–x, 1/2+y, 3/2–z.

Окрім рентгеноструктурного аналізу комплекс також був ідентифікований за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу (рис. 3.4). Здатність солей міді зв'язувати поліамінові молекули в хелатний комплекс

можна спостерігати за зміщенням N–H-смуг поглинання після комплексоутворення. Тому насамперед виявляли смуги поглинання інфрачервоного випромінювання, викликані валентними та деформаційними коливаннями NH₂ і NH-груп вільних та координованих молекул поліаміну.

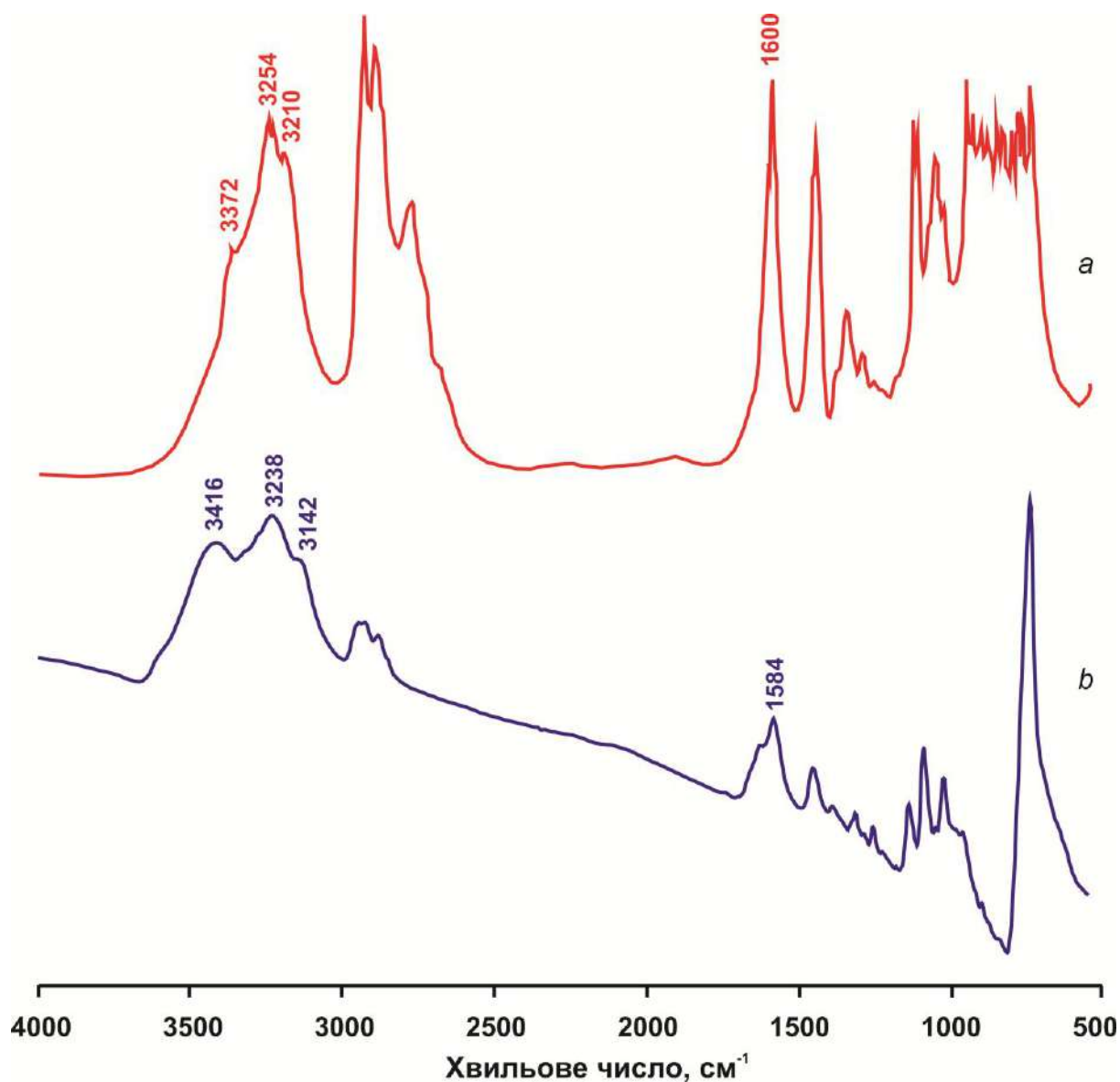


Рис. 3.4. ІЧ-спектри *pipa* (а) і [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ (b)

Так, для вільного *pipa* (рис. 3.4 (а)) у високочастотній області виявлено смуги поглинання при 3272, 3274 см⁻¹, характерні для валентних коливань груп –NH₂, та смугу при 3210 см⁻¹, яка відноситься до валентних коливань групи –NH–. Спостережувані частоти коливання при 1600 см⁻¹ описують деформаційні коливання N–H-зв'язків [139].

Після зв'язування *pera* з CuSiF_6 (рис. 3.4 (b)) одна із смуг поглинання притаманна $-\text{NH}_2$ зміщується у високочастотну область (3416 cm^{-1}), тоді як дві інші смуги зміщуються в низькочастотну область (3238 і 3142 cm^{-1}). Смуга поглинання при 1584 cm^{-1} , яка описує деформаційні коливання N–H-зв'язків, також зміщена в низькочастотну область (1584 cm^{-1}).

Отже, підтверджений факт взаємодії *pera* з негорючим купрум(II) гексафлуорсилікатом, що супроводжується виникненням п'яти міцних донорно-акцепторних зв'язків $\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$, в багатьох відношеннях визначатиме антипіренові властивості хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$.

3.3. Математичне моделювання поведінки антипірена-затвердника епоксіамінних композицій в умовах горіння

Для виявлення найбільш вірогідного механізму впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості амінів під впливом купрум(II) гексафлуорсилікату проведено математичне моделювання взаємодії *pera* з CuSiF_6 методом квантової хімії та термохімічний аналіз реакцій горіння *eda* та *deta* у вільному та зв'язаному станах.

Числове моделювання електронно-молекулярної структури комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ проводили методом квантової хімії використовуючи відомості про кристалічну структуру хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, наведені в п. 3.2.

Ефективні заряди на атомах в координаційному полієдрі $[\text{Cu}(\text{N1N2N3})(\text{N4N5})]$ кластеру обчислювали без геометричної оптимізації фрагменту, тоді як для вільних молекул *eda* і *deta* геометрія молекул була оптимізована (табл. 3.4). Визначені енергії хімічних зв'язків для кластеру, а також для оптимізованих молекул *eda* і *deta*, наведені в табл. 3.5.

Всі обчислення проводили виходячи з припущення, що кластерний фрагмент хелатного комплексу (як і молекули *eda* і *deta*) перебувають в газоподібному стані.

*Розподіл ефективних зарядів на атомах ($y \bar{e}$)
в хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ та
молекулах етилендіаміну та діетилентриаміну*

Комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]^{2+}$											
Cu1		N1		N2		N3		N4		N5	
-0,672		-0,026		-0,148		-0,114		-0,094		-0,087	
		H11		H21	H22	H31	H32	H41	H42	H51	H55
		0,189		0,189	0,197	0,245	0,193	0,232	0,167	0,184	0,180
C1		C2		C3		C4		C5		C6	
-0,029		-0,044		-0,041		-0,050		-0,033		-0,033	
H1A	H1B	H2A	H2B	H3A	H3B	H4A	H4B	H5A	H5B	H6A	H6B
0,063	0,060	0,059	0,088	0,077	0,052	0,073	0,064	0,108	0,045	0,054	0,071
Комплексний аніон $[\text{SiF}_6]^{2-}$											
Si1		F1		F2		F3		F4		F5	
1,177		-0,344		-0,437		-0,416		-0,437		-0,312	
Молекула етилендіаміну (після оптимізації)											
N4		N5		C5		C6					
-0,366		-0,360		-0,026		-0,021					
H41	H42	H51	H52	H5A	H5B	H6A	H6B				
0,150	0,166	0,180	0,136	0,044	0,028	0,055	0,015				
Молекула діетилентриаміну (після оптимізації)											
N1		N2		N3		C1		C2		C3	
-0,266		-0,381		-0,393		-0,020		-0,035		-0,028	
H11	H21	H22	H31	H32	H1A	H1B	H2A	H2B	H3A	H3B	H4A
0,175	0,161	0,178	0,163	0,183	0,025	0,045	0,041	0,034	0,052	0,022	0,055
											H4B
											0,036

Обчислені значення енергії хімічних зв'язків для *eda* і *deta* та досліджуваного структурного фрагменту комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ дають змогу встановити такі фізико-хімічні характеристики як стандартна ентальпія

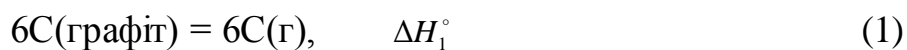
утворення речовин в газоподібному стані і стандартна ентальпія згоряння (або теплотворна спроможність) [133], а також робити певні висновки стосовно ролі солей купруму як ефективних антипіренів у разі створення полімерних композицій.

Таблиця 3.5

Енергії хімічних зв'язків в кластерному фрагменті [Cu(eda)(deta)]SiF₆ та молекулах етилендіаміну і діетилентриаміну

Хімічна одиниця	Структурний фрагмент	Сумарна енергія всіх хімічних зв'язків, кДж/моль
[Cu(eda)(deta)]SiF ₆		12491,3
eda (після оптимізації)		4117,6
deta (після оптимізації)		7108,9

За законом Гесса процес утворення газоподібних етилендіаміну (C₂N₂H₈) і діетилентриаміну (C₄N₃H₁₃) в стандартних умовах із графіту, молекулярних водню і азоту можна розглядати як такий, що відбувається у дві стадії:



$$\Delta H_1^\circ = 6E_{\text{ат.}}(\text{графіту}) \text{ (кДж)}$$



$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + 10,5E_{H-H} + 2,5E_{N\equiv N} - \sum E_{зв.} (C_2N_2H_8 + C_4N_3H_{13}) \text{ (кДж)}.$$

Зважаючи на відомі значення $E_{ат.}(\text{графіту})$, E_{H-H} , $E_{N\equiv N}$ та обчислені значення $\sum E_{зв.} (C_2N_2H_8 + C_4N_3H_{13})$ (табл. 3.5), які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 715,1, 432,0, 941,7 та 11226,5, матимемо:

$$\Delta H_{утв.}^\circ (C_2N_2H_8 + C_4N_3H_{13})(\Gamma) = \Delta H_2^\circ.$$

Утворення ж хелатного комплексу $[Cu(C_2N_2H_8)(C_4N_3H_{13})]SiF_6(\Gamma)$ здійснюється у чотири стадії, виходячи з графіту, міді, кремнію, молекулярних водню, фтору і азоту (реакції 3-6):



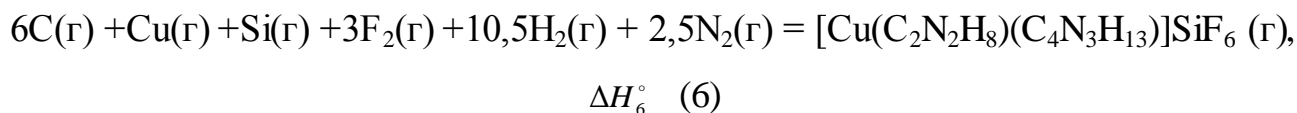
$$\Delta H_3^\circ = 6E_{ат.}(\text{графіту}) \text{ (кДж)}$$



$$\Delta H_4^\circ = E_{ат.}(Cu) \text{ (кДж)}$$



$$\Delta H_5^\circ = E_{ат.}(Si) \text{ (кДж)}$$



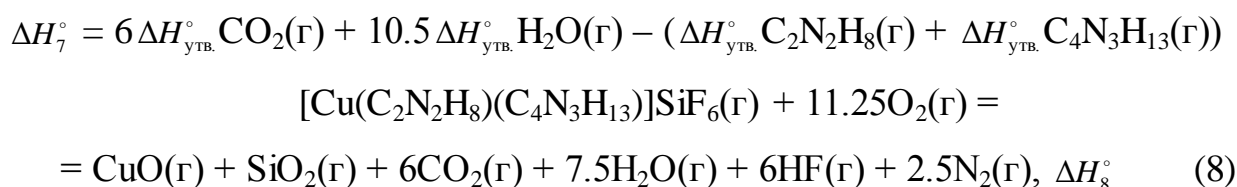
$$\Delta H_6^\circ = \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ + 3E_{F-F} + 10,5E_{H-H} + 2,5E_{N\equiv N} - \sum E_{зв.} ([Cu(C_2N_2H_8)(C_4N_3H_{13})]SiF_6) \text{ (кДж)}.$$

Оскільки $E_{ат.}(\text{графіту})$, $E_{ат.}(Cu)$, $E_{ат.}(Si)$, E_{F-F} , E_{H-H} , $E_{N\equiv N}$ та обчислене значення $\sum E_{зв.} ([Cu(C_2N_2H_8)(C_4N_3H_{13})]SiF_6)$ (табл. 3.5) відповідно становлять (у кДж/моль) 715,1, 337,6, 452,1, 154,8, 432,0, 941,7 та 12491,3, тоді

$$\Delta H_{утв.}^\circ ([Cu(C_2N_2H_8)(C_4N_3H_{13})]SiF_6)(\Gamma) = \Delta H_6^\circ$$

Тепер виконаємо термодімічні обчислення процесів повного згоряння етилендіаміну і діетилентриаміну у вільному та у зв'язаному у комплекс станах. Найбільш вірогідний перебіг цих процесів відбуватиметься за рівняннями реакцій 7 та 8:





$$\Delta H_8^\circ = \Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{CuO}(\text{г}) + \Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{SiO}_2(\text{г}) + 6\Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{CO}_2(\text{г}) + 7.5\Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{г}) +$$

$$+ 6\Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{HF}(\text{г}) - \Delta H_{\text{утв.}}^\circ [\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{г})$$

Маючи довідникові значення стандартних ентальпій утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HF , CuO , SiO_2 та отримані значення $\Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8 + \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{г})$, $\Delta H_{\text{утв.}}^\circ [\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{г})$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-393,5$, $-241,8$, $-270,7$, $+320,0$, $-326,3$, $-45,65$, $-56,45$, можна обчислити значення стандартної ентальпії згоряння ($\Delta H_{\text{зг.}}^\circ$) та теплотворної спроможності ($Q_{\text{зг.}}$) для реакцій 7 та 8. Тоді:

$$\Delta H_{\text{зг.}}^\circ (\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8 + \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{г}) = \Delta H_7^\circ,$$

$$\Delta H_{\text{зг.}}^\circ [\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{г}) = \Delta H_8^\circ.$$

Результати термохімічних обчислень зведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Результати термохімічних обчислень, виконаних для етилендіаміну, діетилентриаміну та хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6$

Речовина	$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{зг.}}^\circ$, кДж/моль	$Q_{\text{зг.}}$, кДж/кг
$\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8(\text{г}) + \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13}(\text{г})$	-45,65	-4854,25	29780,0
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{г})$	-56,35	-5748,6	15600,0

Як показали результати квантово-хімічних обчислень, електронна густина у вільних молекулах етилендіаміну та діетилентриаміну, яка здебільшого концентрувалась на електронегативних атомах нітрогену, після хелатування атомів металу ефективно переноситься на іон Cu^{2+} комплексного катіону завдяки утворенню донорно-акцепторних зв'язків $\text{Cu}(\text{II})\leftarrow\text{N}$. Так, якщо у вільних молекулах етилендіаміну та діетилентриаміну ефективний заряд (δ) на

атомах нітрогену становив $-0,266 \div -0,393 \bar{e}$, то після хелатування у фрагменті $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]^{2+}$ ефективний заряд на координованих атомах N змінюється до $-0,026 \div -0,148 \bar{e}$ (табл. 3.4). Цей факт зайвий раз підтверджує, що процес комплексоутворення супроводжується вивільненням значної енергії (обчислена квантово-хімічно енергія хелатування атома купруму молекулами *eda* і *deta* становить 337,5 кДж).

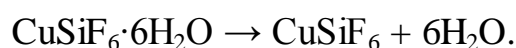
Отже, згідно з результатами термохімічних розрахунків теплотворна спроможність хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6(\text{r})$, стосовно молекул *eda* і *deta* в газоподібному стані знижується майже вдвічі. Такі зміни в енергетичному стані етилендіаміну та діетилентриаміну в момент утворення комплексу зумовлюватимуть зниження їх горючості [140].

3.4. Термічна поведінка антипірена-затвердника епоксіамінних композицій в умовах горіння

З метою прогнозування ефективності запропонованого антипірена-затвердника проведено порівняльну оцінку горючості традиційного затвердника епоксидних смол *pera* та синтезованого [141]. Оскільки горіння розпочинається зі стадії деструкції зразка, тому оцінювали поведінку *pera*, CuSiF_6 та $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ під час термоокисної деструкції.

Як свідчать результати дериватографічних досліджень (рис. 3.5), в температурному інтервалі 20-170°C відбувається випаровування поліетиленполіаміну з повною втратою маси зразка. Цей процес супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА.

Розклад зразка купрум(II) гексафлуорсилікату протікає впродовж двох стадій. Перша стадія термолізу спостерігається в області температур 20-174°C. За даними диференційно-термогравіметричного та термогравіметричного аналізів (рис.3.6) втрата маси на цій стадії становить $\Delta m = 34,0\%$, що відповідає виділенню шести молекул кристалізаційно зв'язаної води:



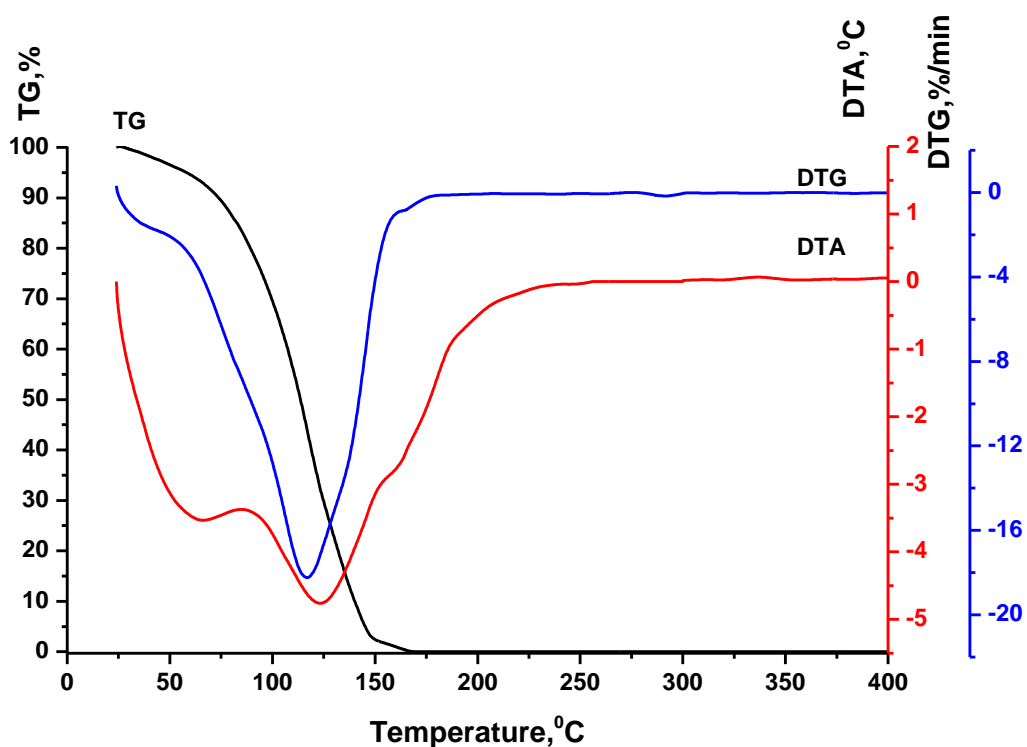


Рис. 3.5. Термограма рера

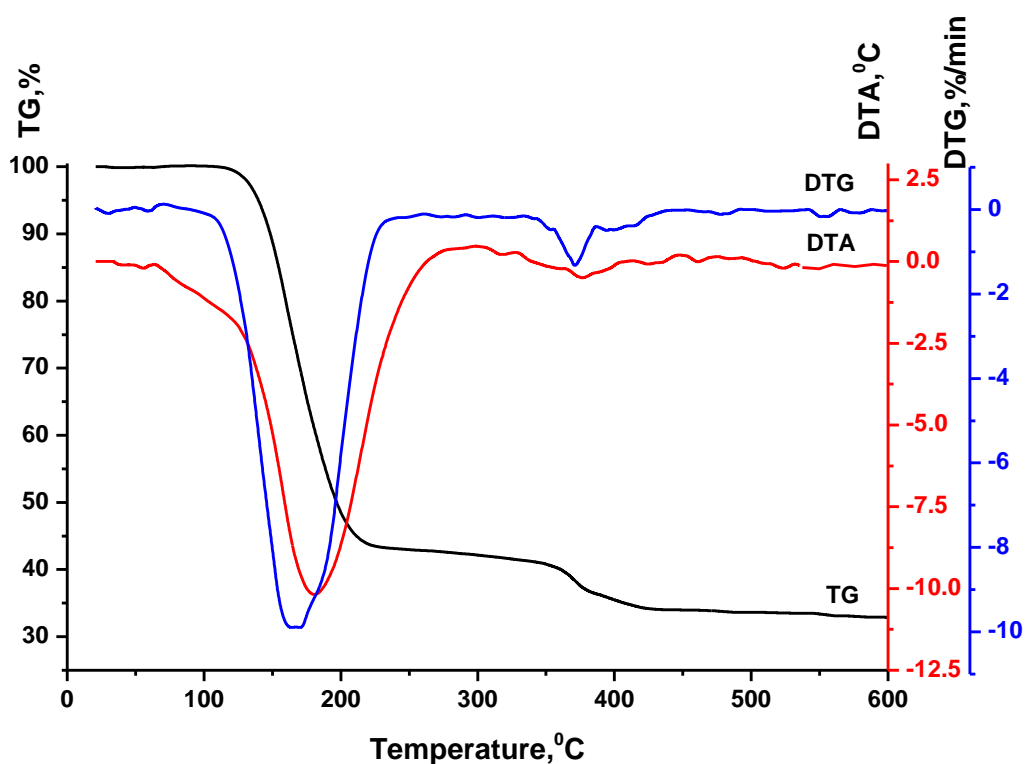


Рис. 3.6. Термограма купрум(II) гексафлуорсилікату

На кривій ДТА в цьому інтервалі температур з'являється ендоефект. На другій стадії, в області температур 174-446°C, відбувається розклад безводного купрум(II) гексафлуорсилікату з виділенням газоподібного силіцій флуориду:



Цей процес супроводжується втратою маси $\Delta m = 32,8\%$ та появою ендоефекту на кривій ДТА. Отримані експериментальні дані добре узгоджуються з результатами теоретичних обчислень (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

*Результати термогравіметричного аналізу купрум(II)
гексафлуорсилікату*

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси експ., %	Втрата маси теор., %
CuSiF ₆ ·6H ₂ O	1	20-174	34,0	34,4
	2	174-446	32,8	33,1

Термоокисна деструкція отриманого антипірена-затвердника [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ протікає за складнішим механізмом впродовж чотирьох стадій (рис. 3.7). Перша стадія термолізу зразка спостерігається в температурному інтервалі 20-160°C. Згідно кривої ТГ втрата маси зразка на цій стадії становить $\Delta m = 13,4\%$. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 112°C.

На другій стадії термолізу, яка спостерігається в області температур 160-253°C, втрата маси становить $\Delta m = 14,3\%$. Ця стадія супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 212°C. Передбачено, що на цих стадіях відбувається відщеплення силіцій флуориду.

Третя стадія термолізу протікає в температурному інтервалі 253-368°C. На цій стадії спостерігається втрата маси $\Delta m = 39,9\%$, що найвірогідніше відповідає за часткову деструкцію амінної складової комплексу, яка супроводжується термоокисними процесами. На кривій ДТА присутній екзо- та ендотермічний ефекти.

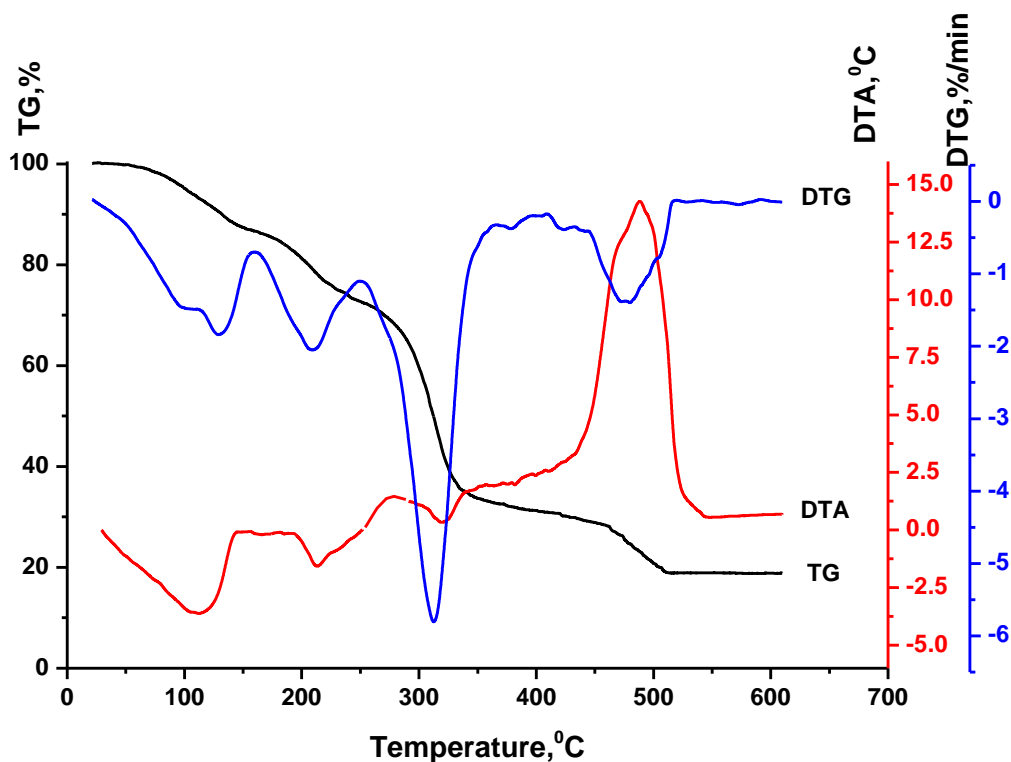


Рис. 3.7. Термограма антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Четверта стадія, яка протікає в області температур 368-544°C, відповідає процесу згоряння продуктів термоокисної деструкції органічної складової комплексу. Втрата маси на цій стадії становить $\Delta m = 15,3\%$. На цій стадії з'являється яскраво виражений екзотермічний ефект з максимумом за температури 488°C (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Результати термогравіметричного аналізу антипірена-затвердника

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси експ., %
$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$	1	20-160	13,4
	2	160-253	14,3
	3	253-368	39,9
	4	368-544	15,3

З наведених даних випливає, що молекули *пера* в конденсованому стані

утримуються слабкими водневими зв'язками. Тому рідкий *pера* дуже легко перетворюється в пару та за відповідної концентрації пари в атмосфері повітря спроможний легко зайнятися. Внаслідок хімічного зв'язування *pера* з купрум(II) гексафлуорсилікатом в запропонованому антипірені-затверднику його миттєве випаровування стає утрудненим.

Отримані дані добре узгоджуються з результатами визначення температур займання та самозаймання. Експериментальне визначення температур займання й самозаймання, проведене для кристалів хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, вказує на те, що етилендіамін і діетилентриамін у зв'язаному в комплекс стані взагалі перетворюються у негорючі речовини. Так, займання і самозаймання поліетиленполіаміну, до складу якого власне входить етилендіамін і діетилентриамін, після зв'язування в комплекс взагалі не відбувається при нагріванні його до 450°C та 600°C відповідно. Температури займання та самозаймання для вільного поліетиленполіаміну становлять відповідно 136°C і 393°C (таблиця 3.9).

Таблиця 3.9

*Результати експериментального визначення
температури займання та самозаймання за ГОСТ 12.1.044-89*

Речовина, матеріал	Параметр	
	Температура займання, $^\circ\text{C}$	Температура самозаймання, $^\circ\text{C}$
<i>pера</i>	136	393
$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$	займання не відбувалося до 450°C	самозаймання не відбувалося до 600°C

Поза всяким сумнівом, причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, які виникають між горючими молекулами етилендіаміну і діетилентриаміну і негорючою неорганічною сіллю CuSiF_6 . На руйнування саме цих зв'язків ($\text{Cu}(\text{II})\leftarrow\text{N}$) і витрачається лівова частка теплової енергії, яка надходить від джерела запалювання.

Більше того, аби з'явилося полум'я, треба, щоб етилендіамін і діетилентриамін, що при нагріванні вивільняються із зв'язаного стану, утворювали пароповітряну суміш, в якій би концентрація насиченої пари етилендіаміну і діетилентриаміну перевищувала нижню концентраційну межу поширення полум'я. Втім, навіть за температури, що перевищує 450°C, займання етилендіаміну і діетилентриаміну над розплавленою комплексною сполукою не наставало, що свідчить про недостатню для полум'яного горіння концентрацію пари етилендіаміну і діетилентриаміну в реакційній суміші.

Передбачено, що основною причиною ефективного антипіренового впливу солей *d*-металів, а зокрема купрум(II) гексафлуорсилікату, на епоксіамінні композиції є саме процес зв'язування негорючої неорганічної солі (антипірену) з горючим нітрогенумісним затвердником епоксидних смол *рера* міцними координаційними зв'язками в комплекс.

3.5. Висновки

Отже, методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії було підтверджено, що внаслідок взаємодії *рера* з купрум(II) гексафлуорсилікатом отримано антипірен-затвердник у вигляді хелатного комплексу складу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$. Проведені квантово-хімічні та термохімічні обчислення процесу комплексоутворення засвідчило, що внаслідок формування в системі $\text{H}_2\text{N}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n\text{H} - \text{CuSiF}_6$ хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ змінюється енергетичний стан хімічно зв'язаного етилендіаміну і діетилентриаміну стосовно їх вільних молекул. Окрім того, результати дериватографічних досліджень та помірні температури займання і самозаймання для *рера* і комплексної сполуки чітко показали, що процес зв'язування негорючої неорганічної солі з горючою органічною речовиною в міцний комплекс забезпечує пониження горючості нітрогенумісного вуглеводню. Все це є важливою ланкою на шляху до реалізації складного механізму антипіренового впливу солей *d*-металів на горіння епоксіамінних композицій, а опірність модифікованих полімерних композицій до займання

багато в чому визначається міцністю зв'язування солі купруму(II) з амінним затвердником. Тому сполуки купруму, і зокрема купрум(II) гексафлуорсилікат, з успіхом можна використовувати як антипіренову добавку, спроможну ефективно знижувати пожежну небезпеку синтетичних полімерів на основі епоксіамінних композицій.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА САМОЗГАСАЮЧИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ КУПРУМ(II) ГЕКСАФЛУОРСИЛКАТОМ, ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ

4.1. Розробка самозгасаючих епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом

Для отримання самозгасаючих епоксіамінних композицій вивчали можливість поєднання компонентів в одній системі та можливість затверднення композицій в присутності купрум(II) гексафлуорсилікату. Внаслідок апробації різних варіантів попередньої обробки, послідовності змішування компонентів композиції, температурного та часового режиму затверднення композиції обрано оптимальну технологію приготування композиції. Це дало змогу отримати однорідні за структурою, з глянцевою поверхнею, естетично привабливі матеріали на основі епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом.

Відтак композиції можна отримати двома способами. Особливість отримання композицій згідно першого способу полягає в тому, що заздалегідь приготований антипірен-затвердник у відповідному співвідношенні перемішували з епоксидною смолою впродовж 5-10 хв. До отримання однорідної маси.

Згідно другого способу епоксидну смолу та *рера*, взятих у відповідних співвідношеннях, перемішували впродовж 5-10 хв. Потім додавали відповідну кількість купрум(II) гексафлуорсилікату та продовжували перемішувати до утворення однорідної композиції. Після введення солі забарвлення композиції змінювалося від світло жовтого до темно синього. Це свідчить про зв'язування купрум(II) гексафлуорсилікату з *рера* в процесі затверднення композиції.

Для проведення порівняльної оцінки готували так звану вихідну композицію без антипірена шляхом змішування відповідної кількості епоксидної смоли із затвердником (рис. 4.1).

Готові композиції заливали у форми і витримували за кімнатної температури впродовж 24 годин до повного затверднення.

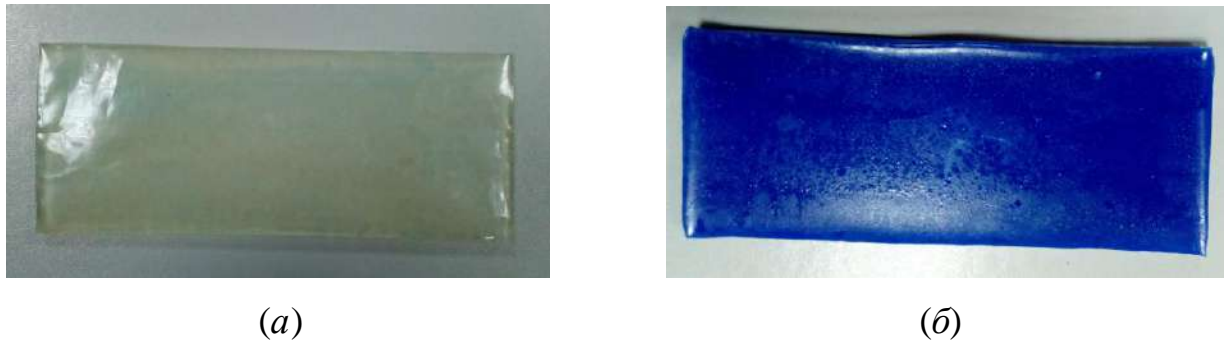


Рис. 4.1. Зразки епоксиполімерів для експериментальних досліджень:
а – без антипірена; б – з антипіреном

Склад отриманих епоксіамінних композицій наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Стехіометрія епоксіамінних композицій

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20: <i>пера</i> :CuSiF ₆	Склад композиції, мас. ч.		
		ЕД-20	<i>пера</i>	CuSiF ₆
ЕД/ <i>пера</i>	2,5:1:0	100	12	0
ЕД/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆ (0,5)	2,5:1:0,5	100	12	11
ЕД/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆ (1)	2,5:1:1	100	12	22
ЕД/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆ (2)	2,5:1:2	100	12	44
ЕД/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆ (3)	2,5:1:3	100	12	66
ЕД/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆ (4)	2,5:1:4	100	12	88

4.2. Будова епоксіамінних композицій

Для виявлення участі запропонованого антипірена-затвердника у формуванні просторової сітки в процесі затверднення епоксидної смоли

записували ІЧ-спектри для епоксидної композиції, затвердненої *рера* та композиції, затвердненої антипіреном-затвердником (рис. 4.2).

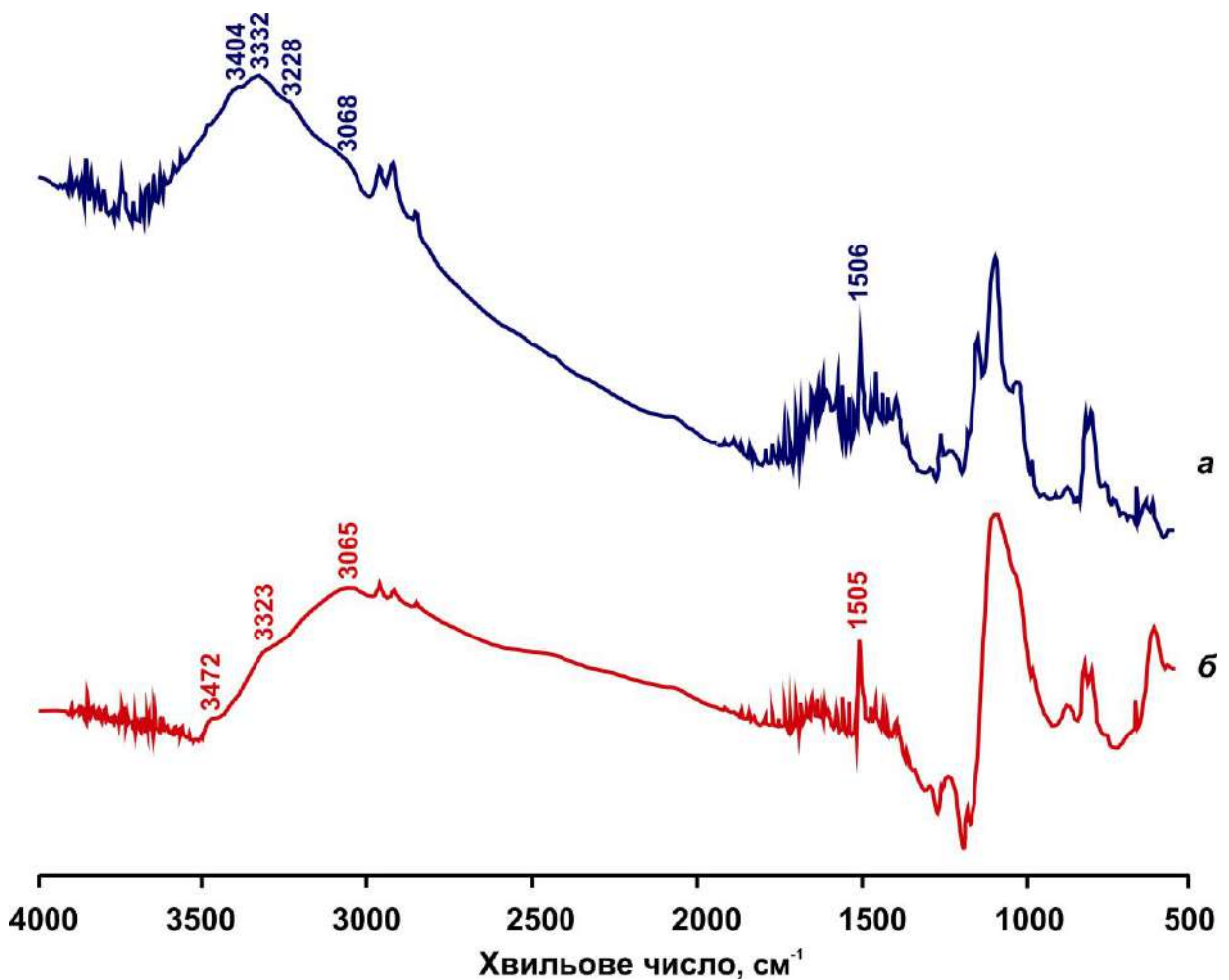


Рис. 4.2. ІЧ-спектри епоксидної смоли затвердненої *рера* (а) і антипіреном-затвердником (б)

На підставі результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено, що в результаті затверднення епоксидної смоли за допомогою *рера*, з'являються смуги, що описують коливання зв'язку N–C та коливання характерні для O–H зв'язків. При цьому практично зникають смуги поглинання, притаманні зв'язку N–H. Окрім того на ІЧ-спектрах епоксидної смоли затвердненої *рера* ідентифіковано розширену смугу поглинання при 3332 см^{-1} , яка відноситься до валентних коливань OH-груп [142].

Це свідчить про те, що структурування епоксидної композиції за участі *рера* протікає внаслідок взаємодії аміногрупи затвердника та епоксидної групи епоксидного олігомера за відомим механізмом згідно зі схемою 4.1.

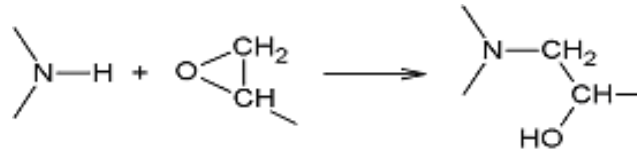


Схема 4.1.

При затвердненні епоксидної композиції запропонованим антипіреном-затвердником смуга, що описує валентні коливання ОН-груп зміщена та істотно послаблена внаслідок Cu(II)–ОН координації і спостерігається при 3323 см^{-1} . Очевидно, що в процесі структурування епоксіамінної композиції в присутності антипірена-затвердника, відбувається взаємодія між епоксидними групами епоксидної смоли та координованими іоном Cu^{2+} амініними групами антипірена-затвердника, яка протікає за наступним хімізмом [9]:

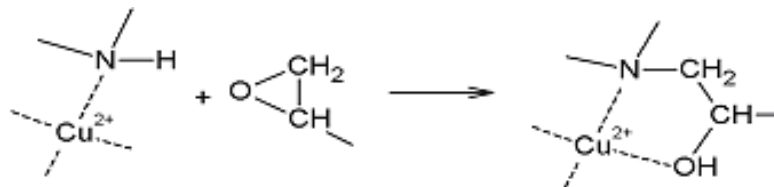


Схема 4.2.

Відтак, найбільш ймовірні фрагменти епоксіамінних композицій, затверднених *рера* та новим антипіреном-затвердником, показано в табл. 4.2.

Отже, результати ІЧ-спектроскопічного аналізу свідчать, що в процесі структурування модифікованої епоксіамінної композиції відбувається зв'язування купрум(II) гексафлуорсилікату з *рера* в хелатний комплекс за рахунок утворення міцних координаційних зв'язків Cu–N.

4.3. Оцінка горючості епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом, за результатами термохімічних обчислень

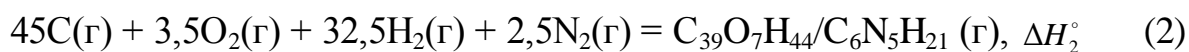
Ґрунтуючись на відомостях про стехіо- та стереохімічні параметри зв'язаних в комплекс $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{eda})]\text{SiF}_6$ та вільних молекул *deta* і *eda* (складових *пера*), а також здійснених в п. 3.3 обчисленнях їхньої горючості, виконані квантово-хімічні обчислення енергії хімічних зв'язків та термохімічний аналіз реакцій горіння традиційних епоксіамінних композицій, затверднених *пера* – ЕД/*пера* та епоксіамінних композицій, модифікованих CuSiF_6 – ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$. Математичне моделювання горючих властивостей такого типу полімерних композицій дасть змогу обговорити найбільш вірогідний механізм впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості епоксіамінних полімерних композицій, що в свою чергу дозволить цілеспрямовано розробляти нове покоління самозгасаючих епоксіамінних композиційних матеріалів.

Числову інтерпретацію термохімічних процесів, що мають місце в системі ЕД – *пера* – CuSiF_6 – O_2 , проводили методом квантової-хімії. Для цього генерували кластерні фрагменти ЕД/*пера* та ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, послуговуючись відомостями про процеси структуризації епоксіамінних композицій, затверднених *пера* та $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$. Визначені енергії хімічних зв'язків для сконструйованих кластерів наведені в табл. 4.2. Всі обчислення проведено виходячи з припущення, що кластерні фрагменти перебувають в газоподібному стані.

За законом Гесса процес утворення газоподібного фрагменту епоксіамінного полімеру ЕД/*пера* ($\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{21}$) в газоподібному стані за стандартних умов із графіту, молекулярних водню, кисню і азоту можна розглядати як такий, що відбувається у дві стадії:



$$\Delta H_1^\circ = 45E_{\text{ат.}}(\text{графіту}) \text{ (кДж)}$$

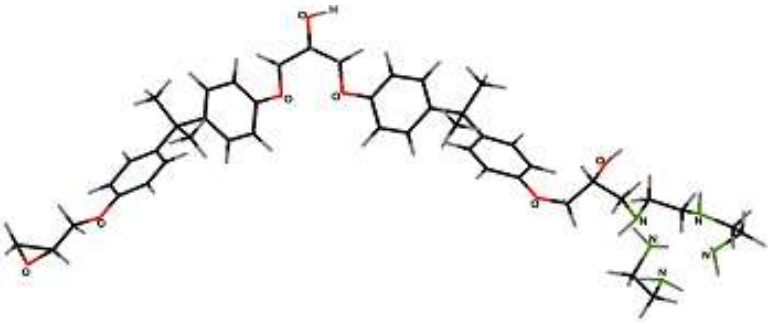
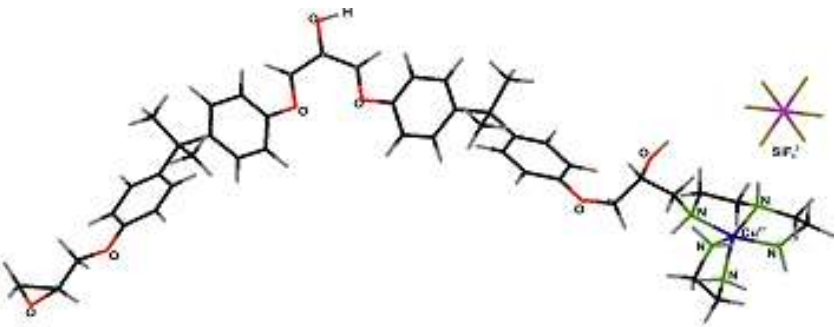


$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + 3,5E_{\text{O}=\text{O}} + 32,5E_{\text{H}-\text{H}} + 2,5E_{\text{N}=\text{N}} - \sum E_{\text{зв.}}(\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{21}) \text{ (кДж)}.$$

Таблиця 4.2

Енергії хімічних зв'язків в кластерних фрагментах

ЕД/рера та ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆

Кластерний фрагмент	Сумарна енергія всіх хімічних зв'язків, кДж/моль
<p>ЕД/рера</p> 	50429,0
<p>ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆</p> 	51693,8

Зважаючи на відомі значення $E_{\text{ат.}}(\text{графіту})$, $E_{\text{O}=\text{O}}$, $E_{\text{H}-\text{H}}$, $E_{\text{N}=\text{N}}$ та обчислені значення $\sum E_{\text{зв.}}(\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{21})$ (табл. 4.2), які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 715,1, 494,0, 432,0, 941,7 та 50429,0 стандартна ентальпія утворення фрагменту епоксіамінного полімеру становитиме:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ(\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{21})(\text{r}) = \Delta H_2^\circ.$$

У свою чергу, утворення газоподібного фрагменту епоксіамінної композиції, модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом, – ЕД/[Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ (C₃₉O₇H₄₄/[Cu(C₄N₃H₁₃)(C₂N₂H₈)]SiF₆) обчислюють виходячи із графіту, міді, кремнію, молекулярних фтору, кисню, водню і азоту (реакції 3–6):



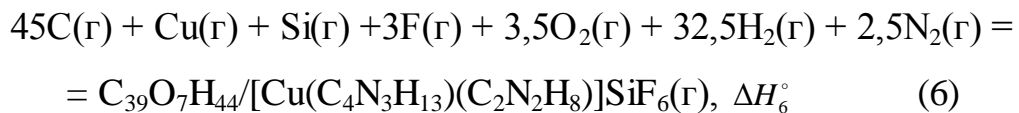
$$\Delta H_3^\circ = 45E_{\text{ат.}}(\text{графіту}) \text{ (кДж)}$$



$$\Delta H_4^\circ = E_{\text{ат.}}(\text{Cu}) \text{ (кДж)}$$



$$\Delta H_5^\circ = E_{\text{ат.}}(\text{Si}) \text{ (кДж)}$$

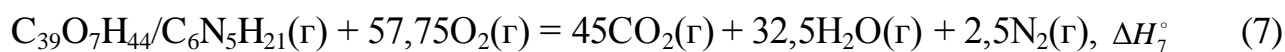


$$\begin{aligned} \Delta H_6^\circ = \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ + 3E_{\text{F-F}} + 3,5E_{\text{O=O}} + 32,5E_{\text{H-H}} + 2,5E_{\text{N=N}} - \\ - \sum E_{\text{зв.}}(\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]\text{SiF}_6) \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

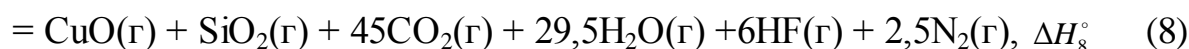
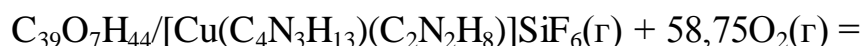
Зважаючи на вже відомі значення $E_{\text{ат.}}(\text{графіту})$, $E_{\text{ат.}}(\text{Cu})$, $E_{\text{ат.}}(\text{Si})$, $E_{\text{F-F}}$, $E_{\text{O=O}}$, $E_{\text{H-H}}$, $E_{\text{N=N}}$ та обчислені значення $\sum E_{\text{зв.}}(\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]\text{SiF}_6)$ (табл. 4.2), які дорівнюють (у кДж/моль) 715,1, 337,6, 452,1, 154,8, 494,0, 432,0, 941,7 та 51693,8 відповідно, стандартна ентальпія утворення фрагменту епоксіамінної композиції, модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом, становитиме:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ(\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]\text{SiF}_6)(\text{г}) = \Delta H_6^\circ.$$

Оскільки найбільш вірогідний перебіг процесів повного згоряння ЕД/*pera* і ЕД/[Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ відбуватиметься за рівняннями реакцій 7 і 8, можна провести термохімічні обчислення цих процесів.



$$\Delta H_7^\circ = 45 \Delta H_{\text{yTB}}^\circ \text{CO}_2(\text{r}) + 32,5 \Delta H_{\text{yTB}}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{r}) - \Delta H_{\text{yTB}}^\circ (\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{21})(\text{r})$$



$$\Delta H_8^\circ = \Delta H_{\text{yTB}}^\circ \text{CuO}(\text{r}) + \Delta H_{\text{yTB}}^\circ \text{SiO}_2(\text{r}) + 45 \Delta H_{\text{yTB}}^\circ \text{CO}_2(\text{r}) + 29,5 \Delta H_{\text{yTB}}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{r}) +$$

$$+ 6 \Delta H_{\text{yTB}}^\circ \text{HF}(\text{r}) - \Delta H_{\text{yTB}}^\circ (\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]\text{SiF}_6)(\text{r})$$

Маючи значення стандартних ентальпій утворення газоподібних CuO , SiO_2 , CO_2 , H_2O , HF , взятих з довідника та отримані значення $\Delta H_{\text{yTB}}^\circ (\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{21})(\text{r})$ і $\Delta H_{\text{yTB}}^\circ (\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]\text{SiF}_6)(\text{r})$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $+320,0$, $-326,3$, $-393,5$, $-241,8$, $-270,7$ та $-126,25$ і $-136,95$ було обчислено значення стандартної ентальпії згоряння ($\Delta H_{\text{зг.}}^\circ$) та теплотворної спроможності ($Q_{\text{зг.}}$) для реакцій 7 і 8. Тоді:

$$\Delta H_{\text{yTB}}^\circ (\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{21})(\text{r}) = \Delta H_7^\circ,$$

$$\text{а } \Delta H_{\text{yTB}}^\circ (\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]\text{SiF}_6)(\text{r}) = \Delta H_8^\circ.$$

Результати термохімічних обчислень для ЕД/*пера* і ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ наведені в табл. 4.3. Як видно, процеси комплексоутворення, що відбуваються в системі ЕД – *пера* – CuSiF_6 супроводжується вивільненням енергії завдяки появі додаткових координаційних зв'язків $\text{Cu}(\text{II})\text{--N}$. Обчислена квантово-хімічно енергія хелатування атома купруму молекулою *deta* і *eda* становить 337,5 кДж.

Такі зміни в енергетичному стані ЕД/*пера* в момент координування з $\text{Cu}(\text{II})$ і вплив цього ефекту на зниження горючості металкоординованої полімерної композиції добре узгоджуються з отриманими результатами. Зокрема, термохімічні розрахунки показали, що теплотворна спроможність полімерної композиції ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ стосовно ЕД/*пера* в газоподібному стані є меншою майже у півтори рази.

Результати термодімічних обчислень

Речовина	$\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{зг.}}^{\circ}$, кДж/моль	$Q_{\text{зг.}}$, кДж/кг
$C_{39}O_7H_{44}/C_6N_5H_{21}(\Gamma)$	-126,25	-25439,75	32490,1
$C_{39}O_7H_{44}/[Cu(C_4N_3H_{13})(C_2N_2H_8)]SiF_6(\Gamma)$	-136,95	-26344,15	26640,5

Причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, що виникають між горючим зразком ЕД/*пера* та негорючою сіллю $CuSiF_6$. Щоб остаточно зруйнувати координаційні зв'язки $Cu(II) \leftarrow N$ потрібно витратити значну частину теплової енергії, що надходить від полум'я. Очевидно, що саме координаційні зв'язки є відповідальними за пониження горючості металкоординованих епоксіамінних полімерів. Отже, в системі ЕД – *пера* – $CuSiF_6$ ефективне $Cu(II)$ –*пера* зв'язування призводить до формування хелатного комплексу $[Cu(deta)(eda)]SiF_6$, який в умовах структурування епоксіамінних композицій виконує роль антипірена-затвердника. Ось чому безводну неорганічну сіль $CuSiF_6$ можна розглядати як дуже ефективну антипіренову добавку до епоксидних смол, здатну суттєво понижувати горючість епоксіамінних композиційних матеріалів.

4.4. Визначення впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксіамінних композицій

Специфічною особливістю горіння більшості полімерних матеріалів є наявність стадії деструкції конденсованої фази з утворенням газоподібних продуктів. Саме перехід із конденсованого стану в газоподібний є вирішальним при виникненні горіння полімерів. Адже можливість горіння твердих полімерних матеріалів насамперед залежить від кількості і складу газової фази, яка утворилася при термічному розкладі матеріалу. Одночасно здатність до займання полімерного матеріалу тісно пов'язана з його схильністю до карбонізації при деструкції [6].

Тому для виявлення ефективності застосування купрум(II) гексафлуорсилікату в якості антипірена вкрай важливо оцінити термостійкість та поведінку при термоокисній деструкції модифікованої композиції в порівнянні з вихідною [141].

Результати проведених дериватографічних досліджень свідчать, що термоокисна деструкція епоксидної смоли, затвердненої поліетиленполіаміном (ЕД/рера), протікає в 4 стадії (рис. 4.3).

На першій стадії, в області температур 20-180°C відбувається виділення летких продуктів, не зв'язаних в тривимірну сітку. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА та втратою маси зразка 3,1% (табл. 4.4).

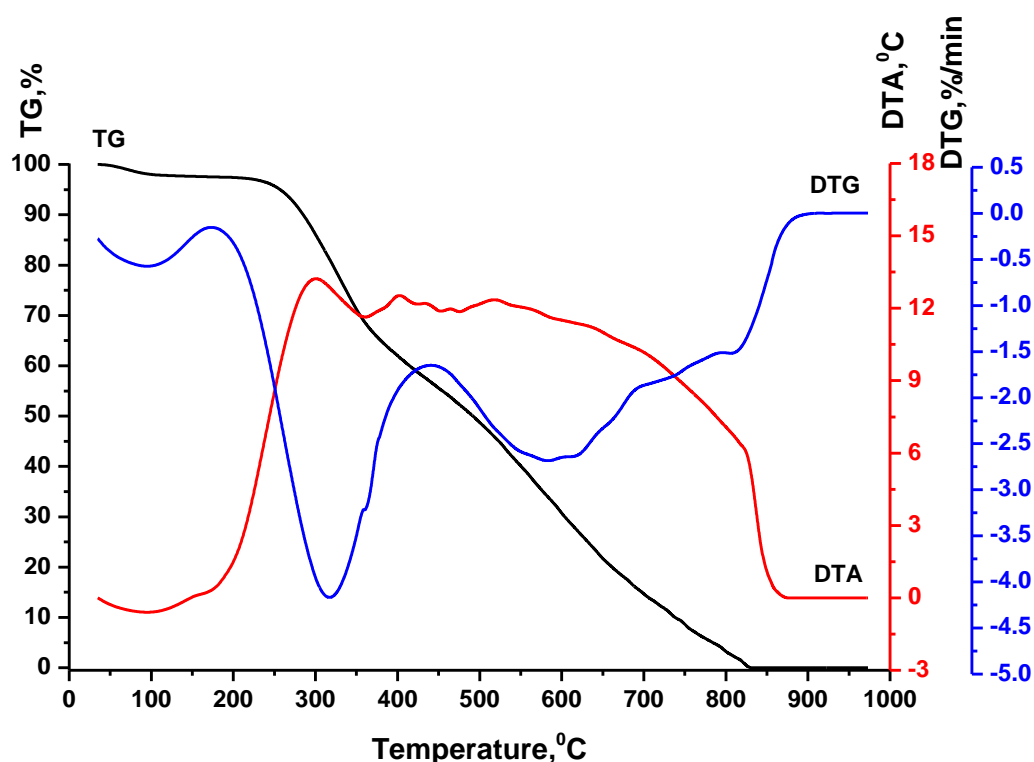


Рис. 4.3. Термограма епоксидної композиції, затвердненої поліетиленполіаміном

Друга стадія протікає в температурному інтервалі 180-360°C ($\Delta m = 32\%$) і супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 300°C. На цій стадії відбувається термоокисна деструкція

зразка, яка протікає за вільнорадикальним механізмом за участю алкільних і пероксидних радикалів з утворенням гідропероксидів [143, 144].

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

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

Термоліз зразка епоксіамінної композиції, затвердненої новим антипіреном-затвердником (ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆) протікає впродовж трьох стадій (рис. 4.4).

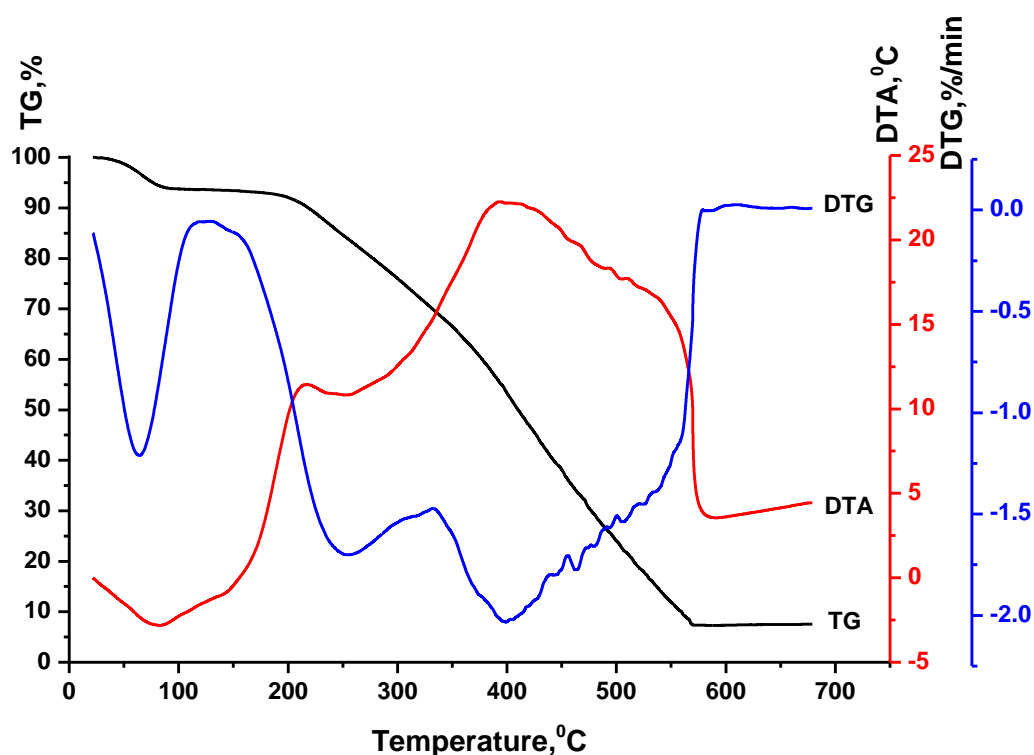


Рис. 4.4. Термограма епоксидної композиції, затвердненої антипіреном-затвердником

В температурному інтервалі 20-127°C відбувається виділення летких продуктів, не зв'язаних у тривимірну сітку, що супроводжується втратою маси

6,4%. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект з максимумом за 82°C.

На другій стадії в температурному інтервалі 127-320°C відбувається ряд складних процесів, пов'язаних з відщепленням силіцій флуориду, термоокисними та деструктивними процесами органічної складової зразка. Максимум екзоефекту, що з'являється на цій стадії, спостерігається за температури 210°C. Втрата маси становить 21,2%.

Значній втраті маси зразка ($\Delta m = 65,1\%$) на третій стадії, в температурному інтервалі 320-580°C, відповідають процеси глибокої деструкції зразка та згоряння летких органічних продуктів розкладу. На кривій ДТА з'являється яскраво виражений екзоефект.

Варто зазначити, що зразок модифікованої композиції відзначається вищою термостійкістю порівняно з вихідною композицією. Про це свідчить менш інтенсивна втрата маси зразка композиції ЕД/[Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ ($\Delta m = 21,2\%$), у порівнянні із зразком ЕД/*пера* (32,0%), в процесі термоокисної деструкції на другій стадії термолізу (табл. 4.4).

Температура початку інтенсивної втрати маси модифікованої композиції зміщена в область вищих температур на 13°C, а температура максимального екзотермічного ефекту – на 94°C (табл. 4.5).

Таблиця 4.4

Результати термогравіметричного аналізу зразків композицій

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси експ., %
ЕД/ <i>пера</i>	1	20-180	3,1
	2	180-360	32,0
	3	360-460	12,1
	4	460-900	52,0
ЕД/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆	1	20-127	6,4
	2	127-320	21,2
	3	320-580	65,1

Максимальна швидкість втрати маси епоксіамінної композиції, що містить антипірен, на 2,14% за хвилину нижча порівняно з вихідною композицією. Причому температура зафіксованої максимальної швидкості втрати маси є вищою для композиції ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆. Передбачено, що сповільнення деструкції епоксіамінної композиції при додаванні антипірена-затвердника відбувається внаслідок утворення додаткових хімічних зв'язків типу сіллю купруму і аміном-затвердником, на руйнування яких необхідно затратити додаткову теплову енергію.

Таблиця 4.5

*Результати дослідження процесів термоокисної деструкції
епоксіамінних композицій*

Показник властивостей композицій	Композиції	
	ЕД/репа	ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF ₆
Температура початку інтенсивної втрати маси, °С	180	193
Температура максимального екзотермічного ефекту, °С	300	394
Максимальна швидкість втрати маси, %/хв.	4,17	2,03
Температура максимальної швидкості втрати маси, °С	316	400
Температура завершення процесу згоряння, °С	900	580
Максимальна втрата маси за температури, %:		
400°С	37,9	46,7
600°С	69,3	92,7

Згорання ж піролітичних залишків органічної складової зразка ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆ протікає у більш вузькому інтервалі температур порівняно із зразком ЕД/репа. В той час, коли згорання карбонізованого залишку зразка ЕД/репа завершується за температури 900°С, згорання органічної складової зразка ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆ припиняється за

температури 580°C. Це свідчить про самозгасаючий характер горіння зразка композиції, затвердненої новим антипіреном-затвердником.

Отже, на основі проведених досліджень впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на процеси термоокисної деструкції епоксіамінних композицій встановлено, що термоокисна стійкість модифікованих композицій суттєво вища за стійкість вихідної композиції. Стабілізуюча дія купрум(II) гексафлуорсилікату проявляється завдяки вираженій комплексоутворювальній здатності. Введення його в епоксіамінну композицію сприяє ущільненню полімерної матриці та зниженню молекулярної рухливості міжвузлових ділянок епоксіамінної сітки, що призводить до зниження реакційної здатності полімерних ланцюгів в процесі термоокисної деструкції. Завдяки фактору структурної стабілізації досягнуто ефекту самозгасання епоксіамінних композицій.

Окрім того, оскільки купрум(II) гексафлуорсилікат, який введений в епоксіамінну композицію, спроможний розкладатися з утворенням купрум(II) фториду та силіцій фториду, то хід деструкції епоксиполімеру змінюється в напрямку утворення великої кількості негорючих продуктів. Окрім того газоподібний силіцій фторид проявлятиме властивості флегматизатора, знижуючи концентрацію компонентів горючої суміші, що відобразатиметься в тривалості горіння композиційних матеріалів на основі епоксидних смол.

4.5. Вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на параметри пожежонебезпеки епоксіамінних композицій

Однією з характеристик, за якою оцінюють пожежну небезпеку полімерних матеріалів та виробів з них є горючість, тобто здатність матеріалів займатися, підтримувати і поширювати процес горіння. Разом з тим варто зазначити, що досягнути ефекту абсолютної негорючості органічних полімерних матеріалів практично не можливо. Однак, враховуючи те, що більшість пожеж виникає внаслідок дії джерел запалювання невисокої потужності, дуже важливо знизити горючість полімеру, щоб він повільніше

займався, повільніше поширювалось полум'я, а для займання необхідні були б більш жорсткі умови [53].

Результати визначення групи горючості епоксіамінних композицій [145, 146] свідчать про позитивний вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на параметри їх пожежної небезпеки (табл. 4.6). Зокрема, встановлено, що композиції, які не містять антипірена, мають найбільше значення максимального приросту температури ($\Delta t_{max} = 667^{\circ}\text{C}$) і втрати маси при горінні ($\Delta m = 89,0\%$). Тривалість досягнення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння становить 150 с.

Таблиця 4.6

Результати експериментального з визначення показників групи горючості епоксіамінних композицій з різним вмістом CuSiF_6 за методикою ГОСТ 12.1.044-89

Показник властивостей композицій	Вміст CuSiF_6 , мас. ч.				
	0	11	22	44	66
Температура реакційної камери до введення зразка, t_0 , $^{\circ}\text{C}$	200	200	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів згоряння, t_{max} , $^{\circ}\text{C}$	867	663	657	630	220
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , $^{\circ}\text{C}$	667	463	457	430	20
Тривалість досягнення максимальної температури, τ , с	150	130	184	240	300
Втрата маси, Δm , %	89,0	81,2	78,6	79,6	4,9
Група горючості	горючі, середньої займистості				важко-горючі

Введення антипірену в кількості 11, 22 і 44 мас. ч. сприяє зниженню показників групи горючості, а саме максимальний приріст температури знижується на $204\text{-}327^{\circ}\text{C}$, а втрата маси – на $7,8\text{-}10,4\%$. При цьому тривалість

досягнення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння коливається в межах 130-240 с.

Оскільки максимальний приріст температури розглянутих зразків перевищує 60°C, а втрата маси – 60%, то згідно з ГОСТ 12.1.044-89 їх можна віднести до горючих матеріалів. Залежно від тривалості досягнення максимальної температури, яка лежить в межах 0,5 хв. $\leq \tau \leq 4$ хв. Зразки класифікують як матеріали середньої займистості.

Стосовно особливостей самого процесу горіння слід відмітити, що зразок композиції без антипірена дуже легко і швидко займається, горить з виділенням надзвичайно великої кількості диму та сажі і важко піддається гасінню. Зразок композиції з антипіреном є більш стійким до горіння.

Стрімке ж зниження показників групи горючості спостерігається при введенні в композицію 66 мас. ч. купрум(II) гексафлуорсилікату. Оскільки максимальний приріст температури зразка такої композиції не перевищує 60°C ($\Delta t_{max} = 20^\circ\text{C}$), а втрата маси при горінні менша 60% ($\Delta m = 4,9\%$), то її можна віднести до важкогорючих матеріалів. Максимальна температура газоподібних продуктів згоряння досягається за 300 с. Зразок досліджуваної композиції горить лише при дії полум'я пальника і моментально припиняє горіти після його видалення (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Зразок композиції з вмістом антипірена 66 мас. ч. після випробувань на групу горючості

Як відомо [6], процес горіння полімерів зазвичай виникає внаслідок займання летких сполук в газовій фазі. Однак горіння може виникнути і в

результаті гетерогенної реакції на поверхні розділу фаз. Втім зародження горіння в обох випадках може відбуватися внаслідок самозаймання за рахунок перебігу реакцій у всьому об'ємі полімеру або вимушеного запалювання під дією зовнішнього джерела запалювання з подальшим займанням всієї системи. Тому важливими параметрами оцінки пожежовибухонебезпеки полімерних матеріалів є температури займання та самозаймання.

Процеси займання та самозаймання тісно пов'язані зі швидкістю утворення горючих продуктів розкладу, їх дифузиею в навколишнє середовище та швидкістю їх взаємодії. Відтак при збільшенні швидкості утворення саме горючих продуктів розкладу полімерних матеріалів температури займання та самозаймання повинні знижуватися.

Як видно з наведених даних (рис. 4.6, 4.7), мінімальне значення температур вимушеного займання і самозаймання мають композиції, які не містять антипірен. Залежно від кількісного вмісту купрум(II) гексафлуорсилікату в композиції температура займання підвищується на 15-34°C, а температура самозаймання – на 25-58°C порівняно з вихідною композицією. Максимальне значення температур займання (359°C) та самозаймання (588°C) мають композиції, які містять 88 мас. ч. антипірену. Отримані дані узгоджуються з результатами дериватографічних досліджень.

Композиції, модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом, в низькотемпературній області характеризуються вдвічі нижчою швидкістю розкладу в порівнянні з вихідною композицією. Завдяки перебігу хімічної взаємодії негорючої неорганічної солі купрум(II) гексафлуорсилікату з горючим поліетиленполіаміном при застосуванні запропонованого антипірена-затвердника в епоксидних композиціях утворюються міцні координаційні зв'язки, на руйнування яких необхідно затратити додаткову енергію.

Варто зазначити, що максимальна втрата маси за температур 400°C та 600°C (табл. 4.5) навпаки є вищою для модифікованої композиції. Таку, на перший погляд, суперечливу залежність можна пояснити зміною співвідношення продуктів деструкції в напрямку збільшення концентрації саме негорючих газів.

Саме в процесі розкладу купрум(II) гексафлуорсилікату, що міститься в модифікованій композиції, виділятиметься негорючий газоподібний силіцій флуорид (SiF_4). Це і є поясненням причини підвищення температури займання та самозаймання модифікованих композицій.

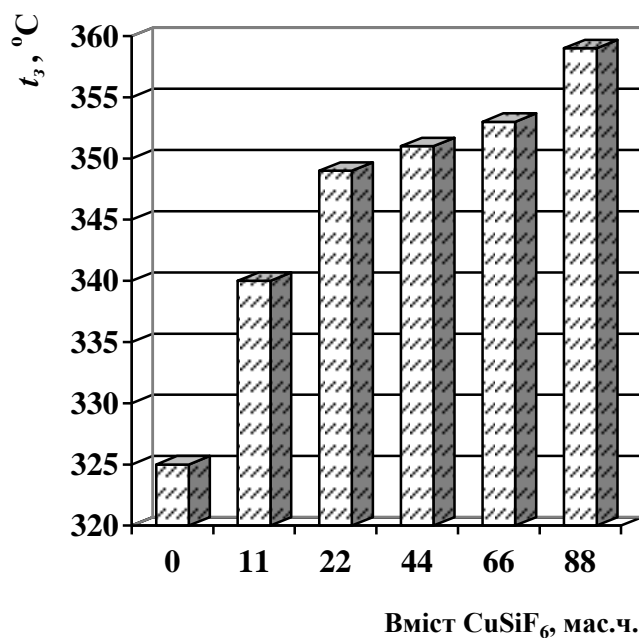


Рис. 4.6. Залежність температури займання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену

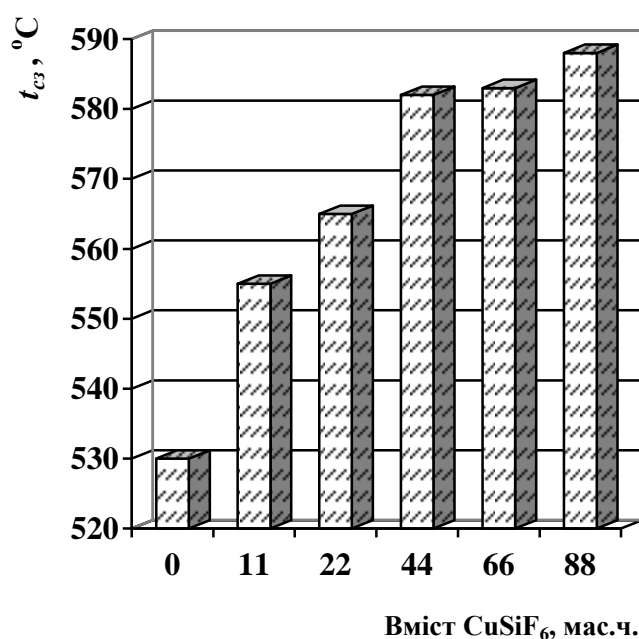


Рис. 4.7. Залежність температури самозаймання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену

Важливою кількісною характеристикою горючості полімерних матеріалів є швидкість поширення полум'я, що визначає швидкість залучення горючих речовин в процес горіння, а також інтенсифікацію процесу горіння. Результати вивчення закономірностей поширення полум'я по поверхні зразків епоксиполімерних матеріалів, розташованих в горизонтальному положенні наведені в таблиці 4.7. З цих експериментальних даних видно, що застосування запропонованого антипірена-затвердника в епоксидних композиціях суттєво впливає на швидкість поширення полум'я.

Таблиця 4.7

Результати експериментального визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuSiF_6 , розташованих в горизонтальному положенні (ГОСТ 28157-89)

Вміст CuSiF_6 , мас. ч.	Тривалість горіння на довжину, с						Середня швидкість горіння, мм/хв	Тривалість самостійного горіння, с
	1см	2см	3см	4см	5см	6см		
0	22	51	80	101	125	146	25,13	горить до моменту вимушеного гасіння
11	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки							41
22								42
44								41
66	зразок згасає після видалення полум'я							0
88								0

Так, зразки вихідної композиції не припиняли горіти до моменту вимушеного їх гасіння. Середня швидкість горіння становила 25,13 мм/хв. Оскільки швидкість горіння на ділянках між мітками зразків цієї композиції не перевищувала 40 мм/хв., то такий матеріал згідно з ГОСТ 28157-89 можна віднести до категорії ПГ (полум'я пальника є джерелом займання горизонтально закріпленого зразка). При горінні зразків композиції

спостерігалось падіння палаючих продуктів розкладу, від яких відбувалося займання підкладеної під зразок вати (рис. 4.8 (а)). Такий процес в умовах пожежі може бути причиною виникнення нових осередків займання, що супроводжуватиметься збільшенням загальної площі охопленої полум'ям.

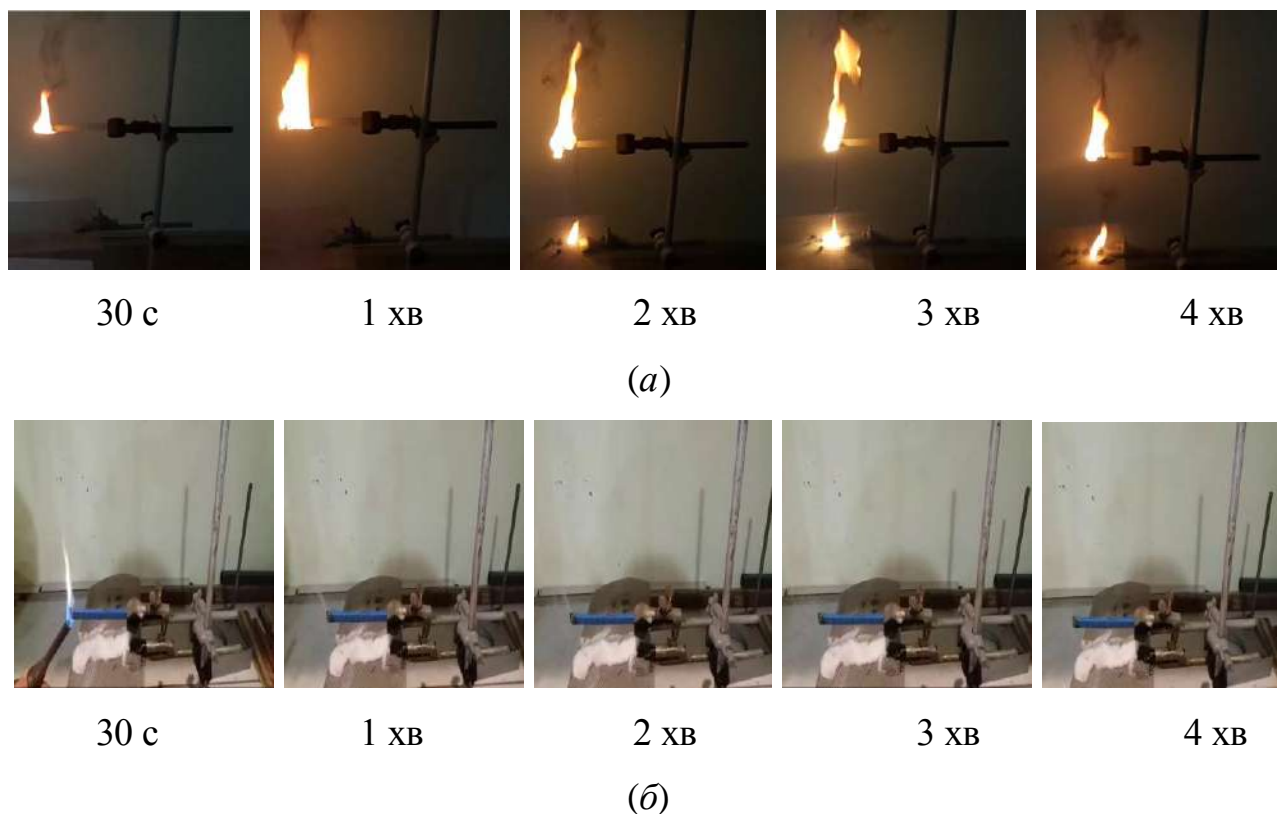


Рис. 4.8. Кінограми, які демонструють поширення полум'я по горизонтально закріплених зразках: а – епоксидна композиція, затверднена рера; б – епоксидна композиція затверднена антипіреном-затвердником

Додавання навіть невеликої кількості купрум(II) гексафлуорсилікату (11 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого) до епоксіамінної композиції суттєво впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні. При дії полум'я пальника на зразок композиції з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 11, 22 та 44 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. Тривалість самостійного горіння цих

композицій не перевищувала 45 секунд. Займання підкладеної вати не відбувалося.

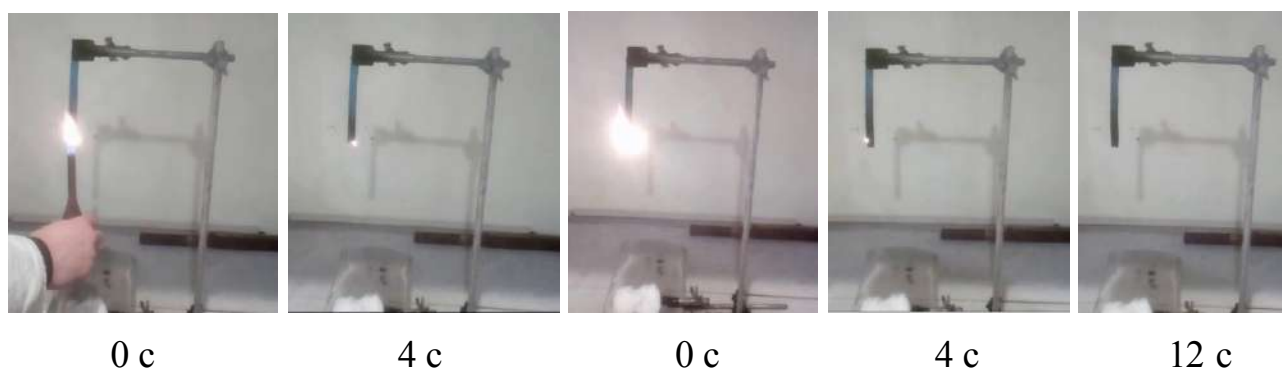
При дії полум'я пальника на зразок композицій з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 66 та 88 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого спостерігалась деформація зразків під дією полум'я, але після видалення полум'я зразки взагалі самостійно не горіли (рис. 4.8 (б)).

Оскільки полум'я по зразках композицій, що містять антипірен, в горизонтальному напрямку не поширюється, то для таких зразків визначали швидкість поширення полум'я по зразках, розташованих у вертикальному положенні. Відтак встановлено (табл. 4.8), що найкращі критерії мають зразки композицій з вмістом антипірена 44 та 66 мас. ч. Тривалість горіння цих зразків не перевищувала 10 с після двократного піднесення полум'я пальника, а сумарний час горіння серії із п'яти зразків не перевищував 50 с. Жоден із зразків не горів та не тлів до затискача, а підкладена вата не займалася, оскільки не відбувалося падіння палаючих крапель. Зразки не горіли та не тліли більш як 30 с після другого видалення полум'я (рис. 4.9).

Таблиця 4.8

Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuSiF_6 , розташованих у вертикальному положенні (ГОСТ 28157-89)

Критерії оцінки	Вміст антипірену, мас. ч.				
	11	22	44	66	88
Сумарний час горіння зразка, с	404	28	8	9	11
Сумарний час горіння серії із п'яти зразків, с	2022	138	41	47	56
Тривалість горіння і тління зразка після другого піднесення полум'я, с	218	21	14	11	15
Кількість зразків, які прогоріли до затискача	5	0	0	0	0
Наявність палаючих крапель, від яких займалася вата	+	-	-	-	-



Перше піднесення полум'я

Друге піднесення полум'я

Рис. 4.9. Кінограми, які демонструють поширення полум'я по вертикально закріплених зразках епоксидної композиції затвердненої антипіреном-затвердником

Отже, згідно з ГОСТ 28157-89 композиції з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 44 та 66 мас. ч. належать до найвищої категорії стійкості до горіння ПВ-0 (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

Категорії стійкості до горіння зразків композицій з різним вмістом антипірена (згідно з ГОСТ 28157-89)

Композиції	Вміст антипірену, мас. ч.					
	0	11	22	44	66	88
Категорія стійкості до горіння	ПГ	–	ПВ-1	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-1

Поряд з розглянутими параметрами пожежної небезпеки найбільш небезпечним для людей при пожежах в приміщеннях є дим. Тому вкрай важливими є дослідження скеровані на вивчення впливу антипірена-затвердника на процеси димоутворення в умовах горіння та тління епоксіамінних композицій. Для оцінки димоутворювальної здатності визначали коефіцієнт димоутворення в режимі тління та горіння. Отримані результати наведені на рис. 4.10 та 4.11.

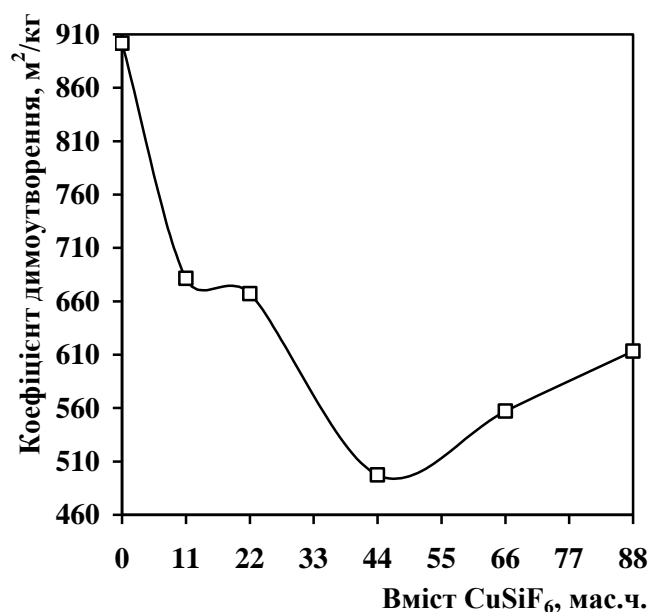


Рис. 4.10. Результати експериментальних досліджень з визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі тління

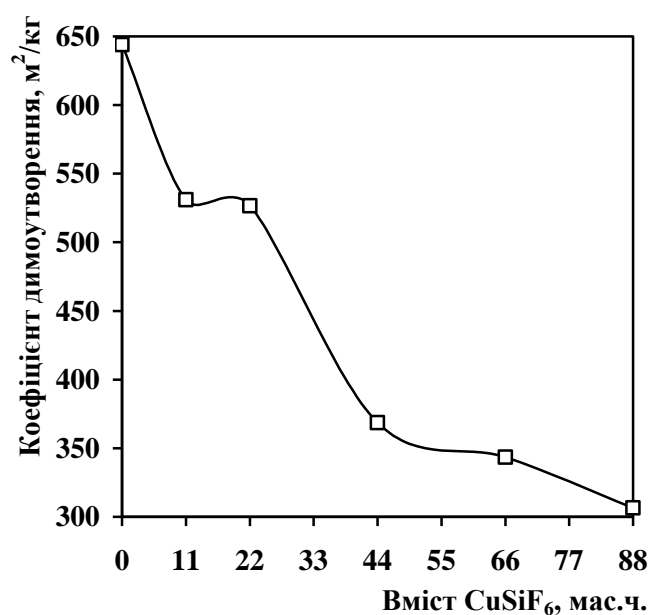


Рис. 4.11. Результати експериментальних досліджень з визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі горіння

Найнижче значення коефіцієнта димоутворення в режимі тління визначене для композиції з вмістом антипірена 44 мас. ч., така композиція відноситься до матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю. Оскільки коефіцієнт димоутворення в цьому ж режимі для інших композицій перевищує

500 м²/кг, тому вони належать до матеріалів з високою димоутворювальною здатністю.

При визначенні коефіцієнта димоутворення в режимі горіння матеріалів простежується інша закономірність. Введення антипірену в кількості 44 мас. ч. і вище переводить композиції із групи матеріалів з високою димоутворювальною здатністю в групу матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю. Коефіцієнт димоутворення композиції з вмістом антипірену 88 мас. ч. приблизно вдвічі менший, аніж вихідної композиції.

4.6. Висновки

Отже, результати ІЧ-спектроскопічних досліджень підтвердили участь купрум(II) гексафлуорсилікату у формуванні просторової сітки в процесі затверднення епоксіамінної композиції. Процеси комплексоутворення в системі ЕД – *пера* – CuSiF₆, що супроводжуються вивільненням енергії завдяки появі додаткових координаційних зв'язків Cu(II)–N призводять до зниження теплотворної спроможності модифікованої епоксіамінної композиції стосовно вихідної майже у півтора раза. Очевидно, що саме координаційні зв'язки є відповідальними за пониження горючості металкоординованих епоксіамінних полімерів.

Було встановлено, що зразок модифікованої купурум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції вирізняється вищою термостійкістю порівняно з вихідною композицією. Температура завершення процесу згоряння композиції при введенні антипірена суттєво знижується, що свідчить про самозгасаючий характер процесу горіння модифікованої композиції.

Кероване модифікування епоксіамінних композицій купрум(II) гексафлуорсилікатом призводить до стрімкого зниження показників групи горючості, підвищення температур займання та самозаймання та переводить їх з групи горючих матеріалів середньої займистості в групу важкогорючих.

Результати вивчення закономірностей поширення полум'я по поверхні зразків епоксиполімерних матеріалів засвідчили, що композиції з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 44 та 66 мас. ч. не поширюють полум'я і належать до найвищої категорії стійкості до горіння ПВ-0.

Введення антипірену в епоксіамінну композицію призводить до зниження коефіцієнта димоутворення в режимі горіння та тління та забезпечує переведення модифікованих композицій із групи матеріалів з високою димоутворювальною здатністю в групу матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю.

РОЗДІЛ 5

ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ПРОТИПОЖЕЖНОГО ЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ

5.1. Обґрунтування оптимального складу епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою

Одним з основних напрямків покращення властивостей епоксикомпозитних матеріалів є підбір оптимальної рецептури та технологічних режимів формування. Регулювання співвідношення інгредієнтів у композиції і режимів термічної обробки здебільшого забезпечує отримання матеріалу з наперед заданими властивостями.

Аналіз отриманих результатів досліджень впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на параметри пожежної небезпеки епоксіамінних композицій підтверджує високу ефективність використання його в якості антипірена реакційноздатного типу. Порівняльна оцінка параметрів пожежної небезпеки вихідної та модифікованих композицій свідчить, що вони суттєво залежать від складу епоксіамінних композицій, а точніше від вмісту купрум(II) гексафлуорсилікату.

На рис. 5.1. представлено межі зміни основних показників пожежної небезпеки (температур займання та самозаймання, коефіцієнта димоутворення та максимальної температури газоподібних продуктів згоряння) епоксіамінних композицій залежно від вмісту антипірену. Простежується нелінійна залежність всіх наведених показників від вмісту антипірену. Існує оптимальна область концентрацій антипірена (22-66 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого), за якої композиції характеризуються підвищеною пожежною безпекою. За верхньої межі цієї області в порівнянні з нижньою композиції матимуть найвищу температуру займання та самозаймання та найнижче значення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння.

Хоча подальше збільшення вмісту антипірена позитивно відображається на параметрах пожежної небезпеки епоксіамінних композицій, воно

технологічно невиправдане, оскільки суттєво зростає в'язкість композиції. А це може негативно відобразитися на часовому інтервалі переробки полімеру та якості отриманого виробу.

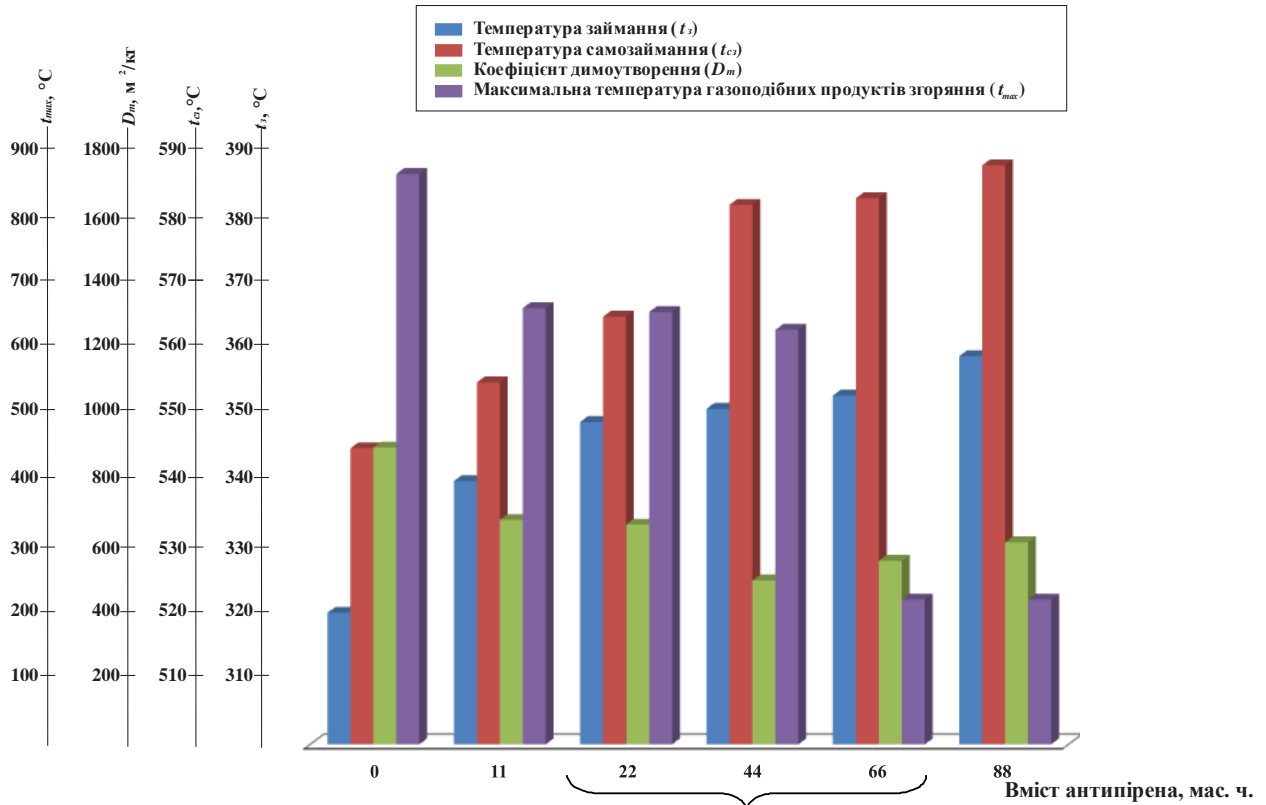


Рис. 5.1. Залежність властивостей епоксіамінних композицій від вмісту антипірену (мас. ч.)

Тому для отримання модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою, що можуть бути досить легко перероблені у виріб, був підібраний такий компонентний склад, мас. %:

епоксидна діанова смола ЕД-20	56,2-74,6;
поліетиленполіамін	6,7-9,0;
купрум(II) гексафлуорсилікат	16,4-37,1.

Такі якісні характеристики композицій як здатність повністю заповнювати форми складної конфігурації, відсутність розтріскування і утворення спаїв, гладкість поверхні, можливість завантажуватися у форму й

вивантажуватися з неї, а також формуватися у заготовки механічними способами, здатність швидко тверднути, перероблятися литтям під тиском і литтєвим пресуванням, забезпечувати як однорідність виробів по всій масі, так й ідентичність всіх деталей даного типу гарантуватимуться за умови дотримання наступних умов приготування композиції.

На першому етапі необхідно отримати антипірен-затвердник. Для цього відповідну наважку *pера* та купрум(II) гексафлуорсилікату ретельно змішували до утворення однорідної суспензії. За кімнатної температури впродовж доби отримана суспензія перероджувалася в кристалічний комплекс. Приготований антипірен-затвердник у відповідній кількості додавали до наважки епоксидної смоли та перемішували. Для формування виробів отриману композицію необхідно використати впродовж 2-3 годин після змішування з антипіреном-затвердником. Повне затверднення композиції відбувається впродовж доби за кімнатної температури.

5.2. Оцінка параметрів пожежної небезпеки матеріалів на основі деревини з використанням модифікованих епоксіамінних композицій

Універсальне поєднання високих фізичних, механічних, діелектричних та хімічних властивостей зумовлює надзвичайно широкі можливості застосування епоксидних смол. З розвитком техніки та промисловості епоксидні смоли та матеріали на їх основі знаходять все нові галузі застосування, причому, як правило, не поступаються зайнятими позиціями іншим матеріалам [5].

Отримані в роботі епоксіамінні композиції модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом можуть стати основою для виробництва матеріалів різноманітного призначення – клеїв, заливних компаундів, пресматеріалів, лакофарбових покриттів, зв'язуючих для скло- чи вуглепластиків, шпаклівок, преміксів, герметиків, наливних підлог, тощо. Оскільки такі матеріали мають підвищену пожежну безпеку, є самозгасаючими та важкогорючими, вони з успіхом можуть застосовуватися на об'єктах, де висуваються підвищені вимоги щодо пожежної безпеки.

Одним із перспективних напрямків є застосування епоксидних смол в композиційних матеріалах на основі подрібненої деревини. У виробництві деревостружкових плит існує проблема їх підвищеної пожежної небезпеки, яка може бути вирішена в основному лише завдяки зниженню горючості смол, які використовують в якості клею для консолідації деревних частинок. Для її вирішення запропоновано використовувати розроблену композицію з оптимальним, визначеним в п. 5.1., вмістом антипірена.

Переваги та доцільність використання купрум(II) гексафлуорсилікату в якості антипірена епоксидних клейових композицій при виготовленні деревостружкових плит було експериментально обґрунтовано на підставі дериватографічних досліджень, визначення групи горючості та швидкості поширення полум'я. Для цього проводили порівняльну оцінку властивостей деревостружкових зразків з використанням вихідної та модифікованої композицій (рис. 5.2).



Рис. 5.2. Деревостружкові зразки з використанням епоксидних клейових композицій: а – без антипірена; б – з антипіреном

За результатами дериватографії встановлено, що на першій стадії термолізу зразка без антипірена (рис. 5.3) в області температур 20-104°C незначна втрата маси, яка супроводжується неглибоким ендотермічним ефектом на кривій ДТА, відповідає випаровуванню хімічно незв'язаної води.

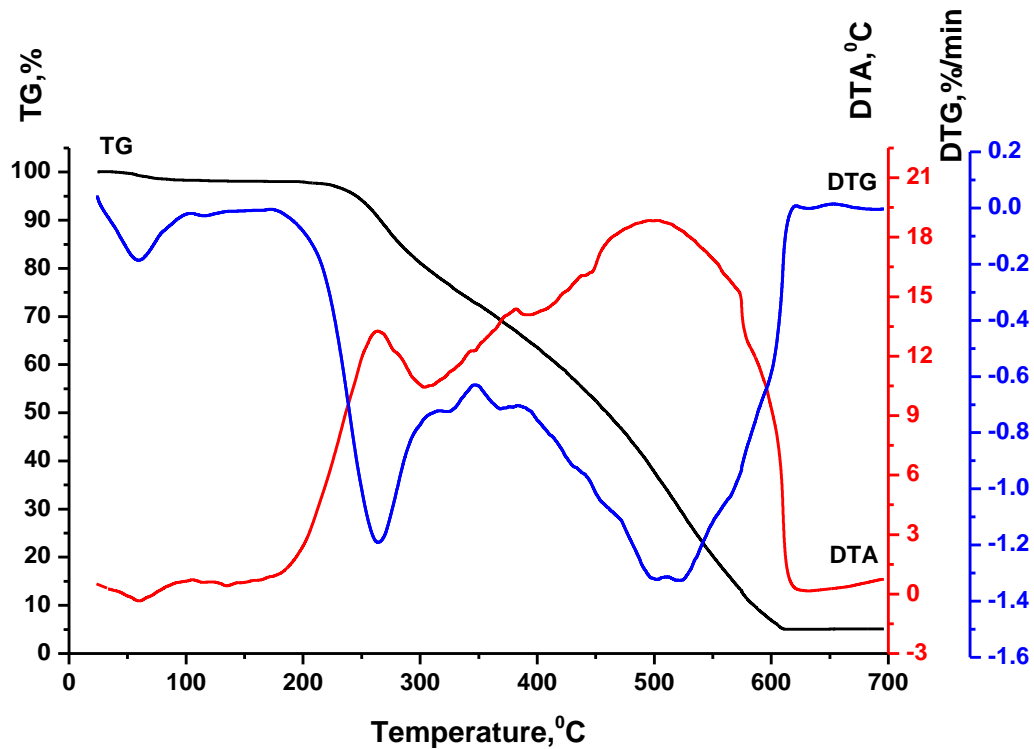


Рис. 5.3. Термограма деревостружкового зразка з використанням епоксидної клейової композиції без антипірена

Втрата маси ($\Delta m = 0,3\%$) на другій стадії, в області температур 104-176°C, відповідає виділенню конституційної води.

На третій стадії, в температурному інтервалі 176-308°C, інтенсивна втрата маси, яка супроводжується чітким ендотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 264°C, відповідає ендотермічним процесам піролізу деревини та термоокисним процесам продуктів піролізу.

В області температур 308-400°C (четверта стадія) відбувається полум'яне горіння летких продуктів розкладу деревини. Цьому процесу відповідає поява екзо ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 382°C.

На п'ятій стадії в температурному інтервалі 400-625°C відбувається згоряння карбонізованого залишку зразка, що супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 499°C.

Термограма деревостружкового зразка, що містить антипірен (рис. 5.4), є дещо схожою з термограмою зразка без антипірена, що свідчить про подібність протікання процесів на різних стадіях термолізу.

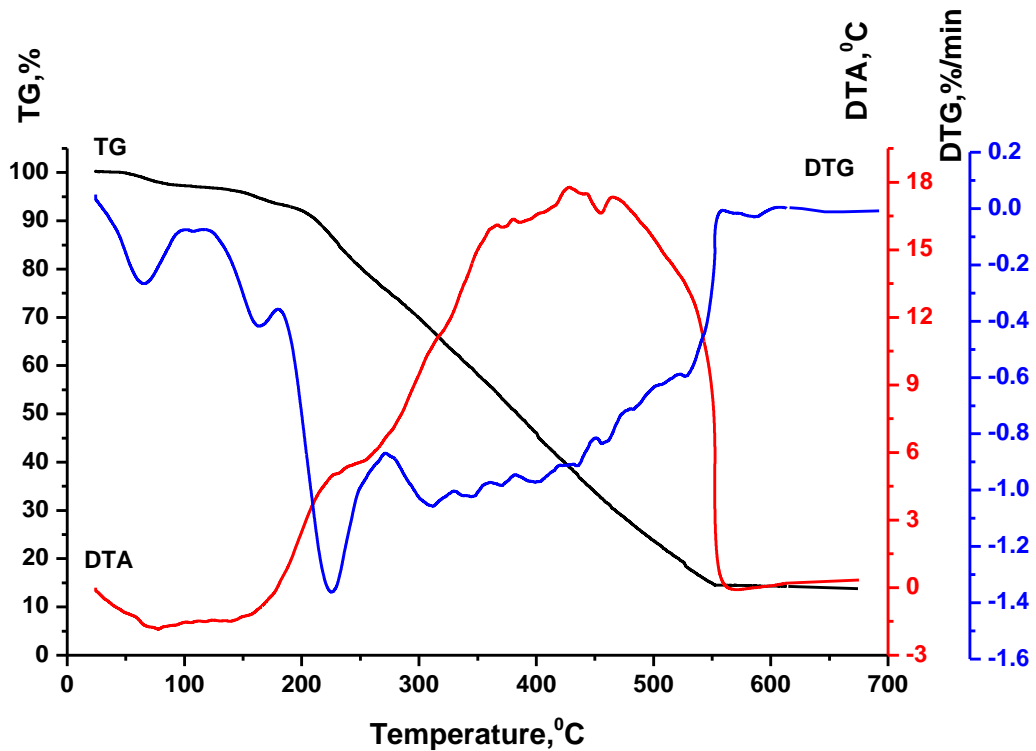


Рис. 5.4. Термограма деревостружкового зразка з використанням епоксидної клейової композиції з антипіреном

В області температур 20-109°C на першій стадії термолізу відбувається випаровування хімічно незв'язаної води. Цьому процесу відповідає неглибокий ендотермічний ефект на кривій ДТА.

На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 109-182°C відбувається випаровування конституційної води та летких продуктів, незв'язаних у тривимірну сітку полімеру. Процес ускладнений частковим розкладом антипірену, який супроводжується видіненням SiF_4 . Другій стадії відповідає поява ендоефекту на кривій на кривій ДТА.

В температурному інтервалі 182-272°C на третій стадії термолізу відбувається піроліз деревини, який ускладнений деструктивними й термоокисними процесами продуктів піролізу деревини та глибокою термоокисною деструкцією антипірена-затвердника. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА.

Слід відмітити, що зразок, який містить антипірен у порівнянні зі зразком без антипірена відрізняється вищою термічною стійкістю (табл. 5.1). Початок деструктивних процесів у зразку з антипіреном зміщений в область вищих температур (182°C) у порівнянні із зразком без антипірена (176°C).

Деструктивні та термоокисні процеси у зразку з антипіреном на третій стадії термолізу протікають менш інтенсивно у порівнянні із зразком без антипірена. Про це свідчить менша втрата маси зразка з антипіреном (17,6%) у порівнянні із зразком без антипірена (18,5%) та меншим за величиною екзотермічним ефектом.

Таблиця 5.1

Результати термогравіметричного аналізу деревостружкових зразків з використанням епоксидної клейової композиції

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси експ., %
деревостружковий зразок без антипірена	1	20-104	1,7
	2	104-176	0,3
	3	176-308	18,5
	4	308-400	16,0
	5	400-625	60,6
деревостружковий зразок з антипіреном	1	20-109	2,9
	2	109-182	3,7
	3	182-272	17,6
	4	272-392	27,8
	5	392-571	33,4

На четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 272-392°C відбувається згоряння летких продуктів розкладу деревини та органічної складової комплексу. Цьому процесу відповідає екзотермічний ефект з максимумом за температури 373°C.

На п'ятій стадії термолізу в температурному інтервалі 392-571°C відбувається згоряння карбонізованого залишку зразка. Цей процес супроводжується появою екзотермічного ефекту з максимумом за температури 435°C. Слід відмітити, що остання стадія термолізу зразка, який містить антипірен, завершується за більш низьких температур (571°C) у порівнянні із зразком без антипірена. Максимум екзотермічного ефекту згоряння залишку зразка з антипіреном зміщений в область нижчих температур та є меншим у порівнянні із зразком без антипірена. Це свідчить про самозгасаючий характер горіння купрумвмісного зразка.

Результати експериментального визначення показників групи горючості деревостружкових зразків з використанням епоксидних клейових композицій наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Результати експериментального визначення показників групи горючості деревостружкових зразків з використанням епоксидних клейових композицій за методикою ГОСТ 12.1.044-89

Показник властивостей композицій	Епоксидна композиція	
	без антипірена	з антипіреном
Температура реакційної камери до введення зразка, t_0 , °C	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів згоряння, t_{max} , °C	910	265
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	710	65
Тривалість досягнення максимальної температури, τ , с	100	300
Втрата маси, Δm , %	84,0	9,4
Група горючості	горюча, середньої займистості	важкогорюча

За значеннями максимального приросту температури та втрати маси деревостружковий зразок, отриманий з використанням епоксидної клейової

композиції, яка не містить антипірена, належить до горючих матеріалів. Залежно від тривалості досягнення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння такі зразки можна віднести до матеріалів середньої займистості.

Вплив антипірена купрум(II) гексафлуорсилікату проявляється у зростанні тривалості досягнення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння деревостружкового зразка приблизно на 200 с. При цьому максимальна температура газоподібних продуктів згоряння деревостружкового зразка з використанням епоксидної клейової композиції з антипіреном знижується на 645°C в порівнянні із зразками без антипірена. Суттєвою перевагою модифікованих зразків є значне зниження втрати маси. Отже, на підставі отриманих даних можна зробити висновок, що зразок з антипіреном є більш стійким до горіння і належить важкогорючих матеріалів.

Введення купрум(II) гексафлуорсилікату в епоксіамінну композицію впливає на швидкість поширення полум'я по деревостружкових зразках (табл. 5.3). Деревостружкові зразки, отримані з використанням епоксидних клейових композицій без антипірена легко займаються від полум'я пальника та горять до моменту вимушеного гасіння. Швидкість поширення полум'я по зразках розташованих в горизонтальному положенні не перевищує 40 мм/хв., тому їх можна віднести до категорії ПГ.

По деревостружковому зразку з вмістом антипірену полум'я практично не спроможне поширюватися і після займання полум'я швидко згасає ще до досягнення нульової відмітки. Сумарна тривалість самостійного горіння та тління такого горизонтально розташованого зразка не перевищує 19 с. Оскільки швидкість поширення полум'я для такого зразка неможливо визначити, то матеріал не може бути класифікований як ПГ. Тому визначали тривалість горіння і тління вертикально закріпленого зразка.

За результатами досліджень деревостружкові зразки, отримані з використанням епоксидних клейових композицій з антипіреном можна віднести до категорії стійкості матеріалу до горіння ПВ-0.

Таблиця 5.3

Результати експериментального визначення швидкості поширення полум'я по деревостружкових зразках з використанням епоксидних клейових композицій, розташованих в горизонтальному положенні (ГОСТ 28157-89)

Показник властивостей композицій	Епоксидна композиція	
	без антипірена	з антипіреном
Тривалість горіння на довжину, с:		
1 см	27	не поширює полум'я, згасає до нульової відмітки
2см	51	
3см	80	
4см	104	
5см	127	
Середня швидкість горіння, мм/хв	23,87	
Тривалість самостійного горіння, с	горить до моменту вимушеного гасіння	19

Ще одним із можливих варіантів використання самозгасаючих епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом є застосування їх в якості вогнезахисних покриттів дерев'яних конструкцій. Для визначення ефективності вогнезахисної дії покриття по деревині на основі розробленої композиції, випробовували зразки сосни покриті епоксидною композицією без антипірена та композицією модифікованою купрум(II) гексафлуорсилікатом (рис. 5.5). Покриття наносили двома шарами, загальна витрата вогнезахисного засобу становила в середньому 100-150 г/м².

Проведені дослідження з визначення ефективності захисту деревини згідно з ГОСТ 16363-98 (табл. 5.4) показали, що втрата маси зразків деревини, обробленої модифікованою епоксіамінною композицією становила 7,2%. Це дозволило віднести розроблене покриття до I групи вогнезахисної ефективності, що гарантує отримання важкогорючої деревини. Покриття на основі епоксіамінної композиції без антипірена, взагалі не забезпечує вогнезахисту деревини, оскільки втрата маси зразка значно перевищує 25%.

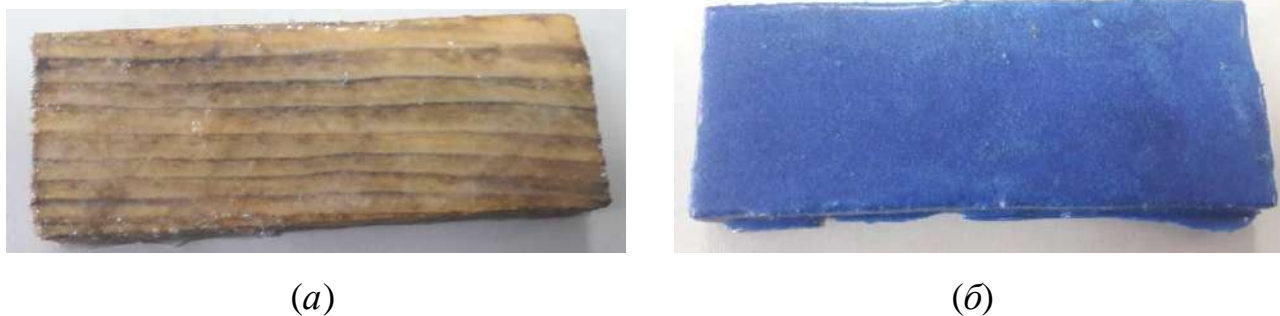


Рис. 5.5. Зразки деревини з нанесеним покриттям на основі епоксидних композицій: а – без антипірена; б – з антипіреном

Таблиця 5.4

Результати випробувань вогнезахисної ефективності епоксіамінних композицій, нанесених на поверхню деревини, згідно з ГОСТ 16363-98

Показник властивостей покриття	Покриття на основі епоксидної композиції	
	без антипірена	з антипіреном
Втрата маси після випробувань, %	83,5	7,2
Група вогнезахисної ефективності	покриття не забезпечує вогнезахисту	I

Отже, отримані дані свідчать про високу ефективність застосування модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінних композицій для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини.

5.3. Техніко-економічна ефективність розроблених епоксіамінних композицій

Як зазначено вище, матеріали на основі епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом можуть бути впроваджені в найрізноманітніших галузях промисловості, а саме в будівництві, суднобудуванні, приладобудуванні, автомобілебудуванні, електротехнічній промисловості тощо.

Тому була проведена калькуляція собівартості 1 кг епоксіамінної композиції модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом (табл. 5.5) та наведені техніко-економічні показники (табл. 5.6).

Таблиця 5.5

Калькуляція собівартості 1 кг епоксидної композиції

Статті витрат	Витрати на 1 кг епоксидної композиції, грн
Сировина і основні матеріали	202
Енергоресурси	14
Заробітна платня робочих	50
Витрати на соціальні потреби	12
Умовно-змінні витрати	278
Умовно-постійні витрати	76
Повна собівартість	354

Таблиця 5.6

Техніко-економічні показники

Показники	Одиниці виміру	Величина показника
Річна виробнича потужність	кг	43800
Капітальні вклади	тис. грн	15505
Чисельність робочих	чол.	2
Собівартість 1 кг продукції	грн	354
Відпускна ціна (без ПДВ)	грн	390
Ціни основних конкурентів	грн	350-500
Рентабельність виробництва	%	33%
Термін окупності капітальних вкладень	рік	2

Отже, техніко-економічні розрахунки свідчать про доцільність впровадження епоксидної композиції модифікованої купрум(II)

гексафлуорсилікатом. При річній виробничій потужності 43800 кг, додаткові капітальні вкладення на організацію виробництва становлять 15505 тис. грн, собівартість 1 кг продукції становитиме 354 грн, рентабельність виробництва – 33%, термін окупності капітальних вкладень – 2 роки. Порівняння розробленої композиції з існуючими аналогами свідчить про те, що епоксіамінна композиція модифікована купрум(II) гексафлуорсилікатом має підвищену пожежну безпеку, а її ціна практично не відрізняється від цін основних конкурентів.

5.4. Технологічні рекомендації щодо отримання самозгасаючих епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою та матеріалів на їх основі

Самозгасаючі важкогорючі епоксіамінні композиції, модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом, запропоновано отримувати за періодичним одно- чи двостадійним методом. За одностадійним методом отримують готову епоксіамінну композицію, яку необхідно використати для формування відповідного матеріалу впродовж 2-3 годин. За двостадійним методом отримують двохпаковочну модифіковану епоксидну композицію.

Принципова технологічна схема процесу отримання модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції за одностадійним методом зображена на рис. 5.6. Технологічний процес складається з наступних стадій: підготовка сировини; отримання купрум(II) гексафлуорсилікату; приготування антипірена-затвердника; отримання модифікованої епоксіамінної композиції; формування матеріалу.

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

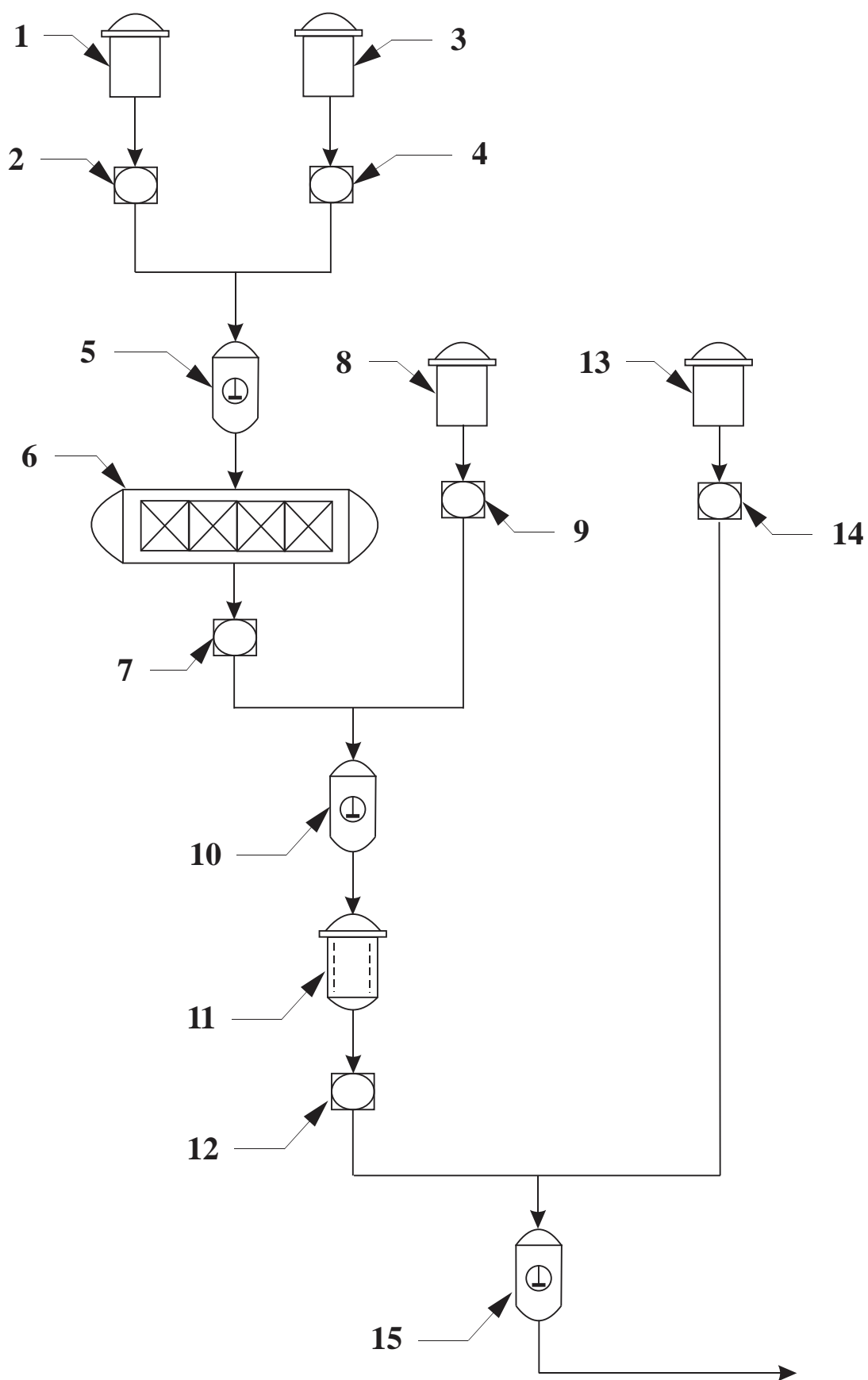


Рис. 5.6. Принципова технологічна схема одержання епоксіамінної композиції модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом:

1 – ємність з купрум(II) оксидом; 2 – ваговий мірник купрум(II) оксиду; 3 – ємність з гексафлуорсилікатною кислотою; 4 – ваговий мірник гексафлуорсилікатної кислоти; 5 – змішувач; 6 – сушарка; 7 – ваговий мірник купрум(II) гексафлуорсилікату; 8 – ємність з поліетиленполіаміном; 9 – ваговий мірник поліетиленполіаміну; 10 – змішувач; 11 – ваговий мірник антипірена-затвердника; 12 – ємність з епоксидіановою смолою; 13 – ваговий мірник епоксидіанової смоли; 14 – змішувач

Купрум(II) гексафлуорсилікат готується шляхом змішування купрум оксиду з гексафлуорсилікатною кислотою, які подаються з ємностей 1 та 3 через вагові мірники 2 та 4 відповідно в змішувач 5, оснащений лопастною мішалкою. Нижче наведені норми завантаження компонентів в змішувач 5 (мас. ч.):

купрум оксид	1;
гексафлуорсилікатна кислота	4.

Перемішування проводять за кімнатної температури до отримання однорідного темно-синього розчину. Розчин подається в сушарку 6, де відбувається його випарювання, в результаті чого отримується білий порошок купрум(II) гексафлуорсилікату.

Для отримання антипірена-затвердника купрум гексафлуорсилікат через ваговий мірник 7, а *рера* з ємності 8 через ваговий мірник 9 завантажують в змішувач 10, який оснащений лопастною мішалкою. Норми завантаження компонентів в змішувач 10 (мас. ч.):

поліетиленполіамін	1,75;
купрум(II) гексафлуорсилікат	2,05.

Перемішування проводять за кімнатної температури до отримання однорідної суспензії. Суспензію подають в реактор 11 з паровою оболонкою, де в результаті відстоювання впродовж доби за кімнатної температури вона перетворюється в кристалічний комплекс. Оскільки реакція екзотермічна, реактор охолоджується водою.

З ємності 13 через ваговий мірник 14 завантажують епоксидіанову смолу в апарат 15, який оснащений лопастною мішалкою. Ємність 15 обладнана оболонкою для обігріву. У випадку використання епоксидних смол з високою в'язкістю (наприклад, ЕД-16), перед дозуванням їх розігрівають.

З реактора 11 через ваговий мірник 12 в апарат 15 подається у вигляді кристалів антипірен-затвердник. Норми завантаження компонентів в апарат 15 (мас. ч.):

епоксидіанова смола	100;
антипірен-затвердник	34-78.

Перемішування зв'язуючого із антипіреном-затвердником проводять за кімнатної температури. З апарату 15 готова композиція подається на формування виробів.

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

До основних стадій технологічного процесу отримання двохупаковочної модифікованої епоксидної композиції за двостадійним методом належать: підготовка сировини; отримання купрум(II) гексафлуорсилікату; приготування антипірена-затвердника; фасування антипірена-затвердника; фасування епоксидіанової смоли.

Після перевірки технологічних характеристик вихідної сировини отримують купрум(II) гексафлуорсилікат, який в подальшому використовують для приготування антипірена-затвердника. 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.

Робоча композиція готується на місці проведення робіт за 10-15 хвилин до її використання. Дозування матеріалів проводять ваговим методом, зв'язуюче та антипірен-затвердник у відповідній пропорції (масове співвідношення зв'язуюче:антипірен-затвердник повинне становити 10:7) змішують вручну або механізовано за допомогою дрелі з гвинтовою насадкою. Порядок змішування компонентів при виготовленні робочої композиції такий: в зв'язуюче при постійному перемішуванні вводиться антипірен-затвердник, перемішування відбувається до отримання однорідної маси. Після перемішування робоча композиція може бути використана впродовж 2-3 годин.

Перед використанням композиції форма, деталь або поверхня, на яку наноситиметься композиція, повинна бути заздалегідь підготовлена. Поверхня дерев'яних конструкцій повинна бути очищена від забруднень, пилу, жирних плям. Деревина згідно з ГОСТ 2140 повинна бути сухою, без гнилісних пошкоджень, вологість дерев'яних конструкцій не повинна перевищувати 15%. При наявності на деревині старого покриття неналежного стану, його необхідно видалити доступним методом. Очищення дерев'яних поверхонь від бруду, старої фарби, жироподібного шару відбувається шляхом зіскоблювання шкребком або іншим інструментом; видалення пилу – щітками або шляхом обдування стиснутим повітрям. При наявності стійких забруднень їх видалення відбувається струменем водного розчину миючого засобу. Чистоту поверхонь перевіряють, проводячи по поверхні ватним тампоном чи білим фільтрувальним папером. При цьому тампон і папір не повинні забруднюватися.

Після підготовки поверхні композиція може наноситися як вручну за допомогою пензлів, аплікаторів, так і механізовано за допомогою агрегатів пневматичного розпилення або зануренням.

Для нанесення композиційного матеріалу за допомогою пензля, чистий пензель змочують в композиції і відтискають. 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 до повного зафарбування дерев'яної поверхні.

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.

При нанесенні композиційного матеріалу пневматичним розпилюванням діаметр вихідного сопла повинен бути не менше 0,6 мм. Процес нанесення покриття здійснюють 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.

Струмінь композиції скеровують 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.

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.

Композиційний матеріал можна наносити в один або декілька шарів. При цьому нанесення кожного наступного шару повинно проводитися після повного висихання попереднього. Міжшарове сушіння покриття повинне становити 0,5-1 години при температурі вище 15°C та вологості повітря не більше 70%. Мокрий шар покриття повинен бути без напливів, а після висихання не повинен утворювати усадкові тріщини. Повне затверднення матеріалу відбувається впродовж 24 годин.

Кінцевий контроль якості покриття в літній період (температура навколишнього середовища 20-35°C) здійснюється не менш ніж через 2 доби, а в інші періоди (температура навколишнього середовища 5-15°C) не менш ніж через 5 діб після нанесення останнього шару. Контроль здійснюється за такими показниками: зовнішній вигляд покриття; товщина покриття. Покриття повинно бути суцільним, без тріщин, рівномірної товщини, без підтікань, відшарування і шагрені. Заміри товщини вогнезахисного покриття на дерев'яних поверхнях проводяться за наступною методикою: лезом зрізають вогнезахисне покриття розміром 10x10 мм та мікрометром визначається товщина сухого шару. Заміри проводять через кожні 15-20 метрів довжини об'єкта вогнезахисту, але не менш ніж в 10 рівномірно розташованих точках. При цьому середнє відхилення між результатами 10 замірів не повинно перевищувати 15%, а середня товщина вогнезахисного покриття не повинна бути менше ніж 0,2 мм.

При порушенні цілісності покриття в окремих місцях, якщо площа сягає менше 25% загальної площі, ушкоджене покриття необхідно відновити. Пошкоджене покриття спочатку треба видалити, а потім нанести повторно. У разі виникнення відшарувань покриття від поверхні, здуття, появи наскрізних тріщин, що займають більше 25% площі обробленої поверхні; закінчення строку експлуатації покриття (втрати вогнезахисної здатності) покриття

необхідно повністю замінити. Якщо після закінчення строку експлуатації (втрата вогнезахисної здатності) покриття не має дефектів та пошкоджень (здуттів, відшарувань, тріщин), то допускається повторне нанесення суміші на старе покриття. Покриття можна експлуатувати в закритих приміщеннях та під навісом (відсутність дії атмосферних опадів, прямого сонячного випромінювання) за температур від -40°C до $+80^{\circ}\text{C}$.

5.5. Проект технічних умов на самозгасаючу епоксіамінну композицію

1. Загальні положення

Ці технічні умови (ТУ) поширюються на самозгасаючу модифіковану епоксіамінну композицію (далі – композицію), яку отримують шляхом змішування основи (зв'язуючого) з антипіреном-затвердником. Композиція призначена для використання в якості вогнезахисних покриттів, заливних і просочувальних компаундів, зв'язуючих для скло- чи вуглепластиків, клеїв, герметиків, лакофарбових матеріалів, пресматеріалів, полімербетонів, пінопластів, наливних підлог в електротехнічній, радіоелектронній промисловості, авіа-, судно- і машинобудуванні, в будівництві.

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 12.3.002-75 ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности

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

ГОСТ 12.2.037-78 ССБТ. Техника пожарная. Требования безопасности (ССБП. Техніка пожежна. Вимоги безпеки)

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. Важкогорюча самозгасаюча епоксіамінна композиція повинна виготовлятися згідно з вимогами цих технічних умов та 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 антипіреном-затвердником, год., не менше: 5,0

Фізико-механічні властивості антипірена-затвердника повинні відповідати вимогам:

- зовнішній вигляд: темно-сині кристали;
- густина, г/см³: 1,9.

3.2. Для виготовлення важкогорючої самозгасаючої епоксіамінної композиції необхідно змішати основу та антипірен-затвердник у масовому співвідношенні 10:7.

3.3. Пакування

Важкогорючу самозгасаючу епоксіамінну композицію пакують у спеціальний металевий контейнер, який складається з двох секцій. Задля того, щоб отримати можливість використовувати посудини, які виготовлені з

полімерів, для пакування потрібно, щоб вони відповідали відповідним нормативним документам.

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 важкогорючої самозгасаючої епоксіамінної композиції, встановленого цими ТУ. Маркування повинно містити наступну інформацію:

- назва підприємства-виробника, адреса;
- назва та марка важкогорючої самозгасаючої епоксіамінної композиції;
- 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 важкогорючої самозгасаючої епоксіамінної композиції;
- позначка цих ТУ;
- маса нетто, брутто, кг;
- номер зміни (номер партії);
- дата виготовлення;
- строк зберігання.

4. Вимоги безпеки та охорони довкілля

4.1. Епоксіамінні композиції відносяться до групи важкогорючих матеріалів згідно з ГОСТ 12.1.044.

Усі загальні норми пожежної безпеки повинні відповідати вимогам згідно таких нормативних документів, як ГОСТ 12.1.004 і НАПБ А. 01.001.

4.2. Компоненти, з яких виготовляються важкогорючі самозгасаючі епоксіамінні композиції, повинні зберігатися в герметично закритих контейнерах в звичайних заводських приміщеннях, які добре провітрюються. Температурний режим в цих приміщеннях повинен коливатись в межах 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 важкогорючими самозгасаючими епоксіамінними композиціями 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 пасти 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 важкогорючі самозгасаючі епоксіамінні композиції не шкідливі для людей і не виділяють в процесі експлуатування при нормальних температурних умовах шкідливих речовин.

4.12. В умовах виробництва важкогорючі самозгасаючі епоксіамінні композиції 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 безпеки згідно з ГОСТ 12.1.007.

5. Правила приймання

5.1. Приймання важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій проводиться партіями. Партією вважається будь-яка кількість важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій виготовлена з однієї партії сировини за одним технологічним режимом, показниками якості, компонентним складом, які супроводжуються одним документом про якість. Ємності з важкогорючими самозгасаючими епоксіамінними композиціями, що відвантажуються споживачам, повинні іти у супроводі з документом, що повинен містити таку інформацію:

- назва підприємства-виробника та (за необхідності) дистриб'ютора важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій;
- повне позначення важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій;

- марка важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій;
- номер партії;
- дата виготовлення;
- маса нетто і брутто;
- штамп ВТК;
- гарантійний строк зберігання;
- позначка цих ТУ.

5.2. Для перевірки відповідності якості важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій вимогам цих ТУ підприємство-виробник повинне провести ряд випробувань, саме приймально-здавальні, періодичні, типові і сертифікаційні випробування.

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

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

5.5. Типові випробування важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій проводять у випадку заміни сировини на відповідність всім вимогам цих ТУ.

5.6. Сертифікаційні випробування важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій 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 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 важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій 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 важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій заливають у відповідні відсіки двохсекційного металевго 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 важкогорючі самозгасаючі епоксіамінні композиції, повинна бути щільно закрита та опломбована.

7.5. Основа композиції і затвердник зберігають у сухих складських приміщеннях в герметично закритій тарі виробника. Важкогорючі самозгасаючі епоксіамінні композиції 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 важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій потрібно здійснювати при температурному режимі в межах від -20°C до $+60^{\circ}\text{C}$.

9. Гарантії виробника

9.1. Виробник гарантує відповідність важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій вимогам цих ТУ при дотриманні замовником умов транспортування і зберігання, обумовлених даними ТУ.

9.2. Гарантійний строк зберігання важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій, при дотриманні вимог даних ТУ, 24 місяці з дати виготовлення при зберіганні у щільно закритій і непошкодженій заводській упаковці при температурному режимі в межах від + 5°C до + 30°C, в сухих умовах.

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

5.6. Висновки

За результатами експериментальних досліджень обґрунтовано оптимальний склад епоксіамінних композицій, що гарантує отримання на їх основі матеріалів з підвищеною пожежною безпекою.

Доведено високу перспективність використання модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції в матеріалах з деревини. Зокрема, деревостружковий зразок з вмістом антипірену порівняно із зразком без антипірену вирізняється вищою термічною стійкістю, вищою тривалістю досягнення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння та нижчою втратою маси при горінні, що дає змогу віднести його до важкогорючих матеріалів. За результатами досліджень тривалості горіння і тління деревостружкові зразки, отримані з використанням епоксидних клейових композицій з антипіреном можна віднести до категорії стійкості матеріалу до горіння ПВ-0.

На відміну від покриття на основі епоксіамінної композиції без антипірена, яке взагалі не забезпечує вогнезахисту деревини, покриття на основі модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної

композиції належить до I групи вогнезахисної ефективності, що гарантує отримання важкогорючої деревини.

Розроблена принципова технологічна схема одержання модифікованих епоксіамінних композицій. Обґрунтовані технологічні параметри переробки та розроблено технологічні рекомендації щодо створення епоксиполімерних матеріалів з підвищеною пожежною безпекою.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

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

2. Розроблено методику синтезу та отримано новий антипірен-затвердник епоксіамінних композицій у вигляді хелатного комплексу $[Cu(eta)(deta)]SiF_6$. Встановлено, що, на відміну від традиційних затвердників епоксидних смол, запропонований антипірен-затвердник має значно вищу термоокисну стійкість та не спроможний займатися та самозайматися при нагріванні до температур 450°C та 600°C відповідно.

3. Показано, що інкорпорування антипірену-затвердника в епоксіамінні композиції зумовлює підвищення термостійкості композиції на 13°C та збільшення величини коксового залишку на 7%. Згоряння органічної складової модифікованої композиції завершується за температури на 320°C нижчої аніж у немодифікованої композиції.

4. Застосування запропонованого антипірену-затвердника призводить до зростання температур займання та самозаймання, зниження максимальної температури газоподібних продуктів згоряння та втрати маси при горінні епоксіамінних композицій.

5. Встановлено, що модифікована композиція належить до важкогорючих матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю, не поширює полум'я та є самозгасаючою.

6. Результати проведених досліджень підтверджують перспективність застосування розроблених композицій в якості клею деревостружкових плит, а також для вогнезахисту дерев'яних конструкцій, для монтажу підвісних стель вестибюлів, сходових кліток, ліфтових холів, покриттів підлог коридорів, холів, фойє.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Claunch E.C. Forecasting on Composites – Markets, Products, and Demands / E.C. Claunch // *Journal of Textile & Apparel Technology & Management*. – 2015. – Vol. 9. – Issue 2. – P. 1–6.
2. <http://undicz.dsns.gov.ua/ua/Analiz-masivu-kartok-obliku-pozhezh.html>
3. Jin F.-L. Synthesis and application of epoxy resins: A review / F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 29. – P. 1–11.
4. Бобылев В.А. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра / В.А. Бобылев, А.Д. Еселев // *Лакокрасочная промышленность*. – 2009. – № 9. – С. 12–16.
5. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин – Казань: ПИК “Дом печати”, 2004. – 446 с.
6. Корольченко А.Я., Трушкин Д.В. Пожарная опасность строительных материалов / А.Я. Корольченко, Д.В. Трушкин – М: “Пожнаука”, 2005. – 232 с.
7. Кочнова З.А. Отвердители для эпоксидных пленкообразователей / З.А. Кочнова, Л.Г. Шодэ // *Лакокрасочные материалы и их применение* – 1995. – №3-4. – С. 42–47.
8. Helfand D. Recent developments in epoxy resins and curing agents / D. Helfand // *Journal of Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 68. – Issue 852. –P.73–79.
9. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. / Х. Ли, К. Невилл – М.: Энергия, 1973. – 416с.
10. Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Эпоксидные пленкообразующие / З.А. Кочнова, Л.Г. Шодэ // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1992. – №4. – С. 51–57.
11. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев – М.: Химия, 1982. – 230 с.
12. Lin S.C., Pearce E.M. Epoxy resins. II. The preparation, characterization, and curing of epoxy resins and their copolymers / S.C. Lin, E.M. Pearce // *Journal of*

Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1979. – Vol. 17. – Issue 10. – P. 3095–3119.

13. Chen C.S. New epoxy resins. I. The stability of epoxy–trialkoxymboroxines triaryloxyboroxine system / C.S. Chen, B.J. Bulkin, E.M. Pearce // Journal of Applied Polymer Science. – 1982. – Vol. 27. – Issue 4. – P. 1177–1190.

14. Arada B. Epoxy Resins IV: The Stability of the Epoxy-Triethanolamine Borate System / B. Arada, S.C. Lin, E.M. Pearce // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 1979. – Vol. 7. – Issue 3–4. – Pages 167–184.

15. Chen C.S. New epoxy resins. II. The preparation, characterization, and curing of epoxy resins and their copolymers / C.S. Chen, B.J. Bulkin, E.M. Pearce // Journal of Applied Polymer Science. – 1982. – Vol. 27. – Issue 9. – P. 3289–3312.

16. Iji M., Kiuchi Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds / M. Iji, Y. Kiuchi // Polymers for Advanced Technologies. – 2001. – Vol. 12. – Issue 7. – P. 393–406.

17. Iji M., Kiuchi Y. Self-extinguishing epoxy molding compound with no flame-retarding additives for electronic components / M. Iji, Y. Kiuchi // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2001. – Vol. 12. – Issue 12. – P. 715–723.

18. Patent 6143423 US, H01L29/12. Flame retardant epoxy resin compositions T. Shiobara, S. Okuse, T. Aoki, H. Kato; Shin-Etsu Chemical Co. Ltd., Japan. – Appl. No 09/055301; filed 06.04.1998; date of pat. 07.11.2000.

19. Patent 6190787B1 US, H01L29/12. Epoxy resin compositions for encapsulating semiconductors, and semiconductor devices M. Maeda, S. Iwasaki; Sumitomo Bakelite Co. Ltd., Japan. – Appl. No 09/242938; filed 02.06.1998; date of pat. 20.02.2001.

20. Wang T.-S. Syntheses, structure, reactivity, and thermal properties of epoxy-imide resin by phosphorylated triamine / T.-S. Wang, J.-F. Yen, M.-D. Shau // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 59. – Issue 2. – P. 215–225.

21. Chin W-K. Syntheses, structure, and thermal properties of epoxy-imide resin cured by phosphorylated diamine / W-K. Chin, M-D. Shau, W-C. Tsai // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1995. – Vol. 33. – Issue 3. – P. 373–379.

22. Идрисова С.Ш. Новые модификаторы-антипирены эпоксидных смол / С.Ш. Идрисова // *Пластические массы*. – 2002. – № 2. – С. 21–22.

23. Hwang S-H. Curing kinetics and thermal properties of diglicidylether of bisphenol A with various diamines / S-H. Hwang, J-C. Jung // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 81. – Issue 2. – P. 279–284.

24. Manfredi L.B. Processing and properties of resol and epoxy blends for resin transfer molding / L.B. Manfredi, J.A. Claro, J.M. Kenny, I. Mondragon Egana, A. Vazquez // *Polymer Composites*. – 1999. – Vol. 20. – Issue 5. – P. 675–682.

25. Tyberg C.S. Latent nucleophilic initiators for melt processing phenolic–epoxy matrix composites / C.S. Tyberg, P. Shih, K.N.E. Verghese, A.C. Loos, J.J. Lesko, J.S. Riffle // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – Issue 26. – P. 9033–9048.

26. Пожарная опасность строительных материалов / Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я. и др. / Под ред. А.Н. Баратова. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.

27. Wang C.-S. Meta-bromobiphenol epoxy resins: Applications in electronic packaging and printed circuit board / C.-S. Wang, J.R. Berman, L.L. Walker, A. Mendoza // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1991. – Vol. 43. – Issue 7. – P. 1315–1321.

28. Salmeia K.A. An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications / K.A. Salmeia, S. Gaan // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – Vol. 113. – P. 119–134.

29. Wang X. A effective flame retardant for epoxy resins based on poly(DOPO substituted dihydroxyl phenyl pentaerythritol diphosphonate) / X. Wang, L. Song, W. Xing, H. Lu, Y. Hu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 125. – Issue 3. – P. 536–541.

30. Wang X. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-

containing epoxy resins for flame retardance / X. Wang, Q. Zhang // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40. – Issue 2. – P. 385–395.

31. Wang C.-S. Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method / C.-S. Wang, C.H. Lin // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1999. – Vol. 37. – Issue 21. – P. 3903–3909.

32. Patent 6291627 US, C08G 59/14. Epoxy resin rendered flame retardant by reaction with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide C.-S. Wang, C.H. Lin; National Science Council, Taipei. – Appl. No 09/437985; filed 10.11.1999; date of pat. 18.09.2001.

33. Wang P. Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel DOPO-based triazole compound: Thermal stability, flame retardancy and mechanism / P. Wang, Z. Cai // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – Vol. 137. – P. 138-150.

34. Cheng K.-Ch. Thermal properties of main-chain phosphorus-containing epoxide cured with amine / K.-Ch. Cheng, S.-Y. Yu, W.-Y. Chiu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 83. – Issue 13. – P. 2733–2740.

35. Hsiue G.-H. Synthesis, characterization, thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins / G.-H. Hsiue, W.-J. Wang, F.-Ch. Chang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Vol. 73. – Issue 7. – P. 1231–1238.

36. 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. – Vol. 91. – Issue 11. – P. 2588–2594.

37. Wu C.S. Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents / C.S. Wu, Y.-L. Liu, Y.S. Chiu. – *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – Issue 15. – P. 4277–4284.

38. Yang C.-P. Syntheses of flame-retarding 4-phosphonomethyl-2,6-dibromophenyl trimellitate anhydrides and their reactivities toward epoxy resin / C.-P. Yang, T.-M. Lee // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1990. – Vol. 28. – Issue 4. – P. 887–906.

39. Martin F.J. Flammability of epoxy resins / F.J. Martin, K.R. Price // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1968. – Vol. 12. – Issue 1. – P. 143–158.

40. Levchik S.V. Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of carbon fibre-epoxy resin composites fire retarded with a phosphorus-based curing system / S.V. Levchik, G. Camino, L. Costa, M.P. Luda // *Polymer Degradation and Stability*. – 1996. – Vol. 54. – Issues 2–3. – P. 317–322.

41. Levchik S.V. Epoxy resins cured with aminophenylmethylphosphine oxide 1: Combustion performance / S.V. Levchik, G. Camino, M.P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes, Y. Henry // *Polymers for Advanced Technologies*. – 1996. – Vol. 7. – Issue 11. – P. 823–830.

42. Liu Y.-L. Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. III: Using phosphorylated diamines as curing agents / Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, Y.-S. Chiu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – Vol. 63. – Issue 7. – P. 895–901.

43. Wang C.-S. Synthesis and properties of epoxy resins containing bis(3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate / C.-S. Wang, J.-Y. Shieh // *European Polymer Journal*. – 2000. – Vol. 36. – Issue 3. – P. 443–452.

44. Shieh J.-Y. Effect of the organophosphate structure on the physical and flame-retardant properties of an epoxy resin / J.-Y. Shieh, C.-S. Wang // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* / – 2002. – Vol. 40. – Issue 3. – P. 369–378.

45. Levchik S.V., Weil E.D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature / S.V. Levchik, E.D. Weil // *Polymer International*. – 2004. – Vol. 53. – Issue 12. – P. 1901–1929.

46. Hsiue G.-H. Chemical modification of dicyclopentadiene-based epoxy resins to improve compatibility and thermal properties / G.-H. Hsiue, H.-F. Wei, S.-J. Shiao, W.-J. Kuo, Y.-A. Sha // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001. – Vol. 73. – Issue 2. – P. 309–318.

47. Hsiue G.-H. Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy V: Synergistic effect of phosphorus–silicon on flame retardancy / G.-H. Hsiue, Y.-L.

Liu, J. Tsiao // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 78. – Issue 1. – P. 1–7.

48. Халтуринский Н.А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов Н.А. Халтуринский, Т.А. Рудакова // *Химическая физика*. – 2008. – Том 27. – №6. – С. 73–84.

49. Леонова Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов / Д.И. Леонова // *Актуальные проблемы транспортной медицины*. – 2008. – № 3(13). – С.117–128.

50. Ушков В.А. Горючесть и дымообразующая способность композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров / В.А. Ушков, А.В. Копытин, В.А. Селезнев, В.А. Смирнов // *Пожаровзрывобезопасность*. – № 7. – Т. 26. – С. 5–15.

51. Ушков В.А. Эффективность броморганических антипиренов в эпоксидных композиционных материалах / В.А. Ушков, А.В. Копытин, Е.А. Шувалова, В.А. Смирнов // *Пожаровзрывобезопасность*. – № 6. – Т. 26. – С. 31–42.

52. Ломакин С.М. Замедлители горения для полимеров / С.М. Ломакин, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев, А.М. Кочнев, О.В. Стоянов, В.Ф. Шкодич, С.В. Наумов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – №7. – Т.15. – С. 71–86.

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

54. Patent 5994429 A US, C 08 K 9/08. Halogen-free flame-retardant epoxy resin composition / N. Honda, T. Sugiyama – № 08/737173; Заявл. 10.03.1995; Оpubл. 30.11.1999.

55. Patent 6291556 B1 US, C08K 63/00. Semiconductor encapsulating epoxy resin composition and semiconductor device / S. Osada, E. Asano, Sh. Ino, T. Aoki, K. Tomiyoshi, T. Shiobara – № 09/534386; Заявл. 24.03.2000; Оpubл. 18.09.2001.

56. 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.

57. Пат. 94870 Україна, МПК С 08 L 63/02. Спучувана вогнезахисна епоксидна композиція / Яковлева Р.А., Спірина О.Ю., Барсуков В.З. та ін. – № а201008312, Заявл. 05.07.2010; Опубл. 10.06.2011.

58. Пат. 37535 Україна, МПК С 08 L 63/02. Вогнетривка полімерна композиція / Обіженко Т.М., Яковлева Р.А., Попов Ю.В. – № 99084429, Заявл. 02.08.1999; Опубл. 15.05.2001.

59. Пат. 60777 Україна, 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; Опубл. 15.10.2003.

60. Xiao W. Study on the Flame-retardance and Thermal Stability of the Acid Anhydride-cured Epoxy Resin Flame-retarded by Triphenyl Phosphate and Hydrated Alumina / W. Xiao, P. He, G. Hu, B. He // Journal Fire Science. – 2001. – Vol. 19. – Issue 5. – P. 369–377.

61. La Rosa A.D. An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems / A.D. La Rosa, A. Recca, J.T. Carter, P.T. McGrail // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – Issue 14. – P. 4093–4098.

62. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные смолы / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2003. – №2. – С. 39–40.

63. Derouet D. Chemical modification of epoxy resins by dialkyl(or aryl) phosphates: Evaluation of fire behavior and thermal stability / D. Derouet, F. Morvan, J.C. Brosse // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 62. – Issue 11. – P. 1855–1868.

64. Liu Y.-I. Flame Retardancy of Dicyandiamide-Crosslinked Epoxy Resins Containing Phenolphthalein Structures and/or a Phosphorus-Containing Additive /

Y.-I. Liu, E.M. Pearce, E.D. Weil // *Journal Fire Science*. – 1999. – Vol. 17. – Issue 3. – P. 240–258.

65. Балакин В.М. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и физико-механические свойства эпоксидных компаундов / В.М. Балакин, П.В. Кулезнев, Е.Ю. Полищук // *Пластические массы*. – 2008. – № 3. – С. 36–37.

66. 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.

67. Zerda A.S. Organophosphorous additive for fortification, processibility, and flame retardance of epoxy resins / A.S. Zerda, A.J. Lesser // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 84. – Issue 2. – P. 302–309.

68. Li J. Mechanism of flame-retardant action of tris (2,3-dichloropropyl) phosphate on epoxy resin / J. Li, S. Chen, X. Xu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1990. – Vol. 40. – Issue 3–4. – P. 417–426.

69. Асеева Р.М. Снижение горючести полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Знание, 1981. – 280 с.

70. Богданова В.В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах / В.В. Богданова // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. статей*. – 2003. – Вып. 2. – С. 344–375.

71. Yang S. Synthesis of a phosphorus–nitrogen-containing flame retardant and its application in epoxy resin / S. Yang, Y. Hu, Q. Zhang // *High Performance Polymers* (<https://doi.org/10.1177/0954008318756496>).

72. Gu L. Two novel phosphorus–nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin / L. Gu, G. Chen, Y. Yao // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 108. – P. 68–75.

73. You G. Functional Group Effect on Char Formation, Flame Retardancy and Mechanical Properties of Phosphonate–Triazine-based Compound as Flame

Retardant in Epoxy Resin / G. You, Z. Cheng, Y. Tang, H. He // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54 (30). – P. 7309–7319.

74. You G. The synthesis and characterization of a novel phosphorus–nitrogen containing flame retardant and its application in epoxy resins / G. You, Z. Cheng, H. Peng, H. He // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131. – Issue 22. – P. 41079(1–8).

75. Huo S. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen type flame retardant composed of maleimide, triazine-trione, and phosphaphenanthrene and its flame retardant effect on epoxy resin / S. Huo, J. Wang, S. Yang, J. Wang, B. Zhang, B. Zhang, X. Chen, Y. Tang // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 131. – P. 106–113.

76. Пархоменко В.-П.О. Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // *Вісник ЛДУ БЖД*. – 2017. – №15. – С. 94–100.

77. Lu S.-Y. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers / S.-Y. Lu, I. Hamerton // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – Vol. 27. – Issue 8. – P. 1661–1712.

78. Wu C.S. Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents / C.S. Wu, Y.L. Liu, Y.S. Chiu // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – Issue 15. – P. 4277–4284.

79. 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. – Vol. 91. – Issue 11. – P. 2588–2594.

80. Mercado L.A. Flame retardant Epoxy resins Based on Diglycidyl-oxymethylphenylsilane / L.A. Mercado, J.A. Reina, M. Galia // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. – 2006. – Vol. 44. – Issue 19. – P. 5580–5587.

81. Sponton M. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins / M. Sponton, L.A. Mercado, J.C.

Ronda, M. Galia, V. Cadiz // *Polymer Degradation and Stability*. – 2008. – Vol. 93. – Issue 11. – P. 2025–2031.

82. Qian X. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: Preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system / X. Qian, L. Song, Y. Bihe, B. Yu, Y. Shi, Y. Hu, R. K. K. Yuen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 143. – Issue 3. – P. 1243–1252.

83. Peng C. Synthesis, thermal and mechanical behavior of a silicon/phosphorus containing epoxy resin / C. Peng, Z. Wu, J. Li, Z. Wang, H. Wang, M. Zhao // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – V. 132, Issue 46. – P. 1–10.

84. 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.

85. Яковлева Р. А. 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. 198–202.

86. 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. – Vol. 99. – P. 12–17.

87. 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.

88. 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.

89. Unlu S.M. Comparative study of boron compounds and aluminum trihydroxide as flame retardant additives in epoxy resin / S.M. Unlu, S.D. Dogan, M.

Dogan // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2014. – Vol. 25. – Issue 8. – P. 769–776.

90. Tang S. Synergistic flame-retardant effect and mechanisms of boron/phosphorus compounds on epoxy resins / S. Tang, L. Qian, Y. Qiu, Y. Dong // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2018. – Vol. 29. – P. 641–648.

91. Zhang T. Synthesis of a boron/nitrogen-containing compound based on triazine and boronic acid and its flame retardant effect on epoxy resin / T. Zhang, W. Liu, M. Wang, P. Liu, Y. Pan, D. Liu // *High Performance Polymers*. – 2017.– Vol. 29. – Issue 5. – P. 513–523.

92. Zhou Y. Catalytic pyrolysis and flame retardancy of epoxy resins with solid acid boron phosphate / Y. Zhou, J. Feng, H. Peng, H. Qu, J. Hao // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 110. – P. 395–404.

93. Yang H. Effect of borates on thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins using polyhedral oligomeric silsesquioxane as a curing agent / H. Yang, X. Wang, B. Yu, L. Song, Y. Hu, R.K.K. Yuen // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Vol. 535. – Pages 71–78.

94. 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.

95. Ушков В.А. О влиянии неразлагающихся наполнителей на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов / В.А.Ушков, В.М. Лалаян, С.М. Ломакин, Д.И. Невзоров // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2013. – №6. – Т.22. – С. 32–39.

96. Ушков В.А. Горючесть и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов с разлагающимися минеральными наполнителями / В.А. Ушков, В.М. Лалаян, С.М. Ломакин, Д.И. Невзоров // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2013. – №8. – Т.22. – С. 15–24.

97. Пат. 2056444 Россия, МПК С 08 L 63/02. Огнестойкая композиция / Тужиков О.И., Бондаренко С.Н., Хохлова Т.В., Лябин М.П., Горемикина Т.С. – 93008898/26; Заявл. 16.02.1993; Опубл. 20.03.1996.

98. Пат. 35427 Украина, 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.

99. Пат. 2096367 RU, МПК С 04 В 22/06. Антипирен-наполнитель для эпоксидных композиций и эпоксидная композиция / Баженов С.В., Наумов Ю.В., Корольченко А.Я. и др. – № 94011394/03, Заявл. 01.04.1994; Опубл. 20.11.1997.

100. 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.

101. Wu Z. The Smoke Suppression Effect of Copper Oxide on the Epoxy Resin/Intumescent Flame Retardant/Titanate Couple Agent System / Z. Wu, M. Chen, H. Yang, Y. Hu // International Journal of Agricultural and Biosystems Engineering. – 2010. – Vol. 4. – № 5. – С. 364–366.

102. Айвазян Г.Б. Горючесть металлсодержащих эпоксидных материалов / Г.Б. Айвазян, Н.А. Халтуринский, А.А. Акопян, Л.Г. Рашидян // Армянский химический журнал, 1983. – № 5. – Т. 36. – С. 332–335.

103. Manzi-Nshuti C. A Comparative Study of the Fire Retardant Effect of Several Metal-Based Compounds Added to an Epoxy-Amine Thermoset Charles / C. Manzi-Nshuti, Y. Wu, S. Nazarenko // In Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science; Morgan A. et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, 2012. – P. 83–96.

104. Есаян Г.Т. Медноаммиачные (аминовые) соли циануровой и диаллилизотиоциануровой кислот в качестве антипиренирующих добавок / Г.Т. Есаян, С.М. Казарян, М.Б. Ордян // Армянский химический журнал, 1980. – № 4. – Т. 33. – С. 290–294.

105. Gao M., Sun Y.-J. Epoxy resins treated with metal -containing flame retardant / M. Gao, Y.-J. Sun // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 466-467. – P 495–499.

106. Ордян М.Б. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной смесями ароматических диаминов, комплексами солей некоторых металлов с триэтиленetetраминоm / М.Б. Ордян, Л.Г. Рашидян, Г.Б. Айвазян и др. // *Армянский химический журнал*, 1978. – № 10. – Т. 31. – С. 763–767.

107. Дарбинян Э.Г. Огнестойкие эпоксидные композиции / Э.Г. Дарбинян, М.С. Мацоян, А.А. Саакян, М.А. Элизян // *Армянский химический журнал*, 1983. – № 4. – Т. 36. – С. 268–69.

108. Пат. 2383568 RU, МПК С 08 L 63/02. Эпоксидная композиция / Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. – № 2008129086/04, Заявл. 15.07.2008; Оpubл. 10.03.2010.

109. Lavrenyuk H. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties / H. Lavrenyuk, O. Mykhalichko, B. Zarychta, V. Olijnyk, B. Mykhalichko // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – No 1095. – P. 34–41.

110. Lavrenyuk H. A New Flame Retardant on the Basis of Diethylenetriamine Copper(II) Sulfate Complex for Combustibility Suppressing of Epoxy-amine Composites / H. Lavrenyuk, V. Kochubei, O. Mykhalichko, B. Mykhalichko // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol. 80. – P. 30–37.

111. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Metal-coordinated epoxy polymers with suppressed combustibility. Preparation technology, thermal degradation, and combustibility test of new epoxy-amine polymers containing the curing agent with chelated copper(II) carbonate / H. Lavrenyuk, V. Kochubei, O. Mykhalichko, B. Mykhalichko // *Fire and Materials* – 2018. – Vol. 42. – P. 266–277.

112. Temkin O.N., Pozdeev P.P. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms / O.N. Temkin, P.P. Pozdeev. – John Wiley & Sons, 2012. – 830 p.

113. Mykhalichko B.M. Polynuclear complexes of copper(I) halides: coordination chemistry and catalytic transformation of alkynes / B.M. Mykhalichko, O.N. Temkin, M.G. Mys'kiv // Russian Chemical Reviews. – 2000. – Vol. 69. – No 11. – P. 957–984.

114. Лавренюк О.І. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксiamінні композиції: технологія отримання та горючі властивості / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов, В.Л. Петровський // Пожежна безпека. – 2014. – №25. – С. 69–73.

115. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Рентгенофазовий та ІЧ-спекроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксiamінних композицій за участю антипірену $[\text{Cu}(\text{діетилен-триамін})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т 5-6 (109). – С. 73–77.

116. Massa W. Crystal Structure Determination / [trans. into eng. by R.O. Gould]. – Berlin: Springer, 2004. – 210 p.

117. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. / Л.А. Асланов – М.: изд-во МГУ, 1983. – 289с., Шаскольська М.П. Кристаллографія. / М.П. Шаскольська – М.: Высшая школа, 1984. – 376с.

118. Аксельруд Л.Г. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общие описание. / Л.Г. Аксельруд, Ю.Н. Гринь, П.Ю. Завалий и др. – Львов, 1990.

119. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. / М.А. Порай-Кошиц – М.: Высш. школа, 1989. – 192 с.

120. Giacovazzo C. Fundamentals of Crystallography. / C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, *et all.* – Oxford: I.U.Cr. & O.U.P., 1992. –654 p.

121. Altomare A. *SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement* / A. Altomare, M.C.Burla, M. Camalli, *at all.* // *Appl. Cryst.* –1999. – Vol. 32. – P. 115–119.
122. Farrugia L.J. *WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography* / L.J. Farrugia // *Appl. Cryst.* – 1999. – Vol. 32. – P. 837–838.
123. Stout G.H. *X-Ray Structure Determination.* / G.H. Stout, L.H. Jensen – New York: Wiley-Interscience, 1989. – 453 p.
124. Abrahams S.C. *The reliability of crystallographic structural information* / S.C. Abrahams // *Acta Crystallogr.* – 1974. –Vol. B30. – Issue 2. – P. 261–268.
125. Dunitz J.D. *Is accurate X-ray analysis worthwhile?* / J.D. Dunitz // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1988. – Vol. 61. – Issue 1. – P. 1–11.
126. *Oxford diffraction, CrysAlis CCD, data collection GUI for CCD and CrysAlis RED, CCD data reduction GUI, version 1.171, Oxford diffraction, Wroclaw, 2002.*
127. Sheldrick, G.M., 2008. *A short history of SHELX.* *Acta Cryst.* A64. 112–122.
128. Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ.* / А. Смит – М.: Мир, 1982. – 327с.
129. Каганюк Д.С. *Полуэмпирический метод расчета ряда физико-химических параметров* / Д.С. Каганюк, В.М. Жартовський – К.: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2006. – 273 с.
130. Хигаси К. *Квантовая органическая химия.* / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум – М.: Мир, 1967. – 379 с.
131. *HyperChem professional version 6,03. Practical Guide.* Hypercube, Inc. – 1996. – 350 p.
132. Зельдович Я.Б. *Математическая теория горения и взрыва* / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе – М.: Наука, 1980. – 478 с.
133. Hurley M.J. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* / M.J. Hurley – Springer, 2016. – 3493p.

134. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
135. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Часть I. / Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 297с.
136. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / М.Н. Степнов – М.: Машиностроение, 1972. – 232с.
137. Пархоменко В.-П.О. Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вісник ЛДУБЖД: Зб. наук. праць. – 2017. – №15. – С. 94–100.
138. Пархоменко В.-П.О. Роль антипірена-затвердника у формуванні самозгасаючих епоксіамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека. – 2017. – №1 (3). – С. 84–89.
139. Nakamoto, K., 2009. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry, sixth ed. John Wiley & Sons, Inc.
140. Пархоменко В.-П.О. Роль антипірена-затвердника у формуванні самозгасаючих епоксіамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 3 (118). – С. 31–36.
141. Пархоменко В.-П.О. Вплив купрум (II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксіамінних композицій / В.-П.О. Пархоменко, В.В. Кочубей, Б.М. Михалічко, О.І. Лавренюк, Ю.П. Павловський // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – 2017. – №30. – С. 132–136.
142. 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.
143. Благонравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы /

А.А. Благонравова, А.И. Непомнящий – М.: Химия, 1970. – 248с.

144. Коршак В.В. Термостойкие полимеры / В. В. Коршак – М.: Наука, 1969. – 141с.

145. Пархоменко В.-П.О. Визначення групи горючості епоксіамінних композицій, модифікованих солями купруму(II) / В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. труд. – 2017. – Вып. 41 – С. 124–128.

146. Пархоменко В.-П.О. Трудногорючие эпоксиаминные композиции: принципы формирования и регулирования показателей пожароопасности / В.-П.О. Пархоменко, Е.И. Лавренюк, Б.М. Мыхаличко // Вестник Кокшетауского технического института. – 2018. – № 1 (29). – С. 56–61.

ДОДАТОК А

В додаток внесено акти впровадження результатів дисертаційних досліджень на ТзОВ “Будівельній Компанії “Гідростоп-Буд” та у Львівському державному університеті безпеки життєдіяльності

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
“БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ ГІДРОСТОП-БУД”
м. Львів, вул. Сихівська, 16, код ЄДРПОУ 38955858

“Затверджую”

Директор ТзОВ “Будівельна Компанія

“Гідростоп-Буд” Б.В. Прокоп

2018р.



АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
 Пархоменка В.-П.О. “Підвищення пожежної безпеки матеріалів на основі
 епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом”
 на ТзОВ “Будівельна Компанія “Гідростоп-Буд”

Комісія у складі: голови комісії – директора ТзОВ “Будівельна Компанія “Гідростоп-Буд” Прокопа Б.В. та членів комісії – завідувача науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Петровського В.Л., начальника відділу організації науково-дослідної діяльності Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Ємельяненка С.О. склала цей акт про те, що результати дисертаційних досліджень Пархоменка В.-П.О. апробовано та впроваджено в роботу ТзОВ “Будівельна Компанія “Гідростоп-Буд”.

На основі епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом, була створена експериментально-дослідна партія зразків наливних підлог та захисних покриттів для деревини. Комплексні дослідження параметрів пожежної небезпеки засвідчили, що модифіковані композиції в порівнянні з немодифікованими характеризуються підвищеними температурами займання та самозаймання, зниженим коефіцієнтом димоутворення, належать до важкогорючих та не поширюють полум'я. Це підтверджує перспективність їх застосування в будівельній галузі.

Голова комісії:

Прокоп Б.В.

Члени комісії:

Петровський В.Л.

Ємельяненко С.О.



АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи
 Пархоменка В.-П.О. “Підвищення пожежної безпеки матеріалів на основі
 епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом”**

Комісія у складі: голови комісії – начальника навчально-наукового інституту пожежної та техногенної безпеки, к.т.н., доцента, полковника сл.ц.з. Лина А.С., членів комісії – завідувача кафедри процесів горіння та загальної хімії, д.х.н., професора Михалічка Б.М., доцента кафедри процесів горіння та загальної хімії, к.т.н., доцента Лавренюк О.І. склали цей акт про те, що результати дисертаційних досліджень Пархоменка В.-П.О. впроваджені в 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.

При підготовці лекційного курсу та лабораторних робіт, в яких висвітлюються закономірності горіння полімерів, використано результати, які відображають особливості застосування антипіренових добавок нового покоління та створення полімерних композицій з підвищеною пожежною безпекою.

Голова комісії:

А.С. Лин

Члени комісії:

Б.М. Михалічко

О.І. Лавренюк

ДОДАТОК Б

В додаток внесені протоколи випробувань з визначення групи горючості, коефіцієнта димоутворення, температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій з різним вмістом антипірена-затвердника.



ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ДСНС УКРАЇНИ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ

Свідоцтво про атестацію № РЛ 125/15 від 02 листопада 2015 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

ПРОТОКОЛ № 18/8/170915

**ВИЗНАЧЕННЯ ГРУПИ ВАЖКОГОРЮЧИХ
І ГОРЮЧИХ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ
згідно з п. 4.3 ГОСТ 12.1.044-89 "ПОЖАРОВЗРИВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И
МАТЕРИАЛОВ. НОМЕНКЛАТУРА ПОКАЗАТЕЛЕЙ И МЕТОДЫ ИХ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ"**

Львів-2017

ПРОТОКОЛ № 18/8/170915
ВИЗНАЧЕННЯ ГРУПИ ВАЖКОГОРЮЧИХ
І ГОРЮЧИХ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ
ЗГІДНО з п. 4.3 ГОСТ 12.1.044-89

Дата проведення випробування:	15.09.2017 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: Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І.

Адреса: м. Львів, Клепарівська, 35.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки матеріалів ЕД/пера, ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(0,5), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(1), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(2), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(3).

Зразки надані замовником 01.09.2017 р.

ЗРАЗКИ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ: Випробуванням піддавалися зразки розміром 150×60×5 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 труби становить 200±5°С).

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±5)°С 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 ±0,1 г. Сипучі речовини зважують разом з кошечками, а що плавляться – з мішечками. Зразки одного матеріалу (речовини) не повинні відрізнятись 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±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 °С	-
2	Регулятор-вимірювач РТ 0102	05.387	Від 0 до 1200 °С	± 2°С
3	Термопара ТХА	11	Від 0 до 1200 °С	
4	Секундомір СОП	8625	Від 0 до 1800 с	±1с
5	Ваги ВТУ 210/ СЗ	1826	Від 0,001 до 210 г	Кл. точн. 3
6	Лінійка вимірювальна	б/н	Від 0 до 1000 мм	±0,5 мм
7	Штангенциркуль ШЦ-I-200-0,02	0805174	Від 0 до 200 мм	± 0,02 мм

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ:

Таблиця 2

Визначення групи горючості

№ п/п	Температура в камері до введення зразка, °С	Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °С	Тривалість дії полум'я, с	Маса зразка, г		Втрата маси зразка, г	Втрата маси зразка, %
				до випробувань	після випробувань		
<i>ЕД/репа</i>							
1	200	875	148	51,69	5,43	46,26	89,5
2	200	854	152	55,33	6,58	48,75	88,1
3	200	878	149	52,95	6,24	46,71	89,6
4	200	863	150	51,87	5,86	46,01	88,7
5	200	865	151	52,41	5,71	46,7	89,1
середнє	200	867	150	52,85	5,81	47,03	89,0
<i>ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(0,5)</i>							
1	200	657	119	45,55	9,11	36,44	80,0
2	200	670	122	46,74	8,22	38,52	82,4
3	200	669	143	46,24	8,28	37,96	82,1
4	200	655	139	45,01	9,14	35,87	79,7
5	200	664	127	45,51	8,56	36,95	81,8
середнє	200	663	130	45,81	8,61	37,2	81,2
<i>ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(1)</i>							
1	200	665	187	66,91	13,72	53,19	79,5
2	200	669	181	67,11	13,56	53,55	79,8
3	200	661	184	65,87	13,83	52,04	79,0
4	200	648	186	65,98	14,85	51,13	77,5
5	200	642	182	66,13	15,14	50,99	77,2
середнє	200	657	184	66,4	14,21	52,19	78,6
<i>ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(2)</i>							
1	200	634	239	54,87	10,86	44,01	80,2
2	200	642	241	54,98	10,5	44,48	80,9
3	200	621	232	54,42	11,75	42,67	78,4
4	200	625	246	53,57	11,46	42,11	78,6
5	200	628	242	53,01	10,66	42,35	79,9
середнє	200	630	240	53,97	11,01	42,96	79,6
<i>ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(3)</i>							
1	200	230	304	73,01	68,77	4,24	5,8
2	200	219	301	74,17	70,61	3,56	4,8
3	200	214	297	73,47	70,16	3,31	4,5
4	200	211	295	75,86	72,75	3,11	4,1
5	200	226	303	72,94	69,07	3,87	5,3
середнє	200	220	300	73,89	70,27	3,62	4,9

ВИСНОВОК: Зразки матеріалів ЕД/пера, ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(0,5), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(1), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(2) 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 $\Delta m \geq 60\%$, а зразок ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(3) – до важкогорючих матеріалів – $\Delta T < 60^\circ\text{C}$ та $\Delta m < 60\%$.

ПРИМІТКА:

1. Протокол № 18/8/170915 стосується тільки зразків матеріалу, що надані 1 вересня 2017 р.
2. Забороняється повне чи часткове передрукування та копіювання протоколу № 18/8/170915 без дозволу НДЛ ЛДУ БЖД ДСНС України.
3. Всього листів 5.

Завідувач
НДЛ ЛДУ БЖД



В.Л.Петровський

Головний науковий співробітник
ВОНДД ЛДУ БЖД, к.т.н., доцент

Ю.І. Рудик



ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ДСНС УКРАЇНИ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ

Свідоцтво про атестацію № РЛ 125/15 від 02 листопада 2015 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

ПРОТОКОЛ № 19/8/171115

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-2017

ПРОТОКОЛ № 19/8/171115
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: 15.11.2017 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: Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки полімерних матеріалів світло-жовтого та темно-синього 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 01.11.2017 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/ С3	1826	Від 0 до 210 г	Кл. точн. 3
6	Штангенциркуль ШЦ-І-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 газowego пального.

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}	
<i>ЕД/рера</i>					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,00081	100	43,2	647,66
	2	0,00083	100	42,0	653,27
	3	0,00092	100	39,5	631,06
	4	0,00085	100	42,4	640,05
	5	0,00087	100	43,5	647,96
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					644,00
тління (25 кВт/м ²)	1	0,00091	100	27,0	899,31
	2	0,00088	100	28,0	904,14
	3	0,00081	100	46,0	599,20
	4	0,00090	100	27,9	900,8
	5	0,00086	100	27,4	902,67
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					901,73
<i>ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(0,5)</i>					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,00091	100	44,0	563,89
	2	0,00087	100	50,0	497,98
	3	0,00090	100	56,0	402,67
	4	0,00089	100	52,2	486,71
	5	0,00088	100	50,2	575,18
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					530,94
тління (25 кВт/м ²)	1	0,88	100	37,0	706,18
	2	0,74	100	47,0	637,72
	3	0,76	100	45,0	656,70
	4	0,58	100	58,0	570,02
	5	0,90	100	48,2	725,16
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					681,44

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/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆ (1)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,00083	100	43,0	635,55
	2	0,00080	100	52,0	510,91
	3	0,00087	100	47,0	542,43
	4	0,00085	100	49,0	530,94
	5	0,00084	100	48,0	522,40
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					526,67
тління (25 кВт/м ²)	1	0,00089	100	34,0	757,63
	2	0,00084	100	36,0	760,19
	3	0,00084	100	40,8	667,06
	4	0,00071	100	40,0	570,01
	5	0,00074	100	39,2	580,41
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					667,06
ЕД/[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆ (2)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,00084	100	60,0	380,10
	2	0,00089	100	62,0	335,72
	3	0,00093	100	56,0	389,68
	4	0,00084	100	55,0	331,14
	5	0,00091	100	61,0	405,86
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					368,50
тління (25 кВт/м ²)	1	0,00092	100	49,0	484,64
	2	0,00084	100	54,0	458,49
	3	0,00092	100	46,0	527,56
	4	0,00072	100	55,0	518,98
	5	0,00086	100	51,0	497,43
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					497,42

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/[Cu(eda)(deta)]SiF ₆ (3)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,00091	100	59,0	362,40
	2	0,00086	100	62,0	347,43
	3	0,00090	100	63,0	320,87
	4	0,00087	100	64,0	301,05
	5	0,00089	100	58,0	386,10
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					343,57
тління (25 кВт/м ²)	1	0,00091	100	43,5	571,74
	2	0,00092	100	45,0	542,49
	3	0,00094	100	38,0	643,37
	4	0,00093	100	44,4	536,28
	5	0,00089	100	42,0	577,97
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					557,12
ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF ₆ (4)					
полум'яне горіння, (35 кВт/м ²)	1	0,00099	100	62,0	301,81
	2	0,00093	100	61,0	332,20
	3	0,00091	100	66,0	285,40
	4	0,00087	100	67,5	265,71
	5	0,00088	100	59,0	347,23
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					306,47
тління (25 кВт/м ²)	1	0,00098	100	39,0	600,55
	2	0,00084	100	49,0	530,79
	3	0,00094	100	39,0	626,10
	4	0,00099	100	37,0	699,41
	5	0,00097	100	36,0	609,80
Середнє значення коефіцієнта димоутворення, м ² /кг					613,33

ВИСНОВОК: За значенням коефіцієнта димоутворення в режимі тління матеріали на основі композицій ЕД/репа, ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(0,5), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(1), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(3), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(4) належать до матеріалів з високою димоутворювальною здатністю, а матеріал на основі композиції ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(2) – до матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю. Отримані значення коефіцієнта димоутворення матеріалів в режимі полум'яного горіння показали, що матеріали на основі композицій ЕД/репа, ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(0,5), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(1) належать до матеріалів з високою димоутворювальною здатністю, а матеріали на основі композицій ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(2), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(3), ЕД/[Cu(eda)(deta)]SiF₆(4) – до матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю.

Примітки:

1. Протокол № 19/8/171115 стосується тільки матеріалів, які були надані 01.11.2017 р.
2. Протокол є цілісним документом і може бути передрукований тільки в повному обсязі на підставі згоди НДЛ ЛДУБЖД.
3. Всього листів 7.

Завідувач
НДЛ ЛДУ БЖД



В.Л.Петровський

Головний науковий співробітник
ВОНДД ЛДУ БЖД, к.т.н., доцент

Ю.І. Рудик



ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ДСНС УКРАЇНИ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ

Свідоцтво про атестацію № РЛ 125/15 від 02 листопада 2015 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

ПРОТОКОЛ № 20/8/171117

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУР ЗАЙМАННЯ ТА САМОЗАЙМАННЯ
ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО п. 4.7 та 4.9 ГОСТ 12.1.044-89
“ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ. НОМЕНКЛАТУРА
ПОКАЗАТЕЛЕЙ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ”

Львів-2017

ПРОТОКОЛ № 20/8/171117
ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУР ЗАЙМАННЯ ТА САМОЗАЙМАННЯ
ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО З п. 4.7 та 4.9 ГОСТ 12.1.044-89
“ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.
НОМЕНКЛАТУРА ПОКАЗАТЕЛЕЙ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ”

Дата проведення

випробування: 17.11.2017 р.

Умови в приміщенні:

температура, °С 19
атм.тиск, кПа 97,5

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

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

ЗАМОВНИК ВИПРОБУВАНЬ: Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки кристалічного комплексу темно-синього забарвлення. Зразки надані замовником 10.11.2017 р.

МЕТОДИКА ВИПРОБУВАНЬ: Температуру займання визначають згідно з ГОСТ 12.1.044-89 “Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения”, п.4.7.

Для випробування готують 10-15 зразків досліджуваної речовини (матеріалу) масою $(3,0 \pm 0,1)$ г. Зразки матеріалів повинні мати циліндричну форму діаметром (45 ± 1) мм. Плівкові і листові матеріали набирають у стопку діаметром (45 ± 1) мм, накладаючи шари один на одного до досягнення зазначеної маси. Перед випробуванням зразки кондиціонують згідно з ГОСТ 12423.

Реакційну камеру нагрівають до температури 300°C. Регулюючи подачу газу і повітря до пальника, формують полум'я газового пальника у вигляді клина довжиною 10 мм. Зразок матеріалу поміщають у контейнер та вносять в реакційну камеру. Підводять газовий пальник на відстані 10 мм від поверхні зразка. Спостерігають за поведінкою зразка в камері за допомогою дзеркала. За температуру випробування приймають покази термоелектричного перетворювача, що вимірював температуру зразка.

Якщо при температурі випробування зразок матеріалу займається, то дослід завершують. Тоді наступні досліди проводять з новим зразком при нижчій температурі (наприклад, нижчій на 50°C). Якщо впродовж 20 хвилин зразок не займається або раніше цього часу повністю перестає виділяти дим, то дослід також завершують, робили відмітку про відмову.

Методом послідовних наближень визначають мінімальну температуру зразка, при якій за час витримки в печі не більше 20 хв. зразок займається і горить більше 5 с після видалення пальника, а при температурі на 10°C менше займання відсутнє.

За температуру займання досліджуваної речовини (матеріалу) приймають середнє арифметичне двох температур, що відрізняються не більше ніж на 10°C, при одній з яких спостерігається займання 3 зразків, а при іншій – три відмови. Отримане значення температури округляють з точністю до 5°C.

Температуру самозаймання визначають згідно з ГОСТ 12.1.044-89 “Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения”, п.4.9.

Робочу камеру нагрівають до температури 500°C. Після встановлення в камері стаціонарного температурного режиму зразок матеріалу поміщають у контейнер та вносять в реакційну камеру.

Якщо при заданій температурі спостерігається самозаймання, то наступні випробування проводять при нижчій температурі. Якщо впродовж 20 хвилин чи до моменту повного припинення димовиділення самозаймання не відбувається, дослід припиняють.

Методом послідовних наближень визначають мінімальну температуру робочої камери, при якій зрієць самозаймається і горить більше 5°C, а при температурі на 10°C менше спостерігається відмова.

За температуру самозаймання досліджуваної речовини (матеріалу) приймають середнє арифметичне двох температур, що відрізняються не більше ніж на 10°C, при одній з яких спостерігається самозаймання 3 зразків, а при іншій – три відмови. Отримане значення температури округляють з точністю до 5°C.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПРИЛАДІВ:

№ п/п	Найменування приладу чи пристрою	Заводський номер	Границя вимірювання	Клас точності або похибка вимірювання
1	Установка ОТП	№ 2	Від 20 до 600 °С	-
2	РТ0102	03-254	Від 0 до 1200 °С	± 2 °С
3	Секундомір СОС	5074	Від 0 до 3600 с	Клас точн. 2
4	Термопара ТХА	6	Від 0 до 1200 °С	Клас точн. 0,8
5	Ваги WPT 03/06 С4	107867	Від 0 до 600г	Клас точн. 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ

Таблиця 1

№ зразка	Температура випробування, °С	Результат випробування
1	300	займання не відбулося
2	325	займання не відбулося
3	350	займання не відбулося
4	375	займання не відбулося
5	400	займання не відбулося
6	425	займання не відбулося
7	450	займання не відбулося
8	450	займання не відбулося
9	450	займання не відбулося
10	450	займання не відбулося

Таблиця 2

№ зразка	Температура випробування, °С	Результат випробування
1	500	самозаймання не відбулося
2	500	самозаймання не відбулося
3	525	самозаймання не відбулося
4	525	самозаймання не відбулося
5	550	самозаймання не відбулося
6	550	самозаймання не відбулося
7	575	самозаймання не відбулося
8	575	самозаймання не відбулося
9	600	самозаймання не відбулося
10	600	самозаймання не відбулося

ВИСНОВОК: Згідно з п. 4.7.4.1 ГОСТ 12.1.044-89 займання наданого не відбувалося при нагріванні його до 450°C, а згідно з п. п. 4.9.4.1 ГОСТ 12.1.044-89 самозаймання зразка не відбувалося при нагріванні його до 600°C.

ПРИМІТКА:

1. Протокол № 20/8/171117 стосується тільки зразків матеріалу, що надані 10 листопада 2017 р.
2. Забороняється повне чи часткове передрукування та копіювання протоколу № 20/8/171117 без дозволу НДЛ ЛДУ БЖД ДСНС України.
3. Всього листів 4.

Завідувач
НДЛ ЛДУ БЖД



В.Л.Петровський

Головний науковий співробітник
ВОНДД ЛДУ БЖД, к.т.н. доц. Ю.І. Рудик

Ю.І. Рудик