

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

О.М. Григоренко

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ  
ПРОТИПОЖЕЖНОГО ЗАХИСТУ  
ДЕРЕВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ  
ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ  
ЗІ ЗНИЖЕНИМ ДИМОУТВОРЕННЯМ**

*Монографія*

Харків 2014

Друкується за рішенням засідання  
Вченої ради НУЦЗУ України  
Протокол від 09.12.13 № 3

**Рецензенти:**

доктор технічних наук, професор О.Г. Вандоловський  
доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Ю.П. Ключка

УДК 614. 8

**Підвищення** ефективності протипожежного захисту деревини з використанням епоксидних композицій зі зниженим димоутворенням: монографія / Григоренко О.М. – Х.: НУЦЗУ, КП "Міська друкарня", 2014. – 96 с.

ISBN 978-617-619-155-1

Монографія присвячена розробці епоксидних композицій зниженої горючості та димоутворювальної здатності для підвищення ефективності протипожежного захисту деревини.

Визначено математичні залежності зміни горючості та димоутворювальної здатності епоксиполімерів від складу композицій. Встановлено, що найефективнішою добавкою для зниження димоутворення серед оксидів металів є  $\text{CuO}$ . На підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень запропоновано декілька можливих механізмів зниження димоутворення епоксиполімерів за допомогою оксиду міді (II).

Вперше встановлено, що ефективність зниження димоутворювальної здатності й горючості епоксиполімерів у присутності оксидів металів зростає зі зменшенням основності оксидів.

Іл. 18. Табл. 36 Бібліогр. – 162.

© Григоренко О.М., 2014  
© НУЦЗУ, 2014

ISBN 978-617-619-155-1

## Зміст

Вступ.....	5
Розділ 1 Основні напрямки зниження димоутворювальної здатності полімерів зниженої горючості .....	6
1.1 Сучасні способи вогнезахисту деревини .....	6
1.2 Димоутворення при горінні, тлінні полімерних матеріалів .....	8
1.3 Методи зниження горючості й димоутворювальної здатності полімерних матеріалів .....	11
1.4 Зниження горючості й димоутворювальної здатності вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів.....	12
1.5 Сучасні методи оцінки горючості та димоутворювальної здатності полімерних будівельних матеріалів .....	18
Розділ 2 Матеріали та методи дослідження.....	23
2.1 Теоретичні передумови вибору добавок для зниження димоутворювальної здатності епоксиполімерів .....	23
2.2 Матеріали дослідження .....	25
2.3 Методи дослідження .....	28
2.3.1 Методи оцінки горючості та пожежної небезпеки епоксиполімерів.....	29
2.3.2 Методи дослідження структури та експлуатаційних властивостей епоксиполімерів.....	31
2.3.3 Методи математичної обробки результатів дослідження.....	33
2.4 Попередня оцінка горючості та димоутворювальної здатності наповнених епоксиполімерів .....	34
Розділ 3 Вплив добавок на горючість, димоутворювальну здатність та експлуатаційні властивості епоксиполімерів.....	45
3.1 Вплив димопригнічуючих добавок на процеси термічної й термоокиснювальної деструкції епоксиполімерів і склад продуктів горіння .....	45
3.2 Вплив добавок на займистість, димоутворювальну здатність і горючість епоксиполімерів .....	62
3.3 Вивчення технологічних та експлуатаційних властивостей досліджуваних епоксиполімерів.....	66
3.3.1 Вивчення термомеханічних властивостей епоксиполімерів зниженої димоутворювальної здатності .....	66

3.3.2 Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на адгезійноміцнісні показники епоксиполімерів .....	69
Розділ 4 Визначення ефективності вогнезахисту епоксидними композиціями зниженої димоутворювальної здатності.....	73
4.1 Визначення вогнезахисної ефективності епоксидної композиції зі зниженим димоутворенням і горючістю для деревини.....	73
4.2 Вивчення пожежної небезпеки розроблених епоксидних композицій за стандартами для електротехнічних виробів .....	76
Висновки .....	81
Список літератури.....	83

## ВСТУП

Деревина, як будівельний матеріал, знаходить широке застосування завдяки високим фізико-механічним й експлуатаційним властивостям. Однак, одним з основних недоліків деревини є її горючість.

Підвищення пожежної безпеки деревини досягається застосуванням просочувань на основі антипіренів, штукатурок, облицювань із негорючих листових або плиткових матеріалів, полімерних матеріалів. У результаті обробки засобами вогнезахисту будівельних конструкцій зменшується можливість їхнього загоряння, поширення полум'я. Завдяки такій обробці деревина і дерев'яні будівельні матеріали, згідно [1] можуть бути віднесені до помірно-займистої (В2) або, навіть, до важкозаймистої (В1) групи займистості будівельних матеріалів. Однак при цьому деякі засоби вогнезахисту підвищують димоутворювальну здатність і токсичність продуктів згоряння.

У роботі розглянуто основні методи вогнезахисту деревини, що використовуються у сучасному будівництві, проаналізовано їх переваги та недоліки. Встановлено, що найбільш ефективними є вогнезахисні покриття на полімерній основі, які спучуються під дією високих температур. Аналіз показав, що, виходячи із сукупності технологічних, адгезійно-міцнісних та захисних властивостей, найбільш ефективно використовувати покриття на основі епоксидних олігомерів, так як вони схильні до реакцій циклізації, зшивання та утворення нелетких карбонізованих продуктів. Однак, поширення вогнезахисних епоксиполімерних покриттів стримується їхньою високою димоутворювальною здатністю.

У результаті аналізу механізмів димоутворення при горінні й тлінні полімерних матеріалів встановлено, що основним чинником димоутворення є структура полімеру, яка визначає характер та механізм термічного розкладання при горінні та шляхи перетворення продуктів термічної та термоокиснювальної деструкції.

На основі літературних джерел визначено методи зниження горючості та димоутворювальної здатності епоксидних полімерних матеріалів.

Представлено результати експериментальних досліджень, у ході яких установлені закономірності спрямованого регулювання горючості н епоксиполімерів при зміні кількості наповнювачів та добавок, а також побудовано моделі, які описують вплив співвідношення компонентів композиції на горючість та димоутворювальну здатність епоксиполімерів.

Приведені результати комплексних досліджень пожежної небезпеки епоксиполімерів зі зниженим димоутворенням, визначено ефективність розробленого в результаті досліджень епоксиполімеру як вогнезахисного засобу для деревини.

# РОЗДІЛ 1

## ОСНОВНІ НАПРЯМКИ ЗНИЖЕННЯ ДИМОУТВОРЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОЛІМЕРІВ ЗНИЖЕНОЇ ГОРЮЧОСТІ

### 1.1 Сучасні способи вогнезахисту деревини

Одним з напрямків, що забезпечують пожежну безпеку будівель і споруд, є використання таких конструкцій, які здатні протистояти впливу високих температур протягом часу, необхідного для виконання евакуації, гасіння пожежі та ін.

У сучасному будівництві, як у промисловому, так і у цивільному, найпоширенішими матеріалами є залізобетон, метал і деревина. Однак, з погляду пожежної небезпеки, вони мають ряд недоліків: дерев'яні вироби горючі, а залізобетон і метал під впливом високих температур втрачають несучу здатність і руйнуються. У порівнянні з металом дерев'яні конструкції, хоча й більш пожеженебезпечні, мають більшу вогнестійкість, тому що в умовах пожежі довше виконують свої функції. Металеві ж конструкції за стандартного режиму пожежі втрачають свою несучу здатність уже через 6 – 10 хвилин [2 – 4].

Для підвищення вогнестійкості деревини в сучасному будівництві широко застосовуються наступні методи [5 – 7]:

- облицювання конструкцій спеціальними захисними елементами,
- оштукатурювання цементно-піщаними розчинами,
- використання цегляної кладки,
- обробка спеціальними вогнезахисними речовинами.

Використання для вогнезахисту цегляних кладок і цементно-піщаних розчинів приводить до надмірного збільшення маси конструкцій, збільшує навантаження на фундамент будівлі, що в умовах сучасного висотного будівництва недоцільно. Екранування поверхонь конструкції спеціальними облицюваннями не можливо здійснити для конструкцій складної форми, наприклад, для ферм перекриття промислових підприємств.

Найбільш ефективним методом на сьогоднішній день є обробка деревини спеціальними вогнезахисними речовинами. Вогнезахисні речовини для захисту дерев'яних, бетонних і металевих конструкцій розрізняються між собою. Найбільш поширені вогнезахисні речовини наведені в табл.1 додатка А [3, 8 - 11].

Для вогнезахисту поверхні деревини її покривають вогнезахисними речовинами, лаками, емалями, обмазками, а також використовують вогнезахисне просочування [12 – 16]. За способом здійснення просочування розрізняють поверхневе й глибоке.

Поверхневе просочування здійснюється нанесенням вогнезахисного розчину на поверхню конструкції. Воно є найпростішим і найменш ефективним методом вогнезахисної обробки, тому що тут має місце вимивання антипіренів з деревини, а також більшість просочувальних вогнезахисних речовин не

атмосферостійкі й застосовуються в приміщеннях з вологістю повітря не більше 70%. На відміну від глибокого просочування, в цьому випадку не знижується міцність деревини й не створюються внутрішні напруження.

Глибоке просочування деревини більш ефективна в порівнянні з поверхневим. Основна його перевага полягає у збереженні текстури деревини. Але також є недоліки: ефективність досягається лише при великому поглинанні антипіренів. Це приводить до обважнення деревини, збільшення її гігроскопічності і крихкості, відбивається на економіці захисту, особливо з урахуванням технологічних труднощів введення більших кількостей солей у деревину.

Застосовують наступні види глибокого просочування: просочування під тиском; метод гаряче-холодних ванн; автоклавно-дифузійне просочування. Витрата сухої солі антипірену при такому способі вогнезахисту становить 50 – 75 кг на 1 м<sup>3</sup> деревини. Методи глибокого просочування застосовуються для вогнезахисту виробів з деревини й деревних пластиків.

Лаки – речовини, що утворюють на поверхні матеріалу, який захищається, тонку прозору плівку. Ця плівка дозволяє зберегти текстуру деревини й володіє декоративними властивостями, а також захищає від загоряння. Основу лакофарбових матеріалів становлять синтетичні плівкоутворювальні речовини – олігомери та полімери. Їхнє горіння відрізняється від горіння деревини подвоєним тепловим ефектом процесу, більшою витратою повітря на згоряння й схильністю до високого димо- та сажоутворення. Вогнезахисні лакофарбові матеріали сприяють локалізації розвитку пожежі, значному сповільненню швидкості поширення полум'я. Однак, при тривалому впливі температур вони втрачають адгезію до підкладки, оголюючи матеріал, який захищається. Тому самостійно вони використовуються або для зовнішнього фарбування будинків, де у випадку пожежі значний тепловідвід відбувається за рахунок холодних мас навколишнього повітря, або для внутрішньої обробки у якості вологозахисту просоченої антипіренами деревини.

Фарби, емалі – речовини, що наносять на поверхню матеріалу, який захищається, з метою утворення на ньому непрозорого шару різних кольорів і відтінків, для надання декоративного виду, попередження загоряння, поширенню полум'я по поверхні та захисту від впливу вологи. Емалі використовуються як поверхневий шар для захисту покриттів з метою підвищення довговічності й декоративної обробки, у першу чергу, для покриттів, що спучуються. Емаль має більш значний термін служби в порівнянні із просочуваннями, однак, наявність у ній органічних розчинників не дозволяє застосовувати її в житлових і громадських будівлях. Фарби являють собою суспензію пігментів, наповнювачів і різних допоміжних добавок. Призначаються для обробки конструкцій усередині приміщень.

Обмазки – речовини пастоподібної консистенції, що наносять на поверхню матеріалу, який захищається. Мають недоліки: погану адгезію й незадовільний зовнішній вигляд.

Основний механізм дії вогнезахисних покриттів полягає в зменшенні глибини й швидкості прогріву поверхні виробів, які підлягають захисту. Це

досягається різними способами, наприклад, при використанні покриттів на основі неорганічних мінеральних в'язучих речовин і рідкого скла [14]. Для підвищення вогнезахисних властивостей до складу покриттів додають золу [15], азбест [16], вермикуліт [17] та інші наповнювачі [18 - 20]. Однак, такі покриття малоефективні оскільки мають невисоку адгезію до поверхні, а їх теплоізолювальна здатність досягається за допомогою зайвого підвищення товщини (10 мм і більше), що може негативно позначатися на експлуатаційних властивостях.

Найбільш перспективними є вогнезахисні покриття, що спучуються, на полімерній основі. Такі покриття в умовах нормальної експлуатації мають відносно невелику товщину, що значно зростає (в 50 - 70 разів) під впливом високих температур, крім того, при нагріванні вони поглинають тепло за рахунок ендоефектів [2, 21-24]. При цьому утворюється пористий карбонізований шар, що має високі теплоізолюючі характеристики й забезпечує ефективний захист конструкції від впливу полум'я.

Вогнезахисні покриття, що спучуються, є багатокомпонентними системами, які складаються зі в'язучого, антипірену й піноутворювача – добавки, що спучує. У якості в'язучого використовують полімери, що проявляють схильність до реакції циклізації, конденсації, зшивання й утворення нелетких карбонізованих продуктів. Виходячи із сукупності технологічних, адгезійно-міцнісних і захисних властивостей, найбільш ефективно використати в'язучі на основі епоксидних олігомерів.

Однак, епоксидні полімери горючі, а їхнє горіння супроводжується виділенням диму великої щільності. Введення до складу покриттів антипіренів [25], приводить до збільшення коефіцієнта димоутворення як при полум'яному горінні, так і при тлінні. Так, як дим і токсичні продукти деструкції в 70% випадків є причиною загибелі людей на пожежах, то для підвищення пожежної безпеки об'єкта в цілому, необхідні дослідження, спрямовані на зниження димоутворювальної здатності вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів.

## **1.2 Димоутворення при горінні, тлінні полімерних матеріалів**

Горіння та тління полімерних матеріалів супроводжується, як правило, виділенням диму, що значно збільшує небезпеку при пожежах.

Дим – це дисперсна система [26]. Дисперсійним середовищем служать газоподібні продукти, виділювані матеріалом при горінні (оксид вуглецю (IV), оксид вуглецю (II), водяна пара, азот, вуглеводні, водень та ін.), а також навколишнє повітря. Дисперсною фазою можуть бути рідкі й тверді продукти неповного згорання. Через розсіювання й абсорбцію видимого світла леткими конденсованими продуктами горіння останні вважають «видимим димом». Таким чином, «видимий дим», що виділяється при горінні полімерів, складається з рідких частин легкої частини піролізату й твердих речовин (сажа, луски або сфери вуглецю, зола, сублімбовані або дрібнодисперговані інгредієнти,



оксиди, які виділяються у випадку горіння елементоорганічних субстратів) [27].

Небезпека диму для людини в умовах пожежі проявляється в його комбінованій дії. Газоподібне дисперсійне середовище містить токсичні продукти горіння й розкладання, що являє собою основну причину летальних випадків при пожежах (за статистикою США та Великобританії – до 70 % смертельних випадків при пожежах [26]).

Частки сажі, золи, смолоподібні речовини знижують видимість у димі, що не дає можливість покинути приміщення й знижує ефективність гасіння пожежі. Якщо видимість у димі стає меншою за 10 - 12 м, то в людей виникає панічний стан. Тверді частки, що втримуються в димі, проникають у дихальні шляхи на різну глибину залежно від їхнього розміру. Розчинні частки швидко проникають у кров, а нерозчинні можуть осідати в легенях або бронхах, і їхнє видалення з організму ускладнюється. Крім того, дисперсна фаза, маючи розвинену поверхню, володіє більшою сорбційною здатністю. Багато токсичних продуктів розкладання й горіння (хлороводень, ціанід водню, хлор, фосген, діоксид вуглецю та ін. газоподібні й пароподібні продукти) здатні сорбуватися на поверхні дисперсної фази. Так, наприклад, було встановлено, що 1 г твердих часток диму, який виділяється при горінні полівінілхлориду за температури 700°C, несе на собі від 10 до 60 мг хлористого водню [28]. Тому тверда й рідка фаза диму є не тільки світлопоглинаючим середовищем, але й токсичною фазою диму.

Кількість диму при горінні полімерних матеріалів залежить від багатьох факторів. Основним є структура полімеру, яка визначає характер і механізм термічного розкладання при горінні й шляхи перетворення продуктів термічної й термоокиснювальної деструкції. Результати дослідження димоутворення при горінні полімерів різної будови [29] дозволяють зробити наступні висновки:

- полімери з аліфатичною будовою ланцюга легко горять, але виділення диму при цьому незначне;
- галогеновмісні полімери, як правило, є важкозаймистими, однак при горінні утворюється велика кількість диму;
- полімери, що містять ароматичні групи як замішувачі, наприклад, полістирол, легко горять із виділенням значної кількості диму;
- полімери з ароматичними групами в основному ланцюзі (полісульфони, полікарбонати, фенолформальдегідні полімери та ін.) менш горючі й виділяють при горінні менше диму, ніж полімери з ароматичними групами в основних ланцюгах. Так, наприклад, питома оптична щільність диму фенолформальдегідного пінопласту марки ФРП-1 щільністю 60 кг/м<sup>3</sup> у режимі тління й горіння дорівнює відповідно 19 й 14 [30].

При горінні матеріалів, крім їхньої хімічної природи, основними факторами, що визначають концентрацію й розміри часток дисперсної фази диму, є [27]: потужність теплового потоку, що досягає поверхні горючого матеріалу, хімічний склад атмосфери, тиск, вологість. Зміна умов горіння істотно

впливає на характер процесів, що протікають, кількісні і якісні характеристики піролізу ату, який утворюється при розкладанні горючої речовини, а, отже, і на процеси сажоутворення. Останні становлять найбільший інтерес у проблемі димоутворення, тому що знання їхнього механізму дає можливість розробляти матеріали зі зниженим димоутворенням.

Густий чорний дим, який часто спостерігається при горінні полімерів, складається в основному з мікрокрапель смолистих речовин і часток вуглецю розміром 0,1 - 10 мкм. Вуглецеві частки звичайно мають форму мікросфер або їхніх агрегатів. Мікросфери, що виникають у полум'ї, звичайно мають розміри від 10 до 80 нм. Найбільші мікросфери утворюються в результаті термічного розкладання вуглеводнів при порівняно низьких температурах.

Число часток в агрегатах коливається від декількох одиниць до декількох тисяч. Утворення вуглецевих часток протікає в три етапи [29]:

- реакції в газовій фазі, що приводять до появи «попередників» – сполук, що можуть бути зародками вуглецевих часток;
- конденсація вуглецевих зародків та їхня карбонізація;
- ріст вуглецевих часток у результаті відкладення продуктів піролізу на поверхні часток або внаслідок спікання цих часток.

У подальшому за цими трьома етапами може відбуватися вигорання часток вуглецю в полум'ї. Вигорання, звичайно, визначається умовами, що створюються в полум'ї: концентрацією окиснювача, розподілом температур, присутністю каталізаторів вигорання. У деяких випадках частки вуглецю, що утворилися у великій кількості спочатку, повністю окиснюються до діоксиду вуглецю в гарячих зонах полум'я. Наприклад, при свічковому горінні поліпропілену в нижній, холодній зоні полум'я виявлена велика кількість зародків вуглецевих часток. Разом з тим утворення диму не спостерігаються: зародки поступово вигорають у верхніх, більш гарячих зонах полум'я.

На основі аналізу процесів, які відбуваються при розкладанні полімерів і різних низькомолекулярних сполук вуглецю, автори [31] відзначають, що тенденції в загальній спрямованості піролітичних реакцій речовин аналогічні як для конденсованого, так і для газофазного стану. Відмінності обумовлені кінетичними закономірностями, пов'язаними з механізмом усього процесу деструкції і його проміжних стадій, температурними й тимчасовими умовами; вони проявляються в морфологічних особливостях вуглецю, що утворюється під час реакції згорання.

Таким чином, за високих швидкостей нагрівання й займання піролізат є постачальником горючих речовин у полум'я полімерів. За умови недостатності кисню у полум'ї утворюється твердий вуглець або сажа. Отже, основним фактором, що визначає димоутворення за однакових зовнішніх умов (підведення окиснювача в полум'я), є характер (склад) піролізату, який утворюється [32].

Вищенаведені уявлення про сажо- і димоутворення при горінні полімерів дозволяють зробити висновок про те, що в основу теорії димопригнічення повинні бути покладені насамперед такі процеси, які могли б перенаправити роз-

пад полімеру на утворення молекулярних осколків (фрагментів ланцюга), проміжних продуктів. Ці молекулярні осколки не змогли б надалі брати участь у реакціях циклізації, полімеризації, утворення сажі. Тобто, по-перше, у піролізаті не повинно утворюватися таких продуктів, як бензол, ацетилен, етилен, 1,3-бутадиєн, їхніх асоційованих радикалів, поліциклических ароматичних сполук, поліацетиленів; по-друге, необхідно запобігати циклізації радикалів або іонів бензолу й поліацетиленів, а також полімеризації ненасичених молекул (ацетилену) [27]. На практиці зниження димоутворення при горінні полімерних матеріалів досягають, як правило, шляхом введення реакційноздатних добавок, що переводять реакції розкладання убік утворення карбонізованого залишку й збідніння піролізату вищезгаданими проміжними продуктами або продуктами, що переривають газополуменеві реакції утворення вуглецю.

### **1.3 Методи зниження горючості й димоутворювальної здатності полімерних матеріалів**

Над проблемою зниження горючості полімерних матеріалів у свій час працювали такі відомі вчені як Асєєв Р.М., Заїков Г.Е., Кодолов В.І., Копилов В.В., Берлін А. А. та ін. Їхні роботи були видані в період з 1980 по 2000 р.р. [33-42]. Останнім часом опубліковано низку оглядових статей у різних виданнях [43-49]. Аналіз цієї літератури показує, що існують основні традиційні шляхи зниження горючості полімерних матеріалів.

Зниження горючості полімерів можливо фізичними й хімічними способами. До числа фізичних способів впливу на процес горіння відносяться:

- уповільнення підведення тепла до полімерного матеріалу (наприклад, теплоізолююче екранування його поверхні);
- охолодження зон горіння в результаті збільшення фізичних стоків тепла в навколишнє середовище (наприклад, відтік тепла від полімерного покриття через теплопровідну підкладку, втрати на випаровування компонентів, віднесення тепла розплавленими краплями);
- погіршення умов переносу реагентів до фронту полум'я (створення фізичного бар'єра між полімером і навколишнім середовищем, уповільнення дифузії горючих компонентів у композитах);
- зрив полум'я потоком газу;
- вплив акустичного, гравітаційного полів та ін.

До хімічних заходів впливу можуть бути віднесені:

- цілеспрямовані зміни будови й структури полімерної речовини, складу й співвідношення компонентів матеріалів, що приводить до зміни кінетики й механізму хімічних реакцій розкладання полімерів, займання й горіння горючих продуктів, до інгібування цих реакцій;
- вплив на полум'я хімічних реагентів – інгібіторів газофазних реакцій горіння.

Що ж стосується зниження димоутворення при горінні, те ця проблема освітлена в меншій мірі. Дослідження в галузі зниження димоутворюва-

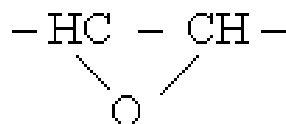
льної здатності проводили такі вчені як Андріанов Р.А., Булгаков Б.І., Халіуллін А.К. та ін. Їхні роботи були викладені в ряді публікацій і тезах доповідей [50-53]. У роботі [54] автор виділяє наступні способи зниження димоутворювальної здатності полімерних матеріалів:

- використання хімічних добавок, що сприяють зниженню концентрації заряджених вуглецевмісних часток, каталізу реакцій окиснювання сажі і її вуглеводневих попередників;
- зміна складу матеріалів, шляхом зменшення, заміни або виключення з їхньої складу компонентів, що характеризуються високим коефіцієнтом димоутворення;
- хімічного модифікування поверхні матеріалів на стадії одержання або переробки в готові вироби з використанням каталізаторів, які змінюють структуру макромолекул і знижують димоутворення матеріалу;
- застосування захисних покриттів, що сприяють утворенню поризованого теплоізоляційного шару вугілля на поверхні, що перешкоджає швидкому нагріванню нижніх шарів цього матеріалу й зменшенню виходу горючих газів за рахунок спіненого склоподібного шару;
- застосування термостійких матеріалів з ароматичною гетероциклічною структурою, що здатні тривалий час витримувати вплив високих температур.

На практиці зниження димоутворення при горінні полімерних матеріалів досягають, як правило, шляхом введення реакційноздатних добавок, що переводять реакції розкладання убік утворення карбонізованого залишку та збіднення піролізу або проміжними продуктами, або продуктами, які переривають газополуменеві реакції утворення вуглецю.

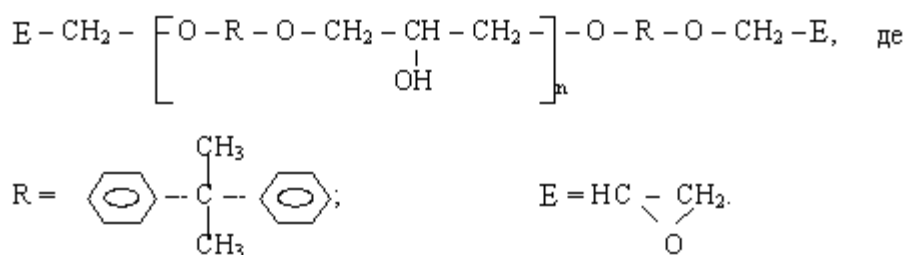
#### **1.4 Зниження горючості й димоутворювальної здатності вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів**

До епоксидних полімерів відносять сполуки, що містять більше однієї епоксидної (етиленоксидної, гліциділової) групи



які розташовані на кінцях або уздовж основного ланцюга молекули або в кільці аліциклу [55, 56]. Епоксидні групи взаємодіють із багатьма поліфункціональними сполуками з утворенням тривимірних полімерів. Незважаючи на різноманіття епоксидних сполук і постійне розширення їхніх асортиментів, найбільше застосування для одержання в'язучих одержали продукти взаємодії різних діолів (діфенолів, діоксибензолів) і поліфенолів з епіхлоргідрином. Це олігомерні продукти із середніми молекулярними масами від 300 до 4000.

Серед них домінуюче положення займають так звані діанові олігомери [57], які одержують головним чином конденсацією 2,2'-ді-( $\pi$ -оксифеніл)-пропану (діану, бісфенолу А) з епіхлоргідрином та мають формулу:



Епоксидні полімери завдяки високим міцнісним показникам, хімічній та атмосферній стійкостям, адгезії до багатьох матеріалів широко застосовуються в багатьох галузях промисловості. Разом з тим вони мають ряд недоліків: порівняно низькі термо- і світлостійкість, підвищену пожежну небезпеку. За температури понад 150-170°C починається їхнє розкладання, за температури 400°C відбувається займання. Лінійна та масова швидкості горіння полімерів дорівнюють відповідно 3,5-4 мм/хв та 7,8 г/(с·м<sup>3</sup>). Температура поверхні при горінні епоксидних полімерів досягає 500 - 530°C, температура полум'я 950 - 970°C. Залежно від природи вихідних реагентів, використовуваних при синтезі олігомерів, а також кількості й природи отверджувачів кисневий індекс епоксидних полімерів коливається в межах 19,8 - 34,7 % (кисневий індекс (КІ) – мінімальний вміст кисню в киснево-азотній суміші, при якому можливе свічкоподібне горіння матеріалу в умовах спеціальних випробувань [58]). Горять епоксидні полімери з утворенням сажистого диму [30]. У складі летких продуктів термічної деструкції затверділих епоксидних олігомерів міститься значна кількість горючих сполук, співвідношення яких залежить від типу смоли. Це оксид вуглецю, метан, етан, етилен, пропілен, ацетон, формальдегід, ацетальдегід, акролеїн, бензол. Затверділі епоксидні олігомери коксуються при горінні.

Для зниження горючості епоксидних олігомерів застосовують наступні методи [59-64]:

- введення в структуру полімеру атомів, що сприяють зниженню горючості. Недоліком цього методу є те, що зміна структури полімеру впливає на його властивості, включаючи морфологію (орієнтацію, силу міжмолекулярної взаємодії), механічні характеристики, фізичні властивості (температуру плавлення та склування, в'язкість);
- введення добавок, що сповільнюють горіння (антипіренів, наповнювачів);
- використання вогнезахисних покриттів.

На пожежонебезпечні характеристики епоксидних полімерів і матеріалів на їхній основі великий вплив мають хімічна природа й концентрація отверджувачів [65]. Так, епоксидні полімери, затверділі ангідридами дикарбонових кислот, менше схильні до горіння, ніж аналогічні полімери, затвер-

ділі амінами [58]. Наявність в отверджувачі ароматичних ядер знижує горючість і підвищує термостійкість полімерів (втрата маси при 500°C дорівнює 63 - 70 %) у порівнянні з аліфатичними отверджувачами ( $\Delta m$  при 500°C = 80 - 90 %). При зниженні вмісту поліетиленполіаміну (ПЕПА) з 15 до 6 масових частин (мас. ч.) зменшується вихід CO (на 16 %) і коефіцієнт димоутворення в режимі піролізу й горіння, причому спостерігається симбатна зміна  $Dm_{max}$  зі збільшенням ступеню зшивки. Мінімальні значення  $Dm_{max}$  у режимах піролізу й горіння реалізуються при вмісті 6 мас. ч. ПЕПА [30].

Галоїдвмісні епоксидні олігомери синтезують при взаємодії епіхлоргідрину з галогеновмісними ди- і поліфенолами, наприклад декахлорбісфенолом або із сумішшю хлорованих і бромованих бісфенолів, тетрахлордіамінодифенілметаном, пентахлорфенілетилендіаміном або галогенбіциклогептенілбісфенолами [30, 59, 66]. Вони можуть бути отримані бромованням продукту конденсації аніліну з епіхлоргідрином або епоксидуванням продукту взаємодії епіхлоргідрину з галогеновмісними епоксидами. Найбільше поширення одержали бромовмісні епоксидні олігомери марок УП-645 (N,N-дигліциділ-2,4,6-триброманілін) і УП-631 (дигліциділовий ефір 3,3',5,5'-тетрабромдифенілолпропану), що містять відповідно 50 й 48 % бромовмісту, епоксидний олігомер аліциклічної будови марки УП-664 (дигліциділовий ефір 1,1-біс(оксиметил)-3,4-дибромциклогексан) і хлоровмісні епоксидні олігомери марок оксилін-6 [67]. Епоксидні олігомери, які відрізняються двостадійним ефектом самозгасання, одержують при взаємодії епіхлоргідрину із сумішшю хлорованих і бромованих бісфенолів [59]. Двостадійний ефект самозгасання пов'язаний із присутністю в епоксидному олігомері атомів хлору, дія яких проявляється за низьких температур, і атомів бромовмісту, що діють при більш високій температурі. У літературі описані негорючі й самозгасаючі композиції, що мають у своїй будові полігліциділові похідні 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметану [68, 69], епокситетрабромдифенілолсульфонову смолу [70], дигліциділовий ефір тетраброманіліну [71] та інші галогеновмісні епоксидні олігомери. Для одержання епоксидних полімерів зі зниженою горючістю концентрація бромовмісту повинна перевищувати 13 – 15 % [72]. За даними роботи [73] для одержання епоксидних полімерів з КІ = 27 % концентрація бромовмісту при модифікації олігомера ЕД-20 смолами марок УП-631, УП-645 й УП-664 повинна становити 12,5 – 13, 19 – 20 та 29 – 30 % відповідно. Причому спостерігається лінійна залежність між КІ та концентрацією бромовмісту в полімері. При цьому ароматичні бромовмісні епоксидні олігомери за ефективності перевершують смоли аліциклічної будови [50]. При створенні вогнезахисних композиційних матеріалів на основі галогеновмісних епоксидних олігомерів додатково вводять синергісти ( $Sb_2O_3$ , Zn,  $SnO_2$ ), червоний фосфор або ефіри ортофосфорної кислоти [72, 74].

Інший великий клас епоксидних смол, які використовуються для одержання вогнестійких матеріалів – це епоксиди, що містять фосфор [75, 76]. Їх синтезують двома методами: конденсацією епіхлоргідрину з фосфорорганічними сполуками, що містять дві або більше гідроксильні групи, або епокси-

дуванням подвійних зв'язків ненасичених фосфоровмісних сполук. Вихідною сировиною для одержання фосфоровмісних епоксисполук найчастіше служить трифосфоніларилхлорид [77]. Епоксидні олігомери, що містять 9 - 12 % фосфору, одержують епоксидуванням три-(оксиметил)-фосфіноксиду, алкилди(оксиметил)фосфіноксидів [78] або продукти конденсації фенолів з оксиметильними похідними фосфористого водню [79], епіхлоргідрином. Температура розкладання фосфоровмісних епоксидних полімерів перевищує 210°C, а КІ затверділих в'язучих дорівнює 27,5 - 36,1 % залежно від умов твердіння. Однак при використанні фосфоровмісних олігомерів питома оптична щільність диму в'язучих у режимі горіння зростає в 1,5 рази [30]. У режимі піролізу  $D_m^{\max}$  не залежить від змісту фосфоровмісних епоксисполук у в'язучому.

Як було зазначено раніше, на пожежонебезпечні характеристики епоксидних полімерів багато в чому впливає хімічна природа отверджувачів. Введення до складу останніх атомів галогенів або фосфору також дозволяє одержати важкогорючі композиції.

У якості галогеновмісних отверджувачів запропоновано використати 2,4,6-трибромметафенілендіамін та 2,4-діаміно-2',4',6'-трибромдифеніловий ефір, що містять 69 й 52 % бромів [66], суміші трибромметафенілендіаміну з метафенілендіаміном або 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілбензиліденом [67], аддуктів аліфатичних амінів з дибромкрезілгліциділовим ефіром [67], пентахлор- і пентабромфенолу [30], бромованих бісфеноксисполук і хлорендикого ангідриду [30]. Поліепоксида, затверділі хлорендиковим ангідридом, володіють зниженою термо- і світлостійкістю, тому що при підвищених температурах вони розкладаються з виділенням хлористого водню й фосгену. Легкість відщиплення хлористого водню обумовлена наявністю в молекулі ангідриду двох активованих карбонільними групами  $\alpha$ -водневих атомів, а фосгену – розривом дихлорметиленового містка. Більш перспективні хлоровмісні ангідриди, отримані конденсацією гексахлорциклопентадієну та 5,5-диалкокситетрахлорциклопентадієнів з ангідридами 4-циклогексан-1,2-дикарбонових кислот [77].

Фосфоровмісні отверджувачі надають вогнезахищеним полімерам високу теплостійкість. До таких отверджувачів відносяться фосфоровмісні гліциділові сполуки, фосфінова кислота, амінофосфати, ди-, три- і оксифенілові ефіри метилфосфонової і фосфорної кислот, моно-, ди- і триалкилфосфін, аміноциклотрифосфазени, поліметалофосфаи [30], 4,4-діамінотрифенілфосфат, 4,4'-діамінотрифенілтіофосфат, біс(4-амінофеніленамідо) фенілфосфат [67]. Фосфоровмісні отверджувачі, як правило, знижують термостійкість і підвищують вихід коксового залишку при горінні. Так, наприклад, при затвердінні епоксидного олігомеру на основі тетрагліциділового ефіру 4,4'-діамінодифенілметану ди(2-хлоретоксі)-фосфінілметан-2,4 й 2,6-діамінобензолом у порівнянні з м-фенілендіаміном  $T_{np}$  на повітрі й температура максимальної швидкості розкладання полімеру знижуються відповідно з 345,4 і 409,5°C до 235 й 295°C, а вихід коксового залишку при 650°C та

КІ зростають із 5 і 30 % до 22 і 59,3 % [30] відповідно. Причому ефективність такого отверджувача багато в чому залежить від хімічної будови епоксидного олігомеру. КІ полімеру на основі дигліциділового ефіру бісфенолу А и тригліциділового ефіру три(оксиметил)метану підвищується із 27,2 і 28,1 до 28 і 29,6 % відповідно [80].

Застосування амінохлор- і аміноциклофосфазенів у якості отверджувачів епоксисполук дозволяє одержати матеріали з теплостійкістю за Віком 215°C та жаростійкістю за Шраммом 2. Циклофосфазени добре сполучаються з олігомерами при температурі 90 - 100°C з утворенням прозорої однорідної маси. Оптимальна концентрація циклофосфазену 10 % [30, 81-85].

Для поліпшення механічних, термічних й електричних властивостей, а також для зниження вартості епоксидні полімери модифікують. Одним з методів модифікації є поєднання їх з іншими сполуками, що містять різні функціональні групи: сечовино-, меламіно-, фенолоформальдегідними олігомерами, олігоефірами, поліамідами й кремнійорганічними сполуками. Велике практичне застосування одержали блоксополімери епоксидних і фенолоформальдегідних резольних олігомерів, а також поліепоксиди, отримані при взаємодії новолачних олігомерів з епіхлоргідрином. Епоксидно-новолачні блоксополімери, мають високі механічні показники, малу усадку, стійкі до агресивних середовищ, низьку теплостійкість і підвищену горючість. Для усунення цих недоліків у блоксополімери вводять поліфосфазени, полімери на основі циклофосфазенів, аміноциклофосфазени. Галогеновмісні фосфазени – гекса(хлор)бромфосфазени сприяють карбонізації епоксидних полімерів при горінні, знижують їхню термостійкість, температуру коксоутворення та спінювання. Димоутворювальна здатність таких полімерів у режимі горіння зменшується, а в режимі піролізу – зростає. При використанні амінофосфазенів спостерігається зворотна залежність.

Найпоширенішим, ефективним і економічним методом одержання вогнезахисних полімерних матеріалів є використання антипіренів – речовин, що знижують горючість [77, 86-88].

Для отримання вогнестійких епоксидних олігомерів використовують наступні види антипіренів: галоген-, фосфор-, бор- і азотовмісні сполуки; оксиди, солі й комплексні сполуки різних металів; органічні сполуки, до складу яких входить декілька гетероатомів. Антипірени можуть додаватися до складу полімерів як у вигляді індивідуальних речовин, так і по кілька сполук одночасно. Ці добавки рекомендуються в наступних кількостях, %: Br – 13 - 15; Cl – 26 - 30; P – 5 - 6; P + Br – 2 + 5; P + Cl – 2 + 6; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cl – 10 + 6 [59, 89].

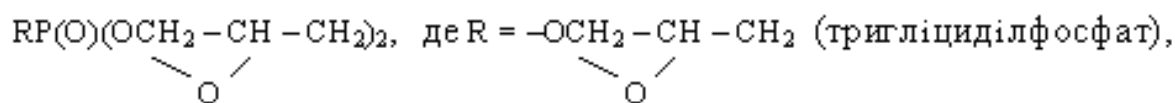
У якості галогеновмісних антипіренів при одержанні вогнезахисних композиційних матеріалів на основі епоксидних олігомерів використовують хлоровані парафіни, гексабромбензол, декабромдифенілоксид, пентабромтолуол, октабромдифенілоксид, пентабромфеноксибензол, 1-хлор-3-алілоксипропанол-2, 1-хлор-2-алілоксипропан, тетрабром(хлор)бісфенол А, пентабром- і трибромфенол, хлорендіковий і тетрабромфталевий ангідрид, дибромбутендіол, дибромнеопентилгліколь [30] та ін. Їх застосовують у поєднанні із триоксидом сурми



або органічних фосфатів (крезилдифеніл-, трет-бутилфеніл-дифеніл-, трибутил-, трис((-хлоретил)-, триізопропілфенілфосфат) [67].

Однак, незважаючи на задовільні показники горючості, галогенгалогеновані антипірени зазнають активної критики з боку Європейського Союзу [90, 91], тому що при пожежах вони виділяють корозійні гази, що отруюють навколишнє середовище.

Більш перспективними є фосфоровмісні сповільнювачі горіння. Застосовують різні фосфор-, фосфоргалоген- і фосфорборорганічні сполуки. Останнім часом у літературі було описано застосування таких речовин, як гліциділові ефіри кислот фосфору із загальною формулою:



–  $OCH_3$  (дигліциділметилфосфат), –  $CH_3$  (дигліциділметилфосфонат) [92]; резорцинолбіс(дифенілфосфат) [93]; оксид трифенілфосфіну [94]; 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид [95]; фосфорборовмісний ненасичений олігомер, отриманий взаємодією борату метилфосфіту із гліциділметакрилатом [96] та інші сполуки. Високою ефективністю володіють ізопропілтри(диоктілпірофосфат)-титанат, хлорований поліфосфат, ефіри фосфонової кислоти [67]. Фосфонати з успіхом використовують як димопригнічувачі для епоксидних смол [29]. Для зниження горючості епоксидних полімерів можуть бути використані неорганічні сполуки фосфору: монофосфат амонію (амофос) [97] і поліфосфат амонію [98].

З інших традиційних сповільнювачів горіння для зниження горючості епоксидних олігомерів застосовують борвмісні сполуки: оксид бора, борну кислоту, борати натрію та кальцію, органічні ефіри борної кислоти [29].

Становлять інтерес азотовмісні речовини, що сприяють утворенню при горінні теплоізоляційного шару: диціандіамід, сечовина, меламін [99]. Ефективними модифікаторами-антипіренами при одержанні «самозгасаючих» і морозостійких епоксиполімерних композицій є N-(о-амінофеніл)імід- і карбоксибензімідазол транс-4,5-дибромциклогексан-1,2-дикарбонової кислоти [35].

Застосування фосфор- і галогеновмісних антипіренів призводить, як правило, до погіршення технологічних і фізико-технічних властивостей композиційних матеріалів на основі епоксидних полімерів. У цьому відношенні більш перспективно використовувати в якості антипіренів неорганічних сполук металів змінної валентності, наприклад, сполук ванадію різних класів, ацетатів металів змінної валентності [100-102] або молекулярних комплексів солей металів з 3(5)-метилпіразолом [103]. Додавання 0,1 – 3 % (по масі) таких сполук підвищує КІ епоксидних композицій на 6 – 9 одиниць при збереженні фізико-механічних показників на попередньому рівні. З ростом їхньої концентрації КІ монотонно зростає й досягає до 30 – 33 %. Так, наприклад,

при додаванні 0,1 % ацетату тривалентного хрому КІ епоксидного полімеру ЕД-20, зтвердженого ароматичними амінами, зростає з 26,1 до 33,3 % [67]. Високу ефективність пригнічення полум'я мають комплекснозв'язані солі кобальту й марганцю, меншу – нікелю [103]. У присутності зазначених сполук знижується швидкість газифікації епоксидних полімерів за рахунок інтенсифікації коксоутворення. Сполуки ванадію ( $V_2O_4$ ,  $VCl_3$ , ванадієва бронза, ванадат кобальту) підвищують термостійкість полімерів ( $T_{пр}$  зростає з 170 до 240°C), знижують інтенсивність екзоефектів окиснювання, прискорюють реакції дегідрування й дегідратації, що сприяє коксоутворенню й зменшенню виходу горючих продуктів піролізу. При цьому зростає щільність коксу, що утвориться [67].

Слід зазначити, що у зв'язку із проявленням у низки наповнювачів властивостей пригнічення полум'я виникають труднощі в класифікації таких речовин. Деякі дослідники відносять їх до антипіренів. Пожежна небезпека полімерних матеріалів закономірно знижується із ростом ступеня наповнення. Так, наприклад, зі збільшенням вмісту наповнювачів до 60% (по масі) КІ епоксидних полімерів-розчинів зростає з 19,3 до 23,6– 30%, а температура самозаймання – з 470 до 490 - 530°C. Більш висока ефективність гідроксидів алюмінію й магнію проявляється при їхньому вмісті більше 45 % (по масі) [67]. Коефіцієнт димоутворення в режимах полум'яного горіння й піролізу лінійно зменшується відповідно з 1170 - 1350 до 350 - 550 і з 640 - 770 до 130 - 230 м<sup>2</sup>/кг при збільшенні вмісті мінеральних наповнювачів з 16,1 до 60,6% (по масі) [67]. Це свідчить про адитивний вплив в'язучого й наповнювача на димоутворювальну здатність композиційного матеріалу та дозволяє розраховувати  $D_m^{max}$  полімер-розчинів за даними про димовиділення складових їхніх компонентів. Причому полімер-розчини, наповнені  $Mg(OH)_2$  мають мінімальне значення  $D_m^{max}$ .

Вогнезахисні покриття, які наносяться на полімерні матеріали, мають обмежене застосування. Ці покриття використовують для зниження горючості виробів з пінопластів, склопластиків і дерева. Особливий інтерес представляють покриття, що спучуються. Досліджено властивості покриттів, що складаються з високов'язкого рідкого епоксидного олігомеру, розведеного низкою фосфоровмісних сполук у суміші з відповідними амінними каталізаторами. Найбільш перспективною виявилася смола, модифікована трифенілфосфітом [59].

### **1.5 Сучасні методи оцінки горючості та димоутворювальної здатності полімерних будівельних матеріалів**

На сьогодні немає єдиного визначеного методу оцінки горючості й димоутворювальної здатності будівельних полімерних матеріалів. Хоча в кожній країні розроблені свої стандарти з визначення пожежної небезпеки матеріалів, однак і між ними є деякі подібності. Всі ці методи можна звести до визначення основних, найбільш часто застосовуваних показників: горючості, займистості, швидкості тепловиділення, опору впливу полум'я, швидкості

поширення фронту полум'я по поверхні матеріалу, димоутворення, токсичності продуктів горіння.

На першому етапі випробувань на пожежну небезпеку роблять поділ матеріалів на горючі й негорючі. Негорючі матеріали подальшим випробуванням не підлягають, а для горючих матеріалів визначають: температуру займання й самозаймання, швидкість поширення полум'я по поверхні матеріалу, димоутворювальну здатність і токсичність продуктів горіння.

У США діє стандарт NFPA 255-72 [104], у якому класифікаційним критерієм є швидкість поширення полум'я по поверхні матеріалу.

Димоутворення при горінні матеріалів визначається в американському стандарті ASTM D2843 [105]. Як показник димоутворювальної здатності в ньому використовується максимальна питома оптична щільність  $D$ , що обчислює за формулою:

$$D = 240 \lg \frac{100}{(100 - A)},$$

де  $A$  – максимальна щільність диму, що визначається за кривою залежності світлопоглинання в камері від часу; випробування за цим методом проводять у димовій камері ХР-2; зразки для випробувань мають розміри  $25 \times 25 \times 6$  мм; їх підпалюють полум'ям пропанового пальника.

Поряд з  $D$  у США застосовується показник димоутворення  $D_s$  – питома оптична щільність, яку визначають у димовій камері NBS. Ця камера на відміну від ХР-2 має випромінюючу теплову панель, що дозволяє проводити випробування в режимі як полум'яного горіння, так і тління. Зразки мають розміри  $75 \times 75$  мм і залежно від умов проведення випробувань підпалюються або тепловим випромінюванням, або пальниками. Величину  $D_s$  розраховують за наступним рівнянням:

$$D_s = \left( \frac{V}{L \cdot S} \right) \lg \frac{100}{T},$$

Де  $V$  – об'єм камери;  $L$  – довжина світлового променя;  $S$  – площа поверхні зразка;  $T$  – мінімальне пропускання світла при випробуванні, %.

У Великобританії розроблена уніфікована система оцінки пожежної небезпеки будівельних матеріалів, об'єднана державними стандартами BS 476 [94]. Спочатку всі матеріали оцінюються на горючість (BS 476, Part 4) і поділяються на горючі й негорючі, останні надалі випробуванням не підлягають.

Для горючих матеріалів визначаються наступні характеристики: займистість, тепловиділення, швидкість поширення полум'я по поверхні матеріалу, димоутворення, токсичність продуктів горіння. Класифікаційним показником оцінки пожежної небезпеки для облицювальних матеріалів є швидкість поширення полум'я, визначена у відповідності зі стандартом (BS 476, Part 4) [106].

У Франції для оцінки пожежної небезпеки будівельних матеріалів передбачена державна система стандартів NFP 92-501-507 [107]. Залежно від товщини матеріалу (термічно товсті або термічно тонкі) передбачено різні види випробувань. Для матеріалів, що плавляться і руйнуються в процесі вогневих випробувань, передбачено окремий метод і своя класифікація (NFP 92-507). Стандартні методи випробувань на пожежну небезпеку враховують область застосування матеріалів. Так метод (NFP 92-505) призначений для випробування матеріалів, використовуваних для облицювання стель, а стандарт (NFP 92-506) застосовується для матеріалів, що служать як покриття підлог.

У системі оцінки пожежної небезпеки, прийнятої у Франції, передбачене повторне випробування матеріалів, що перебували в умовах експлуатації, тобто після природного старіння.

У Франції основним фактором при оцінці пожежонебезпеки будівельних матеріалів, призначених для житлових будинків, є визначення займистості, для громадських будинків – швидкість поширення полум'я поверхнею матеріалу.

Для Німеччини основним документом, що визначає пожежну небезпеку будівельних матеріалів та елементів конструкцій, є державний стандарт DIN 4102-70 [108]. Використовувані методи випробувань призначені для оцінки характеристик пожежонебезпеки матеріалів й елементів конструкцій. В основу класифікації покладено поділ матеріалів на негорючі й горючі. Горючі матеріали класифікуються по займистості.

Крім зазначених характеристик пожежної небезпеки будівельних матеріалів, у Німеччині передбачена оцінка їх на димоутворення й токсичність продуктів горіння.

Наведений аналіз систем оцінки пожежної небезпеки будівельних матеріалів у промислово розвинених країнах показав, що в основному вже намічені основні тенденції з визначення певних параметрів небезпеки матеріалів і зокрема на основі полімерних матеріалів.

На сьогодні в Україні основним документом, що регламентує номенклатуру показників пожежної небезпеки речовин і матеріалів є ДБН В. 1.1-7-2002 [1]. Показники пожежної небезпеки технологічних матеріалів і речовин (рідин, розчинів, порошків, гранул і т.д.), які застосовуються в будівництві, визначаються відповідно ГОСТ 12.1.044 - 89 [58]. Всі будівельні матеріали класифікуються за 5 показниками пожежної небезпеки: горючість ДСТУ Б.В.2.7-19-95 (ГОСТ 30244-94) [109]; займистість ДСТУ Б.В.1.1-2-97 (ГОСТ 30402) [110]; поширення полум'я по поверхні ДСТУ Б.В.2.7-70-98, (ГОСТ 30444-97) [111]; димоутворювальна здатність ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.18 [58]; токсичність продуктів горіння ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.20.

В Україні як показник димоутворення прийнятий коефіцієнт димоутворення, обумовлений за методикою, що відповідає ГОСТ 12.1.044 – 89 [58], на установці з виносною камерою згорання зразка. Для випробувань підготовлюють зразки досліджуваного матеріалу розміром 40×40 мм і фактичною товщиною, але не більше 10 мм (для зразків пінопластів допускається товщина

до 15 мм). Випробування зразків проводять у двох режимах: у режимі тління й у режимі горіння з використанням газового пальника. Коефіцієнт димоутворення  $D_m$  у  $\text{м}^2/\text{кг}$  обчислюють за формулою:

$$D_m = \left( \frac{V}{Lm} \right) \ln \frac{T_0}{T_{\min}},$$

Де  $V$  – об'єм камери виміру,  $\text{м}^3$ ;  $L$  – довжина шляху променю світла в задимленому середовищі,  $\text{м}$ ;  $m$  – маса зразка,  $\text{кг}$ ;  $T_0$ ,  $T_{\min}$  – відповідно значення світлопропускання до задимлення та при максимальному задимленні, %.

Для кожного режиму випробувань визначають коефіцієнт димоутворення як середнє арифметичне за результатами п'яти випробувань. За коефіцієнт димоутворення досліджуваного матеріалу приймають більше значення коефіцієнта димоутворення, обчислене для двох режимів випробування.

Відповідно до ГОСТ 12.1.044 - 89 за величиною коефіцієнта димоутворення матеріали класифікуються наступним чином:

- з малою димоутворювальною здатністю – коефіцієнт димоутворення до  $50 \text{ м}^2/\text{кг}$  включно;
- з помірною димоутворювальною здатністю – коефіцієнт димоутворення понад  $50$  до  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$  включно;
- з високою димоутворювальною здатністю – коефіцієнт димоутворення понад  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

На підставі аналізу науково-технічної й патентної літератури було встановлено, що для зниження пожежної небезпеки деревини найбільше ефективно використати полімерні матеріали на основі епоксидних в'язучих. Це пов'язане з тим, що епоксидні матеріали мають цілий ряд цінних властивостей: малу в'язкість, можуть тверднути при кімнатній і підвищеній температурах без виділення побічних продуктів. В затверділому стані епоксиолімери характеризуються високою адгезійною міцністю до різних матеріалів, достатньою теплостійкістю та механічною міцністю. Однак, недоліком епоксиолімерів зниженої горючості є їхня підвищена димоутворювальна здатність. Аналіз патентної й науково-технічної літератури показав, що для зменшення пожежної небезпеки епоксиолімерів найбільш ефективний галоген-, фосфор-, бор-, і азотовмісні сполуки; оксиди, солі й комплексні сполуки різних металів; органічні сполуки до складу яких входять кілька гетероатомів. Їх застосування дозволяє знизити не тільки горючість, але й димоутворювальну здатність. Однак такі системи практично не вивчені, дані впливу наповнювачів на горючість, процеси термоокиснювальної деструкції й димоутворення носять уривчастий характер.

На епоксидні вогнезахисні покриття в умовах експлуатації одночасно впливають механічні, електричні і теплові навантаження. Тому необхідно створення матеріалів, які будуть характеризуватися не тільки зниженими го-

рючістю й димоутворювальною здатністю, але й поліпшеними експлуатаційними властивостями.

Для визначення ефективності дії димопригнічуючих добавок доцільне проведення ряду випробувань з визначення пожежної небезпеки вогнезахисних покриттів з різним кількісним та якісним їх вмістом з метою розробки епоксидних композицій зниженої горючості й димоутворювальної здатності для підвищення ефективності протипожежного захисту деревини.

## РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Теоретичні передумови вибору добавок для зниження димоутворювальної здатності епоксиолімерів

Горіння та тління полімерних будівельних матеріалів супроводжується, як правило, виділенням диму, що значно збільшує небезпеку при пожежах. «Видимий дим», що виділяється при горінні полімерів, складається з рідких частин легкої частини піролізату й твердих речовин (сажа, лусочки або сфери вуглецю, зола, сублімовані або дрібнодисперсні інгредієнти, оксиди, які виділяються у випадку горіння елементоорганічних субстратів) [27].

Густий чорний дим, який спостерігається при горінні полімерів, складається в основному з мікрокрапель смолистих речовин і часток вуглецю розміром 0,1 - 10 мкм. Вуглецеві частки мають звичайно форму мікросфер або їхніх агрегатів. Мікросфери, що виникають у полум'ї, звичайно мають розміри від 10 до 80 нм. Найбільші мікросфери утворюються в результаті термічного розкладання вуглеводнів при порівняно низьких температурах. Число часток в агрегатах коливається від декількох одиниць до декількох тисяч. Утворення вуглецевих часток протікає в три етапи [29]:

- реакції в газовій фазі, що призводять до появи «попередників» - сполук, здатних служити зародками вуглецевих часток;
- конденсація вуглецевих зародків й їхня карбонізація;
- ріст вуглецевих часток у результаті відкладення продуктів піролізу на поверхні часток або внаслідок спікання цих часток.

У подальшому за цими трьома етапами може відбуватися вигорання часток вуглецю в полум'ї. Вигорання, звичайно, визначається умовами, що створюються в полум'ї: концентрацією окиснювача, розподілом температур, присутністю каталізаторів вигорання. У деяких випадках частки вуглецю, що утворилися спочатку у великій кількості, повністю окиснюються до діоксиду вуглецю в гарячих зонах полум'я.

Кількість диму при горінні полімерних матеріалів залежить від багатьох факторів. Основним є структура полімеру, що визначає характер і механізм термічного розкладання при горінні й шляхи перетворення продуктів термічної й термоокиснювальної деструкції. Результати дослідження димоутворення при горінні полімерів різної будови [29] дозволяють зробити наступні висновки:

- полімери з аліфатичною будовою ланцюга легко горять, але виділення диму при цьому незначне;
- галогеновмісні полімери, як правило, є важкогорючими, однак при горінні утвориться велика кількість диму;
- полімери, що містять ароматичні групи у якості замісників, наприклад, полістирол, легко згоряють із виділенням значної кількості диму;

- полімери з ароматичними групами в основному ланцюзі (полісульфони, полікарбонати, фенолформальдегідні полімери та ін.) менш горючі й виділяють при горінні менше диму, ніж полімери з ароматичними групами в основних ланцюгах.

Основним фактором, що визначає димоутворення за однакових зовнішніх умов (підведення окиснювача в полум'я), є характер (склад) піролізу ату, який утвориться при горінні. Універсальних димопригнічуючих добавок не існує. Для різних полімерів ефективні певні групи речовин [112]. Велике поширення в будівництві знаходять композиції на основі епоксидних олігомерів.

Найпоширенішим методом зниження димоутворювальної здатності епоксидних полімерних матеріалів є введення до їхнього складу добавок, що інтенсифікують коксоутворення. До добавок цього типу відносяться фосфор-, бор-, і азотовмісні сполуки; оксиди, солі й комплексні сполуки металів; їхньої суміші.

Механізм інтенсифікації коксоутворення в присутності фосфоровмісних добавок полягає в їхній здатності утворювати в процесі термоокиснювальної деструкції кислоти фосфору. Останні служать каталізаторами відщиплення замісників у макромолекулярному ланцюзі, циклізації, що сприяє утворенню вуглецевого каркасу. Теплоізолюючий шар на поверхні полімеру може бути утворений також із продуктів термічного перетворення самих фосфоровмісних добавок.

Фосфоровмісні речовини додаються до складу композиційних матеріалів на основі епоксидних смол у досить великих кількостях, що призводить до погіршення технологічних і фізико-механічних властивостей таких матеріалів. Тому більш перспективне використання в якості коксоутворюючих добавок значно менших кількостей неорганічних сполук металів змінної валентності, наприклад, оксидів й ацетатів таких металів [113], молекулярних комплексів солей металів [114], сполук ванадію різних класів [115]. Сполуки ванадію ( $V_2O_5$ ,  $VCl_3$ , ванадієва бронза, ванадат кобальту) підвищують термостійкість полімерів ( $T_{нр}$  зростає з 170 до 240°C), знижують інтенсивність екзо-ефектів окиснювання, прискорюють реакції дегідрування й дегідратації, що сприяє коксоутворенню й зменшенню виходу горючих продуктів піролізу, при цьому зростає щільність коксу, що утвориться.

Ефективність димопригнічування стимуляторів коксоутворення може бути підвищена при їхньому спільному використанні з агентами, що спінують, – речовинами, що розпадаються при підвищених температурах з виділенням газових продуктів [116]. Це приводить до збільшення об'єму карбонізованого шару на поверхні полімеру під час його горіння. Крім того, розпад агентів, що спінують, сприяє зменшенню концентрації попередників вуглецевих часток у газовій фазі.

Найкращими методами зниження димоутворювальної здатності епоксидних полімерних матеріалів є методи, спрямовані на збільшення виходу коксоподібного залишку, що досягається застосуванням стимуляторів коксоутворення або їхніх сумішей з агентами, що спінують, а також регуляторами структури полімерної матриці та пінококсу. Найбільш перспективними стимуляторами



коксоутворення є оксиди й солі металів перехідної валентності, а також комплексні металовмісні сполуки.

## 2.2 Матеріали дослідження

Епоксиполімери, разом з корисними якостями, мають ряд істотних недоліків. Вони характеризуються недостатньою пожежною безпекою і термостійкістю. Одним із шляхів підвищення пожежобезпеки є використання антипіренів і дисперсних мінеральних наповнювачів. Однак при цьому погіршуються технологічні та експлуатаційні властивості епоксиполімерів. Для їх регулювання використовують різні модифікуючі добавки.

У якості об'єктів дослідження використовувалися композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ 2093-92), отвердлі твердником амінного типу моноціанетилдиетилентриаміном марки УП-0633М (ТУ 6-05-1863-78). Вказаний твердник, маючи низьку в'язкість виступає в олігомерних композиціях у ролі активного розріджувача. УП-0633М являє собою прозору світло-жовту рідину, динамічна в'язкість якої при 25°C становить 0,116 Па·с, густина при 25°C – 1100 кг/м<sup>3</sup>, масова частка азоту 19 %.

Структурні формули використаних в роботі олігомеру та твердника наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Структурні формули використаних олігомеру та твердника

Марка олігомера, ДСТУ, ТУ	Формула
ЕД-20 ДСТУ-2093-92	
УП-0633М ТУ 6-05-1863-78	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$

Для модифікації властивостей епоксидного олігомеру використали реакційно здатний олігоєфір: гліциділовий ефір поліоксипропілентріолу марки Лапроксид 503 (ГЕПТ-2, ТУ 6-05-221-740-86). ГЕПТ-2 являє собою олігомер окису пропілену з кінцевими епоксидними групами, які отримані хлоргідридним методом.

Основні характеристики використаних олігомерів наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Основні характеристики використаних олігомерів

Характеристики	Марка олігомеру	
	ЕД-20	ГЕПТ-2
Зовнішній вигляд	В'язка прозора рідина світло-жовтого кольору	Однорідна прозора рідина від світло-жовтого до темно-коричневого кольору
Середня молекулярна маса, г/моль	390-430	600-700
Вміст епоксидних груп, %	21,8	13-16
Густина при 298 К, кг/м <sup>3</sup>	-	1095
Динамічна в'язкість при 298 К, Па·с	22,963	0,23
Летких речовин не більше, %	0,4	-
Гідроксильних груп не більше, %	1,7	1,2

Структурні формули модифікуючих добавок наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Структурні формули добавок, що модифікують

Марка модифікатора	Формула
ГЕПТ-2	$  \begin{array}{c}  \text{H}_2\text{C}-\text{O} \left[ \text{CH}_2-\text{HC}-\text{O} \right]_n \text{CH}_2-\text{HC}-\text{CH}_2 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{HC}-\text{O} \left[ \text{CH}_2-\text{HC}-\text{O} \right]_n \text{CH}_2-\text{HC}-\text{CH}_2 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{O} \left[ \text{CH}_2-\text{HC}-\text{O} \right]_n \text{CH}_2-\text{HC}-\text{CH}_2 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3  \end{array}  $
Гембар-2	$  \text{H}- \left[ \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6 \\   \\ \text{NH}^+-\text{X}^- \end{array} \right]_n \text{NH}_2  $ <p>де X- – аніон соляної кислоти Cl<sup>-</sup> (для ПГМГ-ГХ) або фосфорної кислоти HPO<sub>4</sub><sup>-</sup> (для ПГМГ-Ф)</p>

Для надання епоксиполімерам грибостійкості (біоцидних властивостей) використали водяний розчин полігексаметиленгуанідін фосфату (ПГМГ-Ф) марки Гембар-2, ТУ У 24.2-21643506.002-2001, основні характеристики якого наведені в табл. 2.4.

Для регулювання горючості й експлуатаційних властивостей епоксиполімерів використали антипірени та дисперсні мінеральні наповнювачі, що відрізняються природою оксидів, їхнім кількісним співвідношенням і формою часток. Це – залізоалюмінієвий оксид (ОЗАН) і активована при температурі обробки 1003-1053 К базальтова луска (АБЛ), моноамонійфосфат – амофос (МАФ) з розміром часток 50 - 63 мкм.

Таблиця 2.4 – Основні характеристики Гембар-2

Характеристики	Гембар-2
Зовнішній вигляд	опалесцентна рідина
Густина при 298 К, кг/м <sup>3</sup>	1,05±0,05
Масова частка полігексаметиленгуанідину, %	1,0±0,12
Сухий залишок, %	1,0±0,12
Величина рН	7,0±2,0

Мінеральний склад наповнювачів наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Мінеральний склад наповнювачів

Наповнювач	Мінеральний склад, %
амофос	Основний компонент – NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> і невеликі кількості (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , CaHPO <sub>4</sub>
АБЛ	SiO <sub>2</sub> – 30,2; FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 16,1; TiO <sub>2</sub> – 1,6; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 14,0; CaO – 9,6; MgO – 4,1
ОЗАН	SiO <sub>2</sub> – 3,2; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10,5; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 74,0; TiO <sub>2</sub> – 3,6; CuO – 2,6; Na <sub>2</sub> O – 0,03

Для досліджень використали різні метали, солі металів і металорганічні сполуки: тетрафенілолово, трифенілхлоридсвинцю, кальцит, оксид ванадію (V), оксид міді (II), оксид цинку (II), марганець і бентоніт. Серед використаних добавок найбільш ефективними димопригнічувачами є оксид ванадію (V) і оксид міді(II).

Основні характеристики використаних у дослідженнях добавок наведені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Основні характеристики використаних димопригнічуючих добавок

Добавка	Основні характеристики добавок				
	Молярна маса, г/моль	Колір	Густина г/см <sup>3</sup>	T <sub>плавль</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C
1	2	3	4	5	6
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181,88	Червоно-жовтий	3,357	670	>700 Розкладається
CaCO <sub>3</sub>	100,09	Білий	2,711	1339* Розкладається	-
Mn	54,94	Сіро-рожевий	7,2	1244	2120
CuO	79,54	Чорний	6,4	1026 Розкладається	-
ZnO	81,37	Білий	5,606	1800°C сублімується	-

Продовження таблиці 2.6

1	2	3	4	5	6
$(C_6H_5)_4Sn$	427,11	Білий	1,490	225,7	420
$(C_6H_5)_3PbCl$	473,7	Білий	-	205	-
Бентоніт SiO <sub>2</sub> –72,5; TiO <sub>2</sub> –0,27; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 14,45; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1,23; CuO–1,5; MgO–2,8; K <sub>2</sub> O–0,29; Na <sub>2</sub> O–1,55	-	Жовтий	0,85	-	-

Примітка: \* – при тиску 102,5 атм.

При розробці полімерних композиційних матеріалів, використовуваних для протипожежного захисту, останнім часом одним із основних критеріїв оцінки є їх димоутворювальна здатність. Для оцінки пожежонебезпечних властивостей розроблюваних епоксидних полімерів із застосуванням модифікуючих добавок і різного типу наповнювачів, з метою зниження їх димоутворювальної здатності, були використані методи кисневого індексу, стійкості до дії розпеченого стрижня (жаростійкість), метод визначення коефіцієнта димоутворювальної здатності.

### 2.3 Методи дослідження

На підставі аналізу технічної літератури при розробці полімерів зі спеціальним комплексом властивостей необхідне проведення досліджень по оцінці їхньої горючості й димоутворювальної здатності, а також вивчення структури, технологічних й експлуатаційних властивостей. Умовно застосовувані методи можна розділити на наступні групи:

- методи оцінки пожежної небезпеки епоксиолімерів;
- методи оцінки технологічних властивостей епоксиамінних композицій;
- методи досліджень термомеханічних та експлуатаційних властивостей епоксиолімерів;
- методи математичної обробки результатів досліджень.

### 2.3.1 Методи оцінки горючості та пожежної небезпеки епоксиполімерів

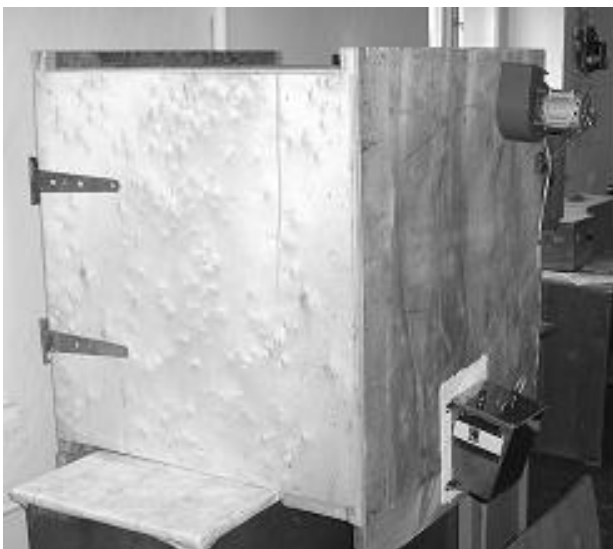
При розробці полімерів зі зниженими показниками горючості та димоутворювальної здатності досить істотним моментом є вибір надійного методу оцінки їх пожежонебезпечних властивостей.

Нами використані методи визначення кисневого індексу, жаростійкості за Шраммом та Цебровським (стійкість до дії розжарення), термічного й газо-хроматографічного аналізів [25, 58, 117-122], а також визначалося димоутворення продуктів горіння (піролізу) на створеній у ході досліджень установці.

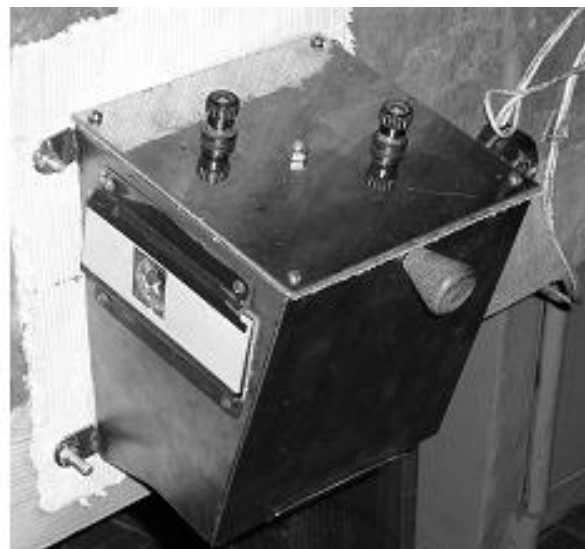
Термічний аналіз проводили на дериватографі Ф. Паулік, Д. Паулік і Л. Ердей [123], що дозволяє реєструвати наступні характеристики: зміна маси (ТГ-криві), швидкість зміни маси (ДТГ) і швидкість нагрівання (Т). Дериватограми знімалися в інтервалі температур 303 - 873 К при швидкості нагрівання 10 град/хв. в атмосфері повітря або азоту. Чутливість: ДТГ - 1/10; ТГ - 7 мг.

Стійкість до дії розжарення визначали на зразках розміром 120×10×4 мм, які піддавали піролізу в атмосфері повітря при контакті з розпеченим (до 1223 К) селітовим стрижнем протягом трьох хвилин на установці GA 600 R8 і визначали середню швидкість втрати маси.

Димоутворювальну здатність визначали на експериментальній установці (рис. 2.1), яку виготовлено за методикою ГОСТ 12.1.044 - 89 п.4.18 [58, 124].



а)



б)

**Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд установки для визначення димоутворювальної здатності матеріалів (а) і камери згоряння (б)**

Установка складається з димової камери (камери виміру) (рис. 2.1. а) кубічної форми розмірами 800×800×800 мм, виготовленої з багатошарової фанери й облицьованої зсередини оцинкованими залізними листами. На вер-

хній стінці й у днищі камери є отвори для клапанів продувки. На бічній стінці камери над верхнім отвором, що з'єднує димову камеру й камеру згоряння, із внутрішньої сторони закріплена напрямна пластина. На цій же стінці із зовнішньої сторони закріплений турбінний витяжний вентилятор. На передній стінці димової камери розміщені двері із прогумованими ущільненнями по периметру.

До вимірювальної камери приєднана камера згоряння (рис. 2.1 б) об'ємом  $3 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ , виготовлена з нержавіючої сталі. Між димовою камерою й камерою згоряння є два отвори розмірами  $160 \times 30 \text{ мм}$ . Збоку камери згоряння розташоване оглядове віконце із кварцового скла для спостереження за характером горіння зразка при проведенні випробувань. Внутрішня поверхня камери згоряння покрита азбестовими пластинами товщиною 18 мм й алюмінієвою фольгою. У камері згоряння закріплений утримувач зразка та закрита електронагрівальна панель, що створює випромінювання теплового потоку певної щільності. Над утримувачем зразка розміщений газовий пальник для займання зразка.

Для виміру оптичної щільності диму використали спрощену фотометричну систему, що складається з формуючого світлового потік з постійною інтенсивністю світлодіода, фотодіода й пристрою цифрової індикації. Створена установка визначає відносну величину коефіцієнта димоутворювальної здатності матеріалу. Отримані в такий спосіб величини можна порівняти між собою та вибрати найбільш прийнятні склади композиції.

Одним із методів, що дають можливість досліджувати утворення летких продуктів вогнезахищеної деревини, є газохроматографічний аналіз. Найбільший вміст летких компонентів визначається в газоподібних продуктах піролізу (термічного розкладання без доступу повітря). Дослідження проводилися за описаною в [122] методикою. Для одержання газоподібних продуктів термічної деструкції використали спеціальне устаткування на базі трубчастої електричної печі з терморегулятором, що забезпечує температуру до  $800^\circ\text{C}$  із точністю  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

Аналіз проб проводили на газовому хроматографі 6890 N фірми Agilent.

Умови аналізу:

- детектор-катарометр. Температура детектора  $250^\circ\text{C}$ ;
- газ-носії – гелій, витрата 60 мл/хв.;
- колонка – PLOT HP-MOLSIV, довжиною 15 м. Програмувальна температура колонки  $50^\circ\text{C}/\text{хв}$ . від  $50^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ ;
- величина дози 0,25 мл.

Розрахунок концентрацій компонентів проводили методом нормування площ піків. Зразки газів вводили безпосередньо в дозатор хроматографа витисненням з герметичних пляшок сольовим розчином.

Крім того, пожежну небезпеку епоксиполімерів оцінювали і за стандартними методиками [58, 125 - 131], які наведені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Методи оцінки показників пожежної небезпеки епоксиполімерів

№ п/п	Види випробувань	ГОСТ (ДСТУ)
1	Кисневий індекс	ГОСТ 12.1. 044, п. 4.14
2	Коефіцієнт димоутворення	ГОСТ 12.1. 044, п. 4.18
3	Група горючих і важкогорючих твердих матеріалів	ГОСТ 12.1. 044, п. 4.3
4	Показник токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів	ГОСТ 12.1. 044, п. 4.20
5	Теплота згоряння твердих речовин і матеріалів	ГОСТ 21261
6	Група вогнезахисної ефективності	ГОСТ 16363 – 98
7	Стійкість пластмас до дії розпеченого стрижня (жаростійкість)	ГОСТ 10456 – 80
8	Температура самозаймання	ГОСТ 12.1. 044, п. 9
9	Температура займання	ГОСТ 12.1. 044, п. 4.7
10	Випробування розпеченим дротом	ГОСТ 27483 – 87
11	Випробування голчастим полум'ям	ГОСТ 27484 – 87
12	Випробування пальником Бунзена	ГОСТ 28157 – 89
13	Випробування на трекінгостійкість	ГОСТ 27473 – 87

### 2.3.2 Методи дослідження структури та експлуатаційних властивостей епоксиполімерів

Зміну структури модифікованих епоксиполімерів вивчали методом термомеханічного аналізу.

Дослідження проводили на консистометрі Гепплера при одноосьовому стиску під навантаженням 50 Н. Швидкість нагрівання – 1,5-2°С/хв. Випробування здійснювали на циліндричних зразках діаметром і висотою 10 мм. Вимірювали деформацію, що розвивається при нагріванні зразка.

За результатами термомеханічних досліджень визначали температуру склування ( $T_C$ ), рівноважний модуль високоеластичності ( $E_\infty$ ) і молекулярну масу фрагмента ланцюга між вузлами сітки ( $M_C$ ) у такий спосіб [132 – 134]: знімали термомеханічні криві в інтервалі температур, який забезпечує виявлення плато високоеластичної деформації, і визначали температуру виходу зразка у високоеластичний стан. За температури на 20°С вище температури виходу у високоеластичний стан зразок термостабілізували 20-30 хвилин і потім навантажували навантаженням 30-60 Н.

Знімали відповідним прикладеним навантаженням величини високоеластичної деформації, на підставі отриманих даних будували залежності  $\sigma = f(\varepsilon)$ , де  $\sigma$  – напруження,  $\varepsilon$  – відносна деформація.

$$\sigma = \frac{P}{F}, \quad (2.1)$$

де  $P$  – навантаження, Н;  $F$  – площа зразка, м<sup>2</sup>;  $\sigma$  – напруження, МПа.

Модуль високоеластичності розраховували за формулою:

$$E_{\infty} = \frac{\sigma}{\varepsilon_{\infty}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де  $E_{\infty}$  – рівноважний модуль високоеластичності, МПа;  
 $\sigma$  – напруження, МПа;  
 $\varepsilon_{\infty}$  – величина відносної деформації у високоеластичному стані, %.  
 Величину  $M_c$  розраховували за рівнянням Уолла [133]:

$$M_c = \frac{3\rho RT_{BE} \nu}{E_{\infty}}, \quad (2.3)$$

де  $M_c$  – молекулярна маса фрагмента ланцюга між вузлами сітки, кг/моль;  
 $E_{\infty}$  – рівноважний модуль високоеластичності, МПа;  $\rho$  – густина полімеру, кг/м<sup>3</sup>;  
 $R$  – універсальна газова стала, Дж/моль·К;  $T_{BE}$  – температура виходу у високоеластичний стан, К;  $\nu$  – структурний коефіцієнт, що залежить від природи та топології сітки.

Однією з найважливіших характеристик, що визначають можливість застосування епоксидних композицій як захисних покриттів, є сила адгезійної взаємодії або адгезійна міцність на межі розподілу полімер-підкладка.

Визначення адгезійної міцності епоксиолімерів до сталі 3 здійснювали методом нормального відриву [135].

Фізико-механічні властивості епоксиолімерів визначали по стандартними методиками [135 - 142], наведеним у табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Методики визначення властивостей епоксиолімерів

Найменування показника	ГОСТ
Руйнівне напруження:	
• при стиску	4651 – 82
• при вигині по Дінстату	17036 – 71
• при рівномірному відриві	14760 – 69
Ударна в'язкість по Дінстату	4647 – 80
Міцність при ударі	4765 – 73
Еластичність при вигині	6806 - 73 (СТ СЭВ 2546 - 80)
Визначення адгезії методом ґратчастих надрізів	15140 – 78 (СТ СЭВ 2545 – 80)
Твердість за маятниковим приладом	5233 - 89 (СТ СЭВ 6229 - 88)



### 2.3.3 Методи математичної обробки результатів дослідження

Для визначення закономірностей змін властивостей епоксиполімерів в залежності від складу та співвідношення компонентів, а також для оптимізації досліджуваних епоксиамінних композицій використали повний факторний експеримент (ПФЕ). Оптимальна склад епоксиамінної композиції оцінювався значенням якої-небудь властивості, що було обрано в якості вихідний змінної (відгуку) [143-145].

Завдання дослідження полягає у визначенні й аналізі у як функції від наступних факторів:

$$y = \varphi(C_A, C_B), \quad (2.4)$$

де  $y$  – значення властивості епоксиполімеру;  $C_A, C_B$  – вміст компонентів у композиції.

Рівняння регресії, що описують властивості епоксидних композицій залежно від компонентного складу, були отримані за допомогою програми «PLAN», у вигляді:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{j=1, i \neq j}^n b_{ij} \cdot x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} \cdot x_i^2 \quad (2.5)$$

Де  $x_i, x_j$  – незалежні змінні (фактори);  $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}$  – коефіцієнти регресії.

Конструювання ортогонального плану другого порядку полягає в додаванні експериментальних точок до ядра повного факторного експерименту (ПФЕ), і саме, до нарощування точок, розташованих у центрі плану (на нульовому рівні факторів) і на деякій відстані від центру (у так званих «зоряних точках»). У випадку двох факторного експерименту ( $K = 2$ ) при варіюванні фактора на двох рівнях загальне число дослідів:

$$n = 2^K + 2K + 1 = 9,$$

так як  $2^K$  – кількість точок ядра ПФЕ,  $2K$  – кількість зоряних точок і 1 – одна нульова точка в центрі плану.

Інтервал варіювання обирався відповідно до існуючої апріорної інформації, а також на підставі даних, отриманих у ході попереднього експерименту. Кодування факторів здійснювалося за формулою:

$$x_i = \frac{x_i - x_i^0}{h_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, k, \quad (2.6)$$

де  $x_i^0$  – основний рівень  $i$ -го фактора;  $h_i$  – інтервал варіювання того ж фактора.

## 2.4 Попередня оцінка горючості та димоутворювальної здатності наповнених епоксиполімерів

Найкращими методами зниження димоутворювальної здатності епоксидних полімерних матеріалів є методи, спрямовані на збільшення виходу коксоподібного залишку, що досягається застосуванням стимуляторів коксоутворення або їхніх сумішей з агентами, що спінюють, а також регуляторами структури полімерної матриці та пінококсу. Найбільш перспективними стимуляторами коксоутворення є оксиди й солі металів перехідної валентності, а також комплексні металовмісні сполуки.

Для вивчення впливу різних класів металовмісних добавок на термостабільність епоксидних полімерів, наповнених амофосом, їх термоокиснювальну деструкцію, горючість і димоутворювальну здатність, був проведений ряд експериментів на відомих композиціях зниженої горючості ЕБЗАМО-1 та ЕБОБ [121]. У якості димопригнічуючих добавок в епоксиполімер додавалися однакові кількості (10 мас.ч.) різних класів металовмісних сполук.

Деструкція в переважній більшості випадків супроводжується виділенням летких продуктів, внаслідок чого відбувається зменшення маси досліджуваних полімерів. Це явище лежить в основі різних видів термогравіметричного аналізу (ТГА). Суть методу полягає у визначенні втрати маси полімерами в процесі їх піролізу з певною вимірюваною швидкістю внаслідок випаровування низькомолекулярних фрагментів ланцюга або газоподібних продуктів [146].

Термоокиснювальну деструкцію вивчали за допомогою диференційно-термічного (ДТА) і термогравіметричного (ТГ) методів аналізу на дериватографі системи Ф. Паулік і Л. Ердей (Угорщина) в інтервалі температур 20 - 600°C при швидкості нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря. В експерименті визначали такі характерні температурні точки, як температура початку розкладання ( $T_{ГР}$ ), температурне положення амплітуди максимумів на кривій ДТА, швидкість розкладання ( $\Delta m / \Delta \tau$ ), а також величину коксового залишку ( $M_{КЗ}$ ) у перерахуванні на чисте в'язуче. За результатами опрацювання експериментальних ТГ кривих розраховували формальні макроскопічні характеристики процесів: – значення ефективної енергії активації ( $E_{ЕФ}$ ) з уточненням функції глибини перетворення й порядку реакції (n) [147].

У результаті дериватографічних досліджень були визначені деякі температурно-масові характеристики та розраховані ефективні кінетичні параметри процесів, що наведені в табл. 2.9 й 2.10.

З отриманих результатів видно, що деструкція ненаповнених полімерів відбувається у дві стадії. Перша стадія відповідає інтенсивному розкладанню полімеру й пов'язана в основному з термічними перетвореннями в полімерному ланцюзі, супроводжується вона порівняно невеликим екзотермічним ефектом. Невисоке тепловиділення вказує на те, що в цьому температурному інтервалі протікають переважно термічні процеси і їх пов'язують звичайно з гомо- і гетеролітичним розривом найменш слабких зв'язків полімерної матриці [119, 120]. Втрата маси на цій стадії досягає 20 - 25 %.

З Таблица 2.10 – Температурно-масові характеристики та ефективні кінетичні параметри процесів термоокиснювальної деструкції ЕБОБ з металовмісними сполуками

Епоксиполімер	$T_{пр},$ °С	$T_{max}^1,$ °С	$\Delta m/\Delta \tau,$ мг·хв <sup>-1</sup>	$n_1$	$E_{эф}^1,$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$T_{max}^2,$ °С	$\Delta m/\Delta \tau,$ мг·хв <sup>-1</sup>	$n_2$	$E_{эф}^2,$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$M_{кз},$ %
ЕБЗАМО-1	-	290	-	-	-	520	-		-	11
ЕБЗАМО-1+SiO	195	285	4,3	5,3	85,3	520	2,15		73,5	37,1
ЕБЗАМО-1+2пО	210	280	3,45	5,5	72,4	550	2,15		109,7	39,9
ЕБЗАМО-1+У205	185	260	3,8	5,6	70,4	525	3		89,1	36
ЕБЗАМО-1+CaCO <sub>3</sub>	200	275	4,15	5,4	77,5	525	2,55		72,45	34,8
ЕБЗАМО-1+Мп	180	285	4,25	4	63,8	540	2,15		86,95	34,6
ЕБЗАМО-1 + (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )ЗРЬС1	185	280	5,5	3,3	70,23	540	3		129,9	34
ЕБЗАМО-1 + (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )48п	185	280	5,6	3,6	86,4	535	3,4	1	288,61	40,2

Таблица 2.10 – Температурно-масові характеристики та ефективні кінетичні параметри процесів термоокиснювальної деструкції ЕБОБ з металовмісними сполуками

Епоксиполімер	$T_{пр},$ °С	$T_{max}^1,$ °С	$\Delta m/\Delta \tau,$ мг·хв <sup>-1</sup>	$n_1$	$E_{эф}^1,$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$T_{max}^2,$ °С	$\Delta m/\Delta \tau,$ мг·хв <sup>-1</sup>	$n_2$	$E_{эф}^2,$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$M_{кз},$ %
ЕБОБ	-	285	-	-	-	510	-	-	-	19
ЕБОБ + SiO	180	280	4,3	3,4	55,6	505	5,1		125,9	35,4
ЕБОБ + 2пО	190	270	4,25	4,8	69,4	535	2,55		85,03	33,7
ЕБОБ + У205	195	285	3,4	3,9	50,58	540	2,2		69,54	35,4
ЕБОБ + CaCO <sub>3</sub>	185	275	6,8	4,4	107,1	555	3		167,8	32
ЕБОБ + Мп	180	285	5,5	3,6	77,5	545	2,1		97,85	34,8
ЕБОБ + (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )ЗРЬС1	180	285	5,1	2,3	47,6	510	2,13	•	54,5	30,6
ЕБОБ + (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )48п	190	280	5,1	2,7	52,9	565	3		188,1	30,6

Друга стадія – це термоокиснювальні процеси. Під час цієї стадії втрачається приблизно 45 % маси зразка полімеру. Більша енергія активації на другій стадії може свідчити про те, що процес термоокиснювальної деструкції закінчився з утворенням поризованого коксового залишку, що відіграє подвійну роль: по-перше, створюється теплоізоляційний бар'єр, що перешкоджає подальшому прогріванню полімеру та, по-друге, він же запобігає виходу продуктів піролізу в підготовчу зону полум'я.

Слід зазначити, що добавки, використані нами з метою зниження димоутворення, впливають на швидкість втрати маси для різних епоксиполімерів по-різному. З табл. 2.9 і 2.10 видно, що однакова кількість, наприклад, оксидів металів, впливає на вихід карбонізованого залишку та втрату маси різних епоксиполімерів не однаково, як відомо з літературного огляду, непрямим показником рівня димоутворення може служити коксовий залишок епоксиполімеру і швидкість втрати маси зразка. При цьому спостерігається обернено пропорційна залежність. Із цього погляду найбільш прийнятно використати в якості димопригнічувачів оксиди металів перехідної валентності, таких як оксид цинку (II), оксид міді (II) і оксид ванадію (V). Епоксиполімери, що містять у своєму складі тетрафенілолово й трифенілсвінецхлорид, хоча й мають задовільні показники коксового залишку і втрати маси, можуть збільшувати токсичність композиції, оскільки містять фенольну групу та хлор.

При подальших дослідженнях були визначені горючість за результатами випробувань на кисневий індекс (KI) епоксиполімерів ЕБЗАМО-1 й ЕБОБ, наповнених оксидами вищевказаних металів, і їхній коефіцієнт димоутворення ( $D_m$ ). Дослідження проводилися за ГОСТ 12.1.044 - 89 пп. 4.14 та 4.18 [58], а їхні результати представлені в табл. 2.11.

Таблиця 2.11 – Горючість і димоутворювальна здатність епоксиполімерів на основі ЕБЗАМО-1 та ЕБОБ з димопригнічуючими добавками

№	Композиція	KI, %	$D_m$ , м <sup>2</sup> /кг (при горінні)
1	ЕГ	18	552,61
2	ЕБЗАМО-1	24	882,97
3	ЕБЗАМО-1 + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,5	460
4	ЕБЗАМО-1 + ZnO	21,5	485
5	ЕБЗАМО-1 + CuO	24	480
6	ЕБЗАМО-1 + CaCO <sub>3</sub>	21,5	615
7	ЕБОБ	27	580
8	ЕБОБ + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,5	560
9	ЕБОБ + ZnO	22,5	680
10	ЕБОБ + CuO	25,5	480

Однак, як видно із табл. 2.11, додавання до складу композиції димопригнічуючих добавок, призводить до збільшення горючості епоксиполімерів.

Зниження пожежної небезпеки будівельних конструкцій епоксидними композиціями можливе за умови, якщо ці покриття будуть мати не тільки знижену димоутворювальну здатність, але й знижену горючість. Тому, нами були проведені дослідження, спрямовані на одержання епоксидної композиції з максимальним значенням кисневого індексу при використанні раніше вивчених антипіренів і наповнювачів [120, 148].

Для визначення закономірностей спрямованого регулювання горючості наповнених епоксидних композицій при зміні кількості антипірену амофосу (МАФ), наповнювачів: активованої базальтової луски (АБЛ) і повітряно-сухого залізоалюмінієвого оксиду (ОЗАН) проводився повний факторний експеримент.

Планування, проведення й обробка результатів ортогонального композиційного плану експерименту складається з наступних обов'язкових етапів [149]: кодування факторів; складання плану-матриці експерименту; реалізація плану експерименту; перевірка адекватності поліноміальної моделі (регресійний аналіз).

Кодування факторів. Номінальні значення факторів та інтервали їхнього варіювання обиралися відповідно до раніше проведених експериментальних досліджень [120, 148]. Вміст антипірену амофосу менш ніж 17 мас.ч. не забезпечує достатнього зниження горіння епоксидного полімерного матеріалу, а введення його більше 23 мас.ч. знижує водостійкість досліджуваних матеріалів. Вміст наповнювача АБЛ менше ніж 10 мас.ч. не забезпечує зниження горючості (КІ) і стійкості до дії розпеченого стрижня (жаростійкість), введення його більше 20 мас.ч. призводить до надмірного підвищення в'язкості, що приводить у свою чергу до зниження технологічних властивостей. Введення наповнювача ОЗАН менше ніж 10 мас.ч. не впливає на горючість епокси-полімерів, а введення його більше 20 мас.ч. не робить впливу ні на горючість, ні на технологічні, ні на експлуатаційні властивості епокси-полімерів. Таким чином, на підставі даних попереднього експерименту були обрані технологічно прийнятні номінальні значення факторів та інтервали їхнього варіювання, які представлені в табл. 2.12 й 2.13.

Таблиця 2.12 – Значення факторів та їхні інтервали варіювання для системи наповнювачів амофос:ОЗАН

Фактори	Рівні варіювання		
	-1	0	+1
Кодовані значення	-1	0	+1
Вміст амофосу, мас. ч.	17	20	23
Вміст ОЗАН, мас. ч.	10	15	20

Таблиця 2.13 – Значення факторів й їхні інтервали варіювання для системи наповнювачів амофос:АБЛ

Фактори	Рівні варіювання		
	-1	0	+1
Кодовані значення	-1	0	+1
Вміст амофосу, мас. ч.	17	20	23
Вміст АБЛ, мас. ч.	10	15	20

Основними функціями відгуку була величина кисневого індексу епоксиполімеру, наповненого системами амофос:ОЗАН та амофос:АБЛ. Матриця планування і результати експериментів представлені в табл. 2.14 й 2.15.

Таблиця 2.14 – Матриця планування і результати експерименту при вивченні залежності кисневого індексу композицій від концентрації наповнювачів амофосу ( $x_1$ ) ( $23 \pm 3$  мас. ч) і ОЗАН ( $x_2$ ) ( $15 \pm 5$  мас. ч) при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Кодовані значення	$x_1$	1	1	-1	-1	0	1	-1	0	0
	$x_2$	1	-1	1	-1	0	0	0	1	-1
	$x_1x_2$	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0
Кисневий індекс, %		22	23	21	24	22,5	22,5	23	21,5	21,5

Таблиця 2.15 – Матриця планування і результати експерименту при вивченні залежності кисневого індексу композицій від концентрації наповнювачів амофосу ( $x_1$ ) ( $23 \pm 3$  мас. ч) і АБЛ ( $x_3$ ) ( $15 \pm 5$  мас. ч) при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Кодовані значення	$x_1$	1	1	-1	-1	0	1	-1	0	0
	$x_3$	1	-1	1	-1	0	0	0	1	-1
	$x_1x_3$	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0
Кисневий індекс, %		29,5	29	27	26,5	27,5	30,5	27	28	27,5

Оптимальний склад основи композиції вибирався за величиною кисневого індексу КІ залежно від вмісту наповнювачів.

Експеримент проводився відповідно до принципів теорії планування експерименту, а на підставі отриманих на практиці результатів були побудовані рівняння регресії. Для обробки результатів плану експерименту була використана спеціалізована програма «PLAN», що дозволило значно заощадити час на обробку експериментальних даних, оцінити дисперсії коефіцієнтів і помилок спостережень, розрахувати довірчий інтервал дійсного значення коефіцієнтів, залишкову суму квадратів, ряд відповідних критеріїв (Фішера, Кехнера і т.п.) і побудувати квадратичні моделі, що адекватно описують вплив співвідношення моноамонійфосфату, активованої базальтової луски та залізоалюмінієвих оксидів на горючість епоксиполімерів.

Розрахунок коефіцієнтів регресії здійснювали за формулою:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iu} y_u}{x_{iu}^2}, \quad (2.7)$$

де  $i$  – номер стовпчика в матриці планування;  $x_{iu}$  – елементи  $i$ -того стовпчика.

Користуючись формулою (2.1) і даними експерименту (табл. 2.14 та 2.15) визначили значення коефіцієнтів регресії, які представлені в табл. 2.16.

Таблиця 2.16 – Значення коефіцієнтів регресії

Коефіцієнт регресії	Значення коефіцієнтів регресії	
	КІ <sub>1</sub>	КІ <sub>2</sub>
$b_0$	22,333	28,056
$b_1$	-0,083	1,417
$b_2$	-0,667	0,25
$b_{11}$	0,75	0,583
$b_{22}$	-0,5	-0,417
$b_{12}$	0,5	0,00

Отримані рівняння регресії мають вигляд:

$$KI_1 = 22,333 - 0,083 \cdot X_1 - 0,667 \cdot X_2 + 0,75 \cdot X_1^2 - 0,5 \cdot X_2^2 + 0,5 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (2.8)$$

$$KI_2 = 28,056 + 1,417 \cdot X_1 + 0,25 \cdot X_3 + 0,583 \cdot X_1^2 - 0,417 \cdot X_3^2 \quad (2.9)$$

Для перевірки значимості отриманого коефіцієнта регресії знаходимо його дисперсію за формулою:

$$S_{bi}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{u=1}^n x_{iu}^2}.$$

Дисперсія помилок дослідів визначається за формулою:

$$S_{(y)}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n \sum_{q=1}^m (y_q^{4i} - \bar{y}_u)^2}{n(m-1)}$$

де  $m$  – число паралельних дослідів;  $n$  – число незалежних оцінок дисперсії. Коефіцієнт регресії вважається значимим, якщо виконується нерівність:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0,05; f_y)} \cdot S_{bi},$$

де  $t_{(0,05; f_y)}$  – 5 %-а точка розподілу Стьюдента із  $f_y$  ступенями свободи;  $\Delta b_i$  – довірчий інтервал для коефіцієнта регресії.

Перевірку адекватності моделі, що відповідає рівнянню регресії виконуємо за допомогою критерію Фішера. Адекватність обґрунтована, якщо виконується нерівність:

$$F = \frac{S_{\hat{a}\hat{a}}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05;f_{\hat{a}\hat{a}};f_y)},$$

де дисперсія адекватності  $S_{\hat{a}\hat{a}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - y_{i\hat{a}\hat{a}})^2}{f_{\hat{a}\hat{a}}}$ ;  $y_{i\hat{a}\hat{a}}$  – розрахункове значення відгуку в і-тому досліді;  $F_{(0,05;3;9)}$  – критерій Фішера при 5%-ному рівні значимості;  $f_{\hat{a}\hat{a}} = n - 0,5(k + 2)(k + 1) = 9 - 0,5(2 + 2)(2 + 1) = 3$ ;  $f_y$  – число ступенів свободи при визначенні помилки досліді.

Результати статистичного аналізу отриманих рівнянь регресії зведені в табл. 2.17.

Таблиця 2.17 – Статистичний аналіз рівнянь регресії

Розрахункові величини	Значення розрахункових величин	
	KI <sub>1</sub>	KI <sub>2</sub>
$S_y^2$	1,67	0,778
$\Delta b_0$	0,062	0,289
$\Delta b_1$	0,093	0,353
$\Delta b_2$	0,093	0,353
$\Delta b_{11}$	0,278	0,612
$\Delta b_{22}$	0,278	0,612
$\Delta b_{12}$	0,139	0,433
$S_{\hat{a}\hat{a}}^2$	0,556	0,25926
$f_{\hat{a}\hat{a}}$	3	3
$F$	0,333	0,333
$F_{(0,05;3;9)}$	3,86	3,86

Як видно з табл. 2.17 всі рівняння регресії адекватні при рівні значимості 0,05. Аналіз табл. 2.15 і табл. 2.17 показав, що деякі коефіцієнти регресії не значимі, тому що перекриваються довірчими інтервалами а, отже, дорівнюють нулю.

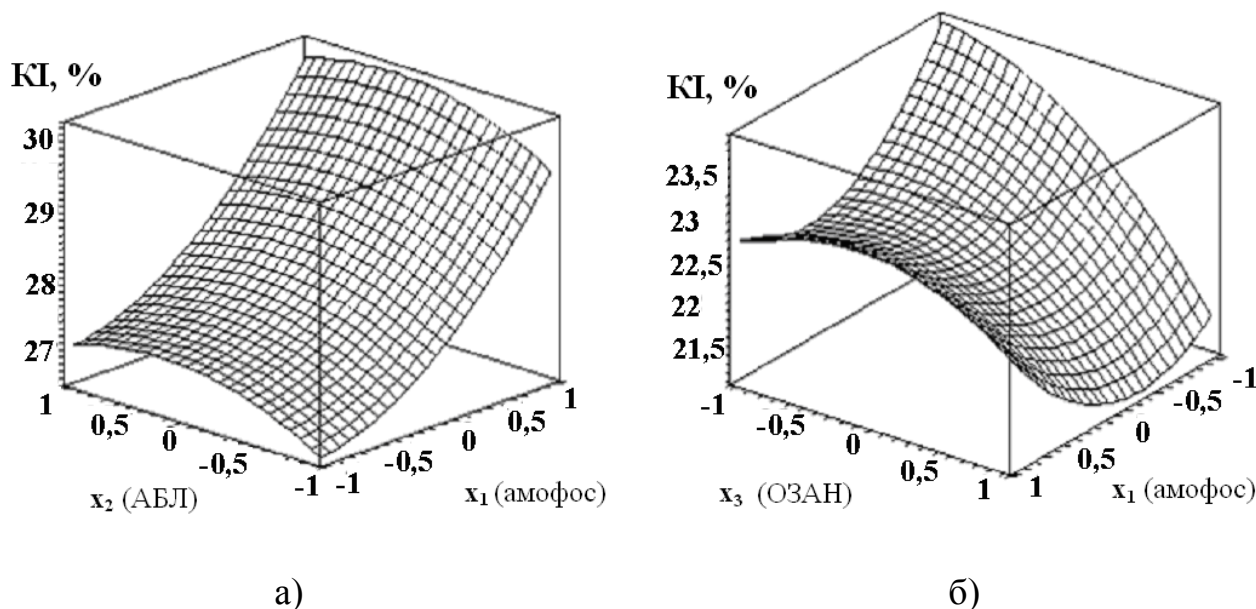
Після виключення не значимих коефіцієнтів рівняння регресії мають вигляд:

$$KI_1 = 22,333 - 0,667 \cdot X_2 + 0,75 \cdot X_1^2 - 0,5 \cdot X_2^2 + 0,5 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (2.10)$$

$$KI_2 = 28,056 + 1,417 \cdot X_1 + 0,25 \cdot X_3 + 0,583 \cdot X_1^2 - 0,417 \cdot X_3^2 \quad (2.11)$$



У загальному випадку, отримані квадратичні моделі, являють собою гіперплощину в  $(\hat{E} + 1)$ -мірному факторному просторі. Використання пакету «Maple 7» дозволило за виразами (2.10, 2.11) побудувати поверхні відгуку, які дають можливість знайти значення функції при зміні компонентної й концентраційної складової композиції (рис. 2.2).



**Рисунок 2.2 – Залежність величини кисневого індексу КІ від вмісту наповнювачів АБЛ:амофос (а) і ОЗАН:амофос (б).**

Як видно із рис. 2.2 і рівнянь 2.10 та 2.11 кращими показниками горючості за кисневим індексом володіє композиція, у якій як наповнювачі використовувалися амофос та АБЛ. За допомогою вищезгаданої спеціалізованої програми «PLAN» було визначено оптимальний за кисневим індексом вміст амофосу й АБЛ у композиції для досліджуваних меж варіювання.

При переведенні кодованих змінних факторів у натуральні оптимальне значення функції ( $KI = 30,5 \%$ ) отримано при вмісті амофосу 23 мас.ч. та АБЛ – 16,5 мас.ч.

Епоксидна композиція з оптимальним за кисневим індексом вмістом наповнювачів амофосу й АБЛ отримала робочу назву ЕКПГ (епоксидна композиція зниженої горючості).

На оптимальній за кисневим індексом композиції ЕКПГ проводилися дослідження впливу вмісту димопригнічуючих добавок на горючість і димоутворювальну здатність (при тлінні) епоксиполімерів.

Дослідження проводили відповідно до принципів теорії планування експерименту, а на підставі отриманих за допомогою описаної в 2.3 експериментальної установки результатів [150] були побудовані графічні залежності оптичної щільності диму та кисневого індексу від вмісту добавок (рис. 2.3).

Залежність оптичної щільності диму та кисневого індексу епоксиполімерів від вмісту димопригнічуючих добавок, а також порівняння даних,

отриманих на експериментальній установці та у результаті випробувань за ГОСТ 12.1.044 - 89 [58], представлені в табл. 2.18.

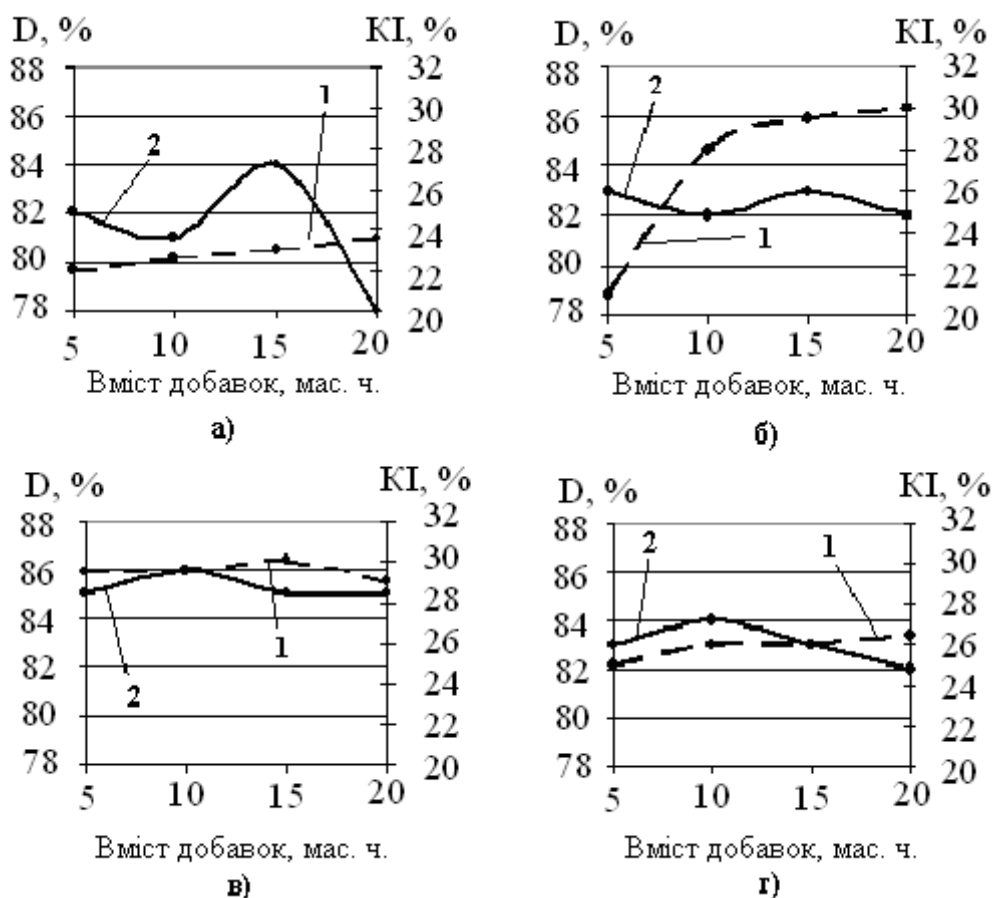


Рисунок 2.3 – Залежність кисневого індексу KI (1) і оптичної щільності диму D (2) епоксиполімеру ЕКПГ від вмісту добавок ZnO (а), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (б), CuO (в) і бентоніту (г)

Таблиця 2.18 – Залежність димоутворювальної здатності та горючості від вмісту димопригнічуючих добавок

Композиція	D <sub>m</sub> , м <sup>2</sup> /кг		D, % (при тлінні)	KI, %
	При тлінні	При горінні		
1	2	3	4	5
ЕКПГ	1300	580	83	31
ЕКПГ+5 мас. ч. ZnO	-	-	82	22
ЕКПГ+10 мас. ч. ZnO	1370	710	81	22,5
ЕКПГ+15 мас. ч. ZnO	-	-	84	23
ЕКПГ+20 мас. ч. ZnO	-	-	78	23,5
ЕКПГ+1 мас. ч. бентоніт	-	-	80	25,5
ЕКПГ+3 мас. ч. бентоніт	-	-	78	25
ЕКПГ+5 мас. ч. бентоніт	-	-	83	25
ЕКПГ+10 мас. ч. бентоніт	1200	620	85	25,5
ЕКПГ+5 мас. ч. CuO	-	-	85	29,5
ЕКПГ+10 мас. ч. CuO	1040	480	86	29,5

Продовження таблиці 2.18

1	2	3	4	5
ЕКПГ+15 мас. ч. CuO	-	-	85	30
ЕКПГ+20 мас. ч. CuO	-	-	85	29
ЕКПГ+5 мас. ч. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	83	21
ЕКПГ+10 мас. ч. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1310	600	82	28
ЕКПГ+15 мас. ч. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	83	29,5
ЕКПГ+20 мас. ч. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	82	30

Як видно з рис. 2.3 і табл. 2.18, з погляду горючості й димоутворювальної здатності найбільш прийнятною є добавка оксиду міді (II). За допомогою програми «PLAN» та отриманих на практиці значень розрахували рівняння регресії залежності оптичної щільності диму при тлінні (D) і горючості за кисневим індексом (KI) епоксиполімеру від вмісту оксиду міді (II) – X<sub>4</sub>.

$$D_{\text{CuO}} = 85,03 - 0,241 \cdot X_4 - 1,01 \cdot X_4^2 \quad (2.12)$$

$$KI_{\text{CuO}} = 29,39 - 0,04 \cdot X_4 - 0,31 \cdot X_4^2 \quad (2.13)$$

Рівняння регресії залежності оптичної щільності диму при тлінні (D) і горючості за кисневим індексом (KI) епоксиполімеру від вмісту оксиду цинку (II) – X<sub>5</sub>, оксиду ванадію (V) – X<sub>6</sub> і бентоніту – X<sub>7</sub> мають вигляд:

$$D_{\text{ZnO}} = 80,89 - 0,78 \cdot X_5 - 1,4 \cdot X_5^2 \quad (2.14)$$

$$KI_{\text{ZnO}} = 22,7 + 0,72 \cdot X_5 + 0,27 \cdot X_5^2 \quad (2.15)$$

$$D_{\text{V}_2\text{O}_5} = 82,74 - 0,316 \cdot X_6 + 0,39 \cdot X_6^2 \quad (2.16)$$

$$KI_{\text{V}_2\text{O}_5} = 25,23 - 4,65 \cdot X_6 - 2,38 \cdot X_6^2 \quad (2.17)$$

$$D_{\text{бентоніт}} = 82,46 - 0,316 \cdot X_7 - 1,48 \cdot X_7^2 \quad (2.18)$$

$$KI_{\text{бентоніт}} = 25,71 - 0,5949 \cdot X_7 - 0,234 \cdot X_7^2 \quad (2.19)$$

Оптимальний за оптичною щільністю диму вміст оксиду міді (II) одержали за допомогою програми «PLAN». При перекладі кодованих змінних факторів у натуральні оптимальне значення функції (D = 85,3%) отримано при вмісті добавки в кількості 5 мас.ч.

Таким чином, у результаті теоретичного аналізу механізмів димоутворення полімерів при горінні показано, що найкращими методами зниження димоутворювальної здатності епоксидних полімерних матеріалів є методи, спрямовані на збільшення виходу коксового залишку й окиснювання продуктів деструкції, що досягається в результаті застосування стимуляторів коксо-

утворення або їхніх сумішей з агентами, що спінюють, а також регуляторами структури полімерної матриці й пінококсу.

Для проведення попередніх досліджень створена експериментальна установка для визначення відносної величини димоутворення матеріалів при тлінні та горінні.

Установлено, що для епоксиполімерів, які в своєму складі мають фосфор, у якості димопригнічуючих добавок найефективніше використати оксиди металів перехідної валентності, такі як оксид цинку (II), оксид міді (II) і оксид ванадію (V). Визначено оптимальний за кисневим індексом (KI = 30,5 %) вміст наповнювачів амофосу (23 мас.ч.) і активованої базальтової луски (16,5 мас.ч.) в епоксиполімері зниженої горючості, а також оптимальний за оптичною щільністю диму (D = 85,3 %) вміст димопригнічуючої добавки оксиду міді (II) (5 мас.ч.).

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ ДОБАВОК НА ГОРЮЧИСТЬ, ДИМОУТВОРЮВАЛЬНУ ЗДАТНІСТЬ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ

Для керування процесами сповільнення горіння й димоутворення необхідне розуміння загальних закономірностей фізико-хімічного процесу перетворення вихідного й модифікованого полімерного матеріалу в кінцеві продукти згорання.

Однак кінетика та механізм процесу розкладання і газифікації, зокрема епоксиполімерів у присутності металовмісних добавок в умовах підвищених температур у більшості випадків невстановлені [151]. На чому сходяться усі дослідники, так це на тому, що утворення горючих газів обумовлене протіканням одночасно термічного й термоокиснювального розкладання полімерного матеріалу при горінні [99].

Тому необхідно проведення експериментальних досліджень по вивченню впливу металовмісних добавок на процеси перетворення в конденсованій фазі епоксиполімерів в умовах термічного й термоокиснювального впливу.

### **3.1 Вплив димопригнічуючих добавок на процеси термічної й термоокиснювальної деструкції епоксиполімерів і склад продуктів горіння**

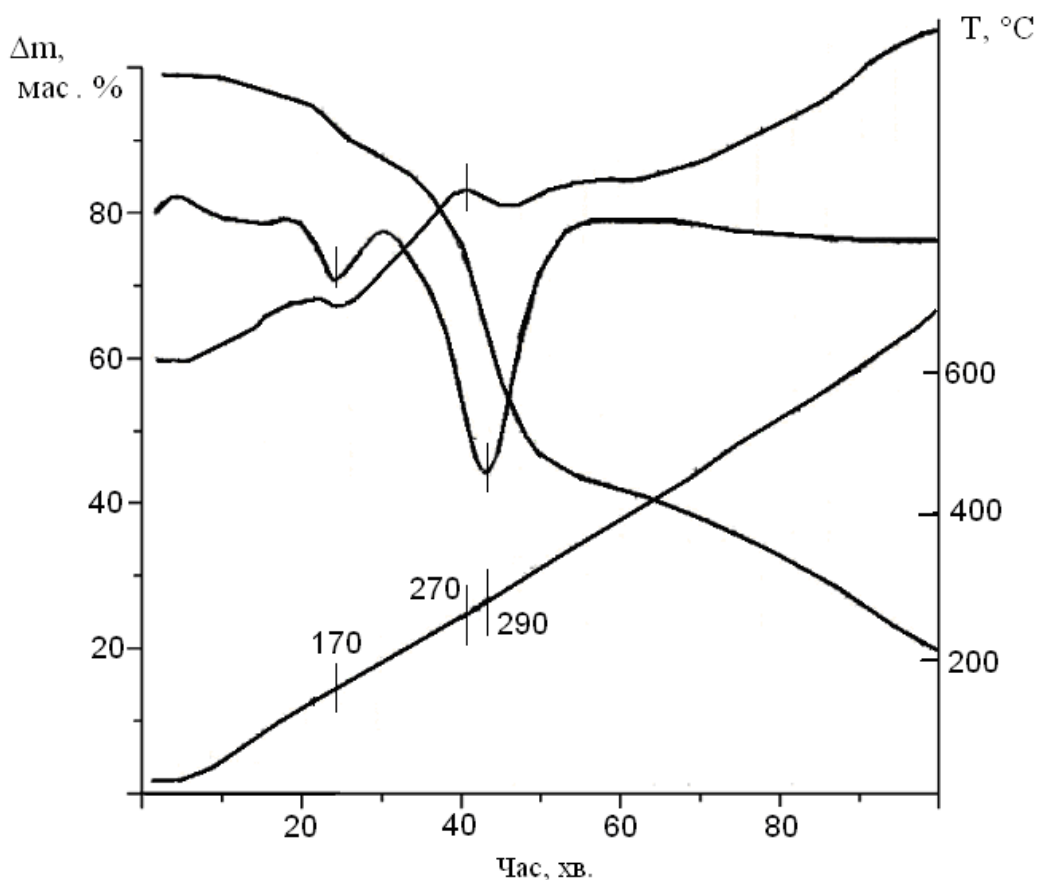
У якості об'єктів дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД, отвердлі моноціанетилдиетилтриаміном марки УП-0633М. Для модифікації властивостей епоксидного олігомеру використовували гліциділовий ефір поліоксипропілентріолу марки Лапроксид 503 (ГЕПТ-2), для забезпечення біоцидних властивостей епоксидних в'язучих застосовували полігексаметиленгуанідін фосфату (ПГМГ-Ф) марки Гембар-2. Для зниження горючості використовували моноамонійфосфат – амофос (МАФ), активовану базальтову луску (АБЛ) – композиція ЕБОБ, або залізо-алюмінієві оксиди (ОЗАН) – композиція ЕБЗАМО. Для регулювання димоутворювальної здатності застосовували тетрафенілолово, трифенілсвинецьхлорид, кальцит, оксид ванадію (V), оксид міді (II), оксид цинку (II), марганець і бентоніт, оброблений катіоноактивною ПАР. Тверднення проводили за наступним режимом: 24 години при кімнатній температурі з подальшою термообробкою при 80°C протягом 4 годин [152, 153].

Деструкція в більшості випадків супроводжується виділенням летких продуктів, внаслідок чого відбувається зменшення маси досліджуваних полімерів. Це явище лежить в основі різних видів термогравіметричного аналізу (ТГА). В основу методу покладено визначення втрати маси полімерами в

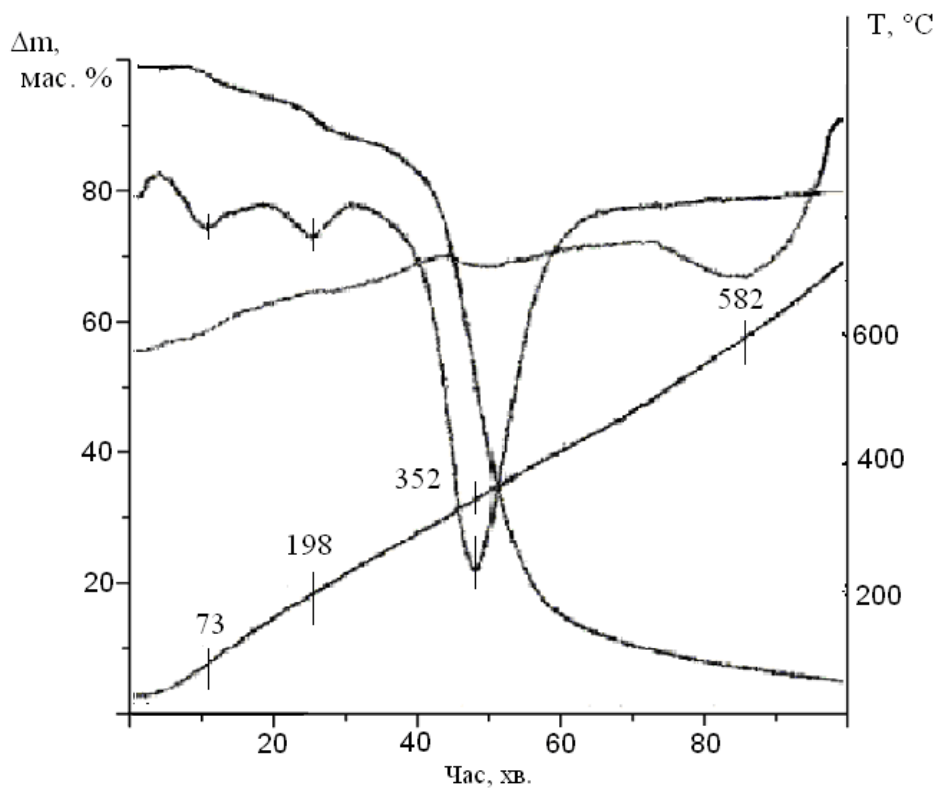
процесі їх піролізу з певною вимірюваною швидкістю внаслідок випаровування низькомолекулярних фрагментів ланцюга або газоподібних продуктів [146].

Термоокиснювальну деструкцію вивчали за допомогою диференційно-термічного (ДТА) і термогравіметричного (ТГ) методів аналізу на дериватографі системи Ф. Паулік і Л. Ердей (Угорщина) в інтервалі температур 20 – 600°C при швидкості нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря, а термічну деструкцію – в атмосфері азоту. Під час проведення експерименту визначали такі характерні температурні точки, як температура початку розкладання ( $T_{пр.}$ ), температурне положення амплітуди максимумів на кривій ДТА, швидкість розкладання ( $\Delta m / \Delta \tau$ ), а також величину коксового залишку ( $M_{кз.}$ ). Експериментальні ТГ криві використовували для розрахунку формальних макроскопічних параметрів процесів: – значення ефективної енергії активації ( $E_{ЕФ}$ ) з уточненням функції глибини розкладання й порядку реакції ( $n$ ) [147].

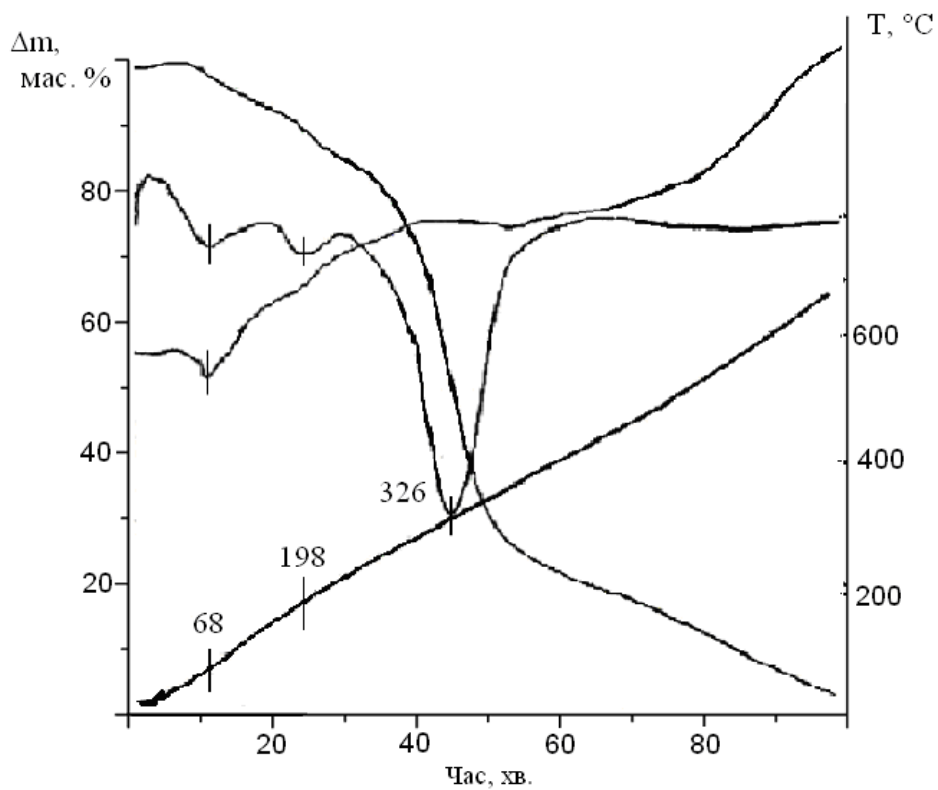
Криві термоокиснювального розкладання композицій без добавок і з металовмісними добавками наведені на рис. 3.1–3.5, і при термічній деструкції – на рис. 3.6–3.10. Температурно-масові характеристики та ефективні кінетичні параметри процесу термічної й термоокиснювальної деструкції представлені в табл. 3.3-3.4.



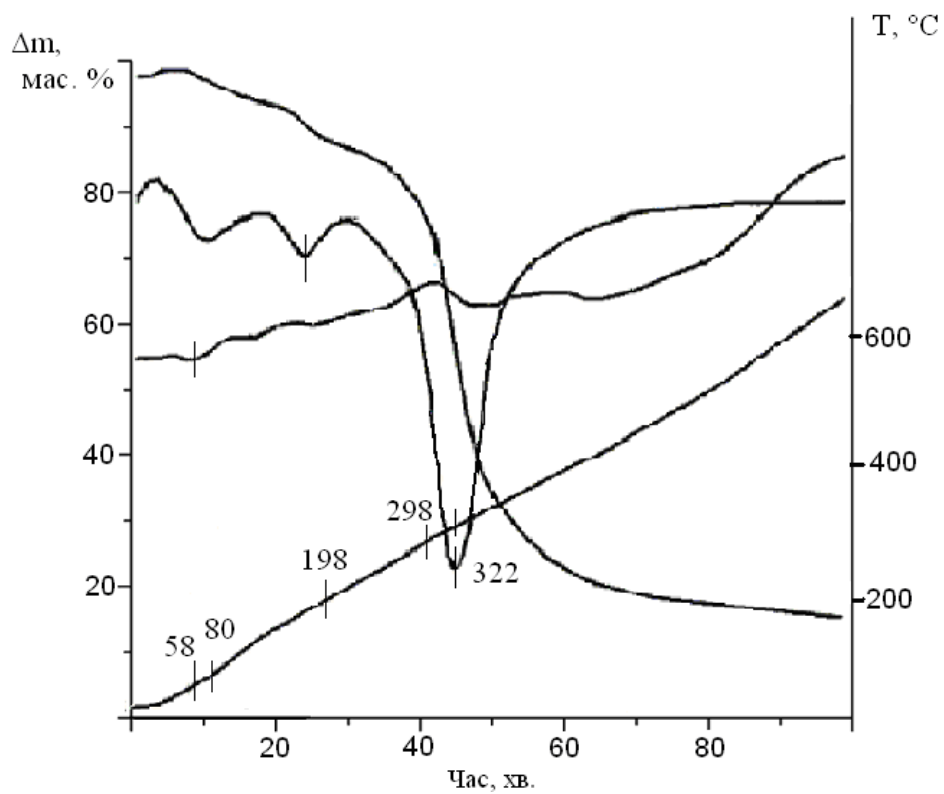
**Рисунок 3.1 – Криві ДТА і ТГ при термічній деструкції епоксиполімеру ЕКПГ без добавок**



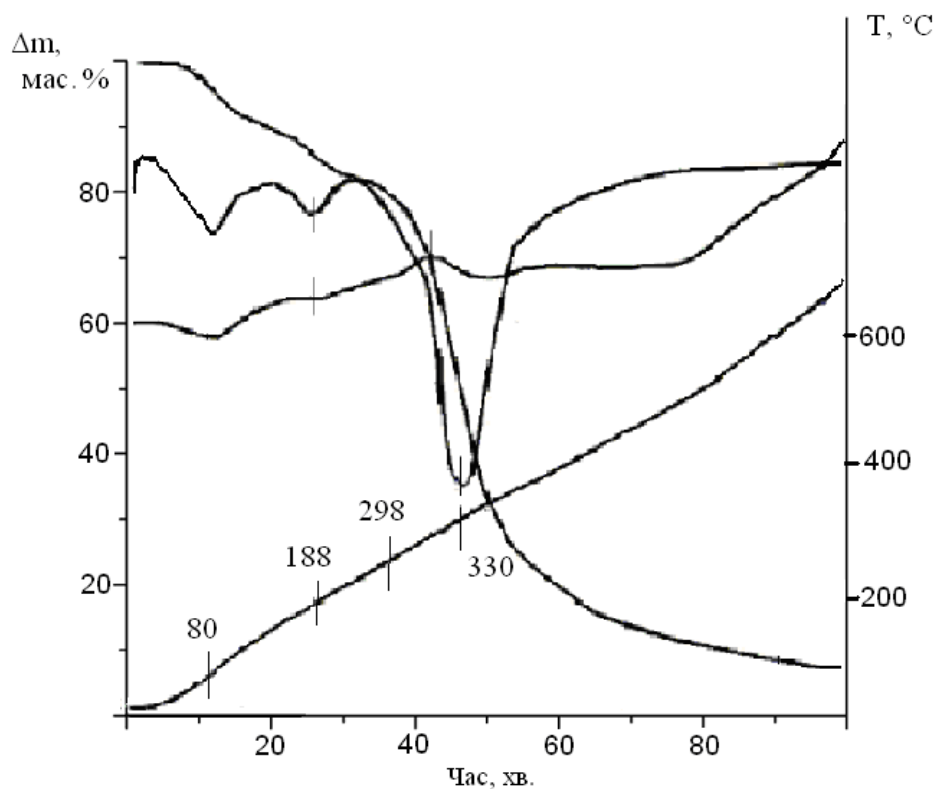
**Рисунок 3.2 – Криві ДТА і ТГ при термічній деструкції епоксиолімеру ЕКПГ із добавкою ZnO (10 мас.ч.)**



**Рисунок 3.3 – Криві ДТА і ТГ при термічній деструкції епоксиолімеру ЕКПГ із добавкою V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 мас.ч.)**



**Рисунок 3.4 – Криві ДТА і ТГ при термічній деструкції епоксиолімеру ЕКПГ із добавкою  $\text{CuO}$  (10 мас.ч.)**



**Рисунок 3.5 – Криві ДТА і ТГ при термічній деструкції епоксиолімеру ЕКПГ із добавкою бентоніту (10 мас.ч.)**

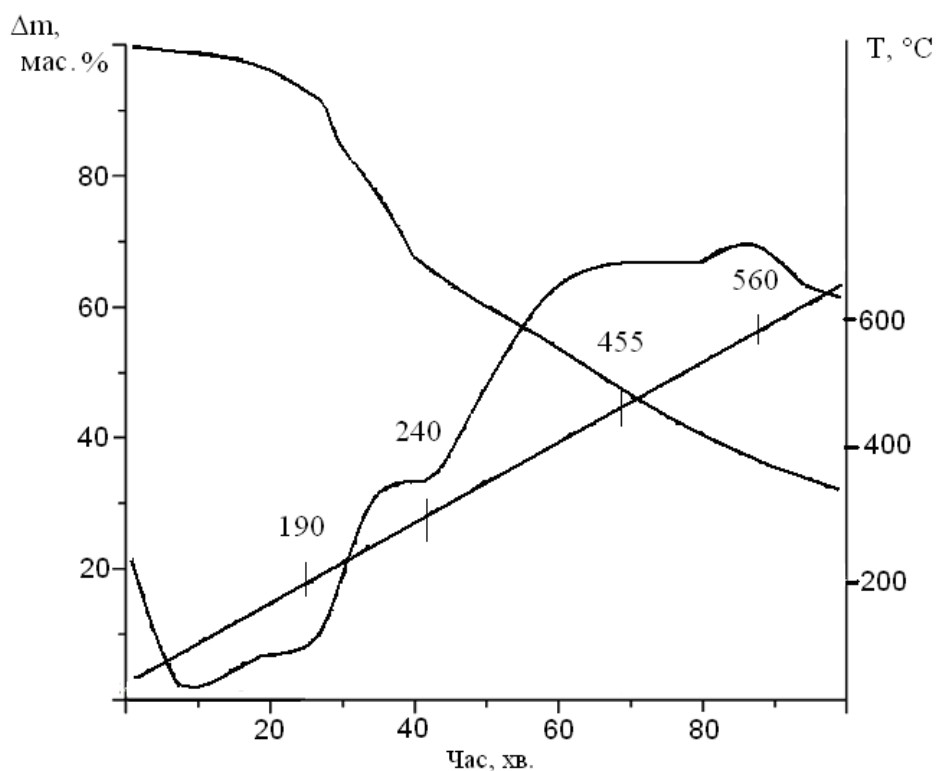


Таблиця 3.1 – Температурно-масові характеристики і ефективні кінетичні параметри процесу термічної деструкції ЕКПГ із димопригнічуючими добавками

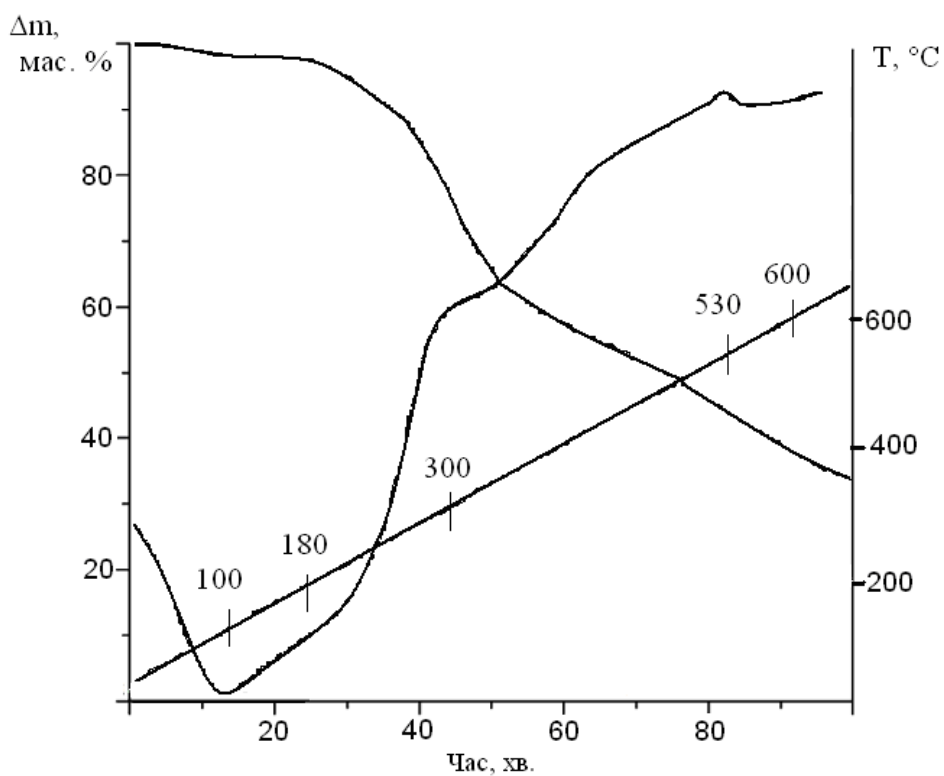
Композиція	$T_{пр}, ^\circ C$	$T_{max}^1, ^\circ C$	$\Delta m/\Delta t, мг \cdot хв^{-1}$	$n_1$	$E_{эф}^1, кДж \cdot моль^{-1}$	$M_{КЗ}, \%$
ЕКПГ	135	290	6,1	1	40,67	27,1
ЕКПГ+Cu	140	322	11,7	1	64,06	16,6
ЕКПГ+Zn	155	352	16,02	1	88,19	6,3
ЕКПГ+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120	326	9,83	1	45,39	6,9
ЕКПГ+бентоніт	85	330	11,6	1	78,93	8,3

Таблиця 3.2 – Характерні параметри термогравіметричної ТГ кривої ЕКПГ із металовмісними добавками (по 10мас.ч.) (деструкція в атмосфері азоту)

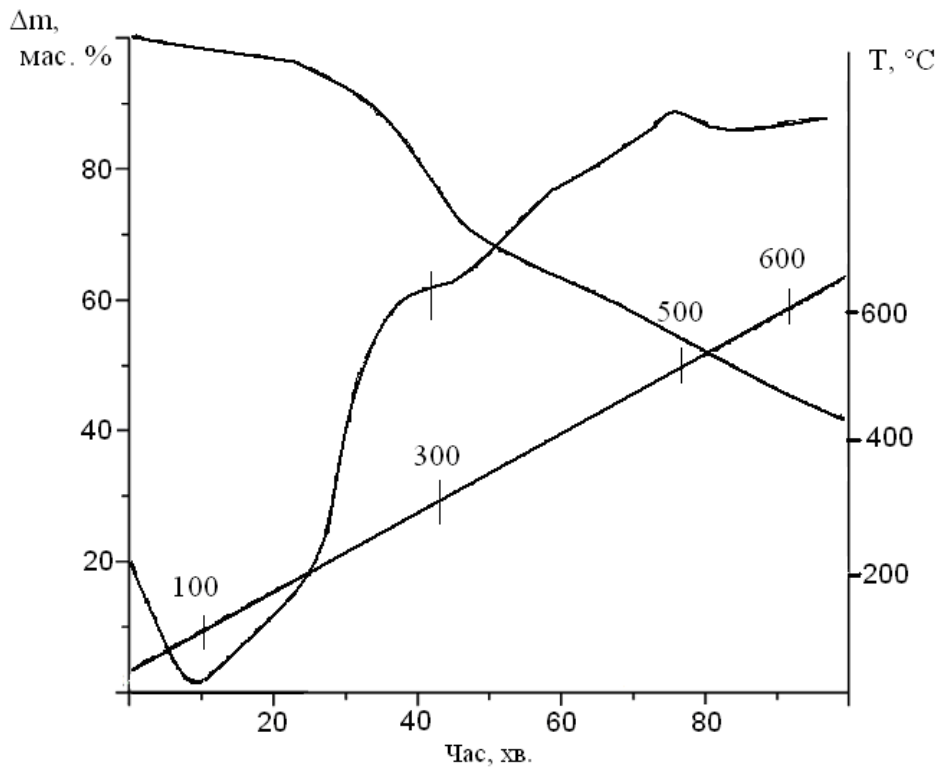
Параметри ТГ кривої	ЕКПГ + добавка (10 мас.ч.)				
	ЕКПГ	ЕКПГ +CuO	ЕКПГ +ZnO	ЕКПГ +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ЕКПГ +бентоніт
Температура розкладання:					
$\tau_0$	135	140	155	120	85
$\tau_{10}$	185	200	215	198	132
$\tau_{50}$	315	325	350	312	310
Втрата маси при певній температурі:					
$B_{573}$	54,2	71,5	63,6	56,6	63,2
$B_{673}$	41,5	23,1	17,5	21	16,2
$B_{773}$	35,7	18,4	8,4	14,5	10,8
$B_{873}$	27,1	16,6	6,3	6,9	8,3



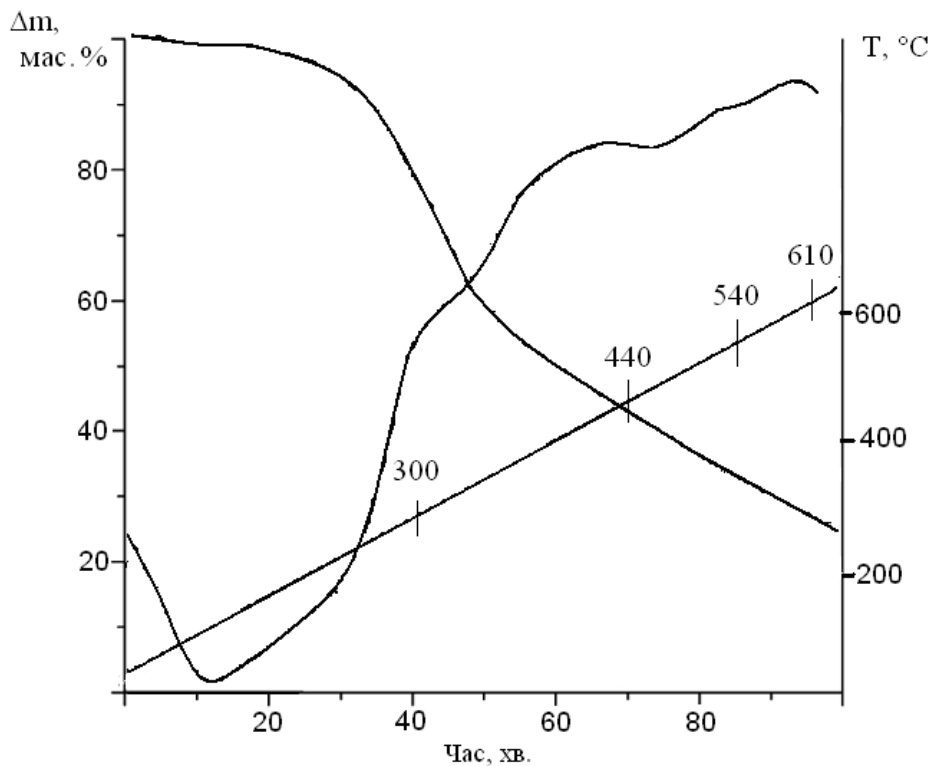
**Рисунок 3.6 – Криві ДТА і ТГ при термоокиснювальній деструкції епоксиолімеру ЕКПГ без добавок**



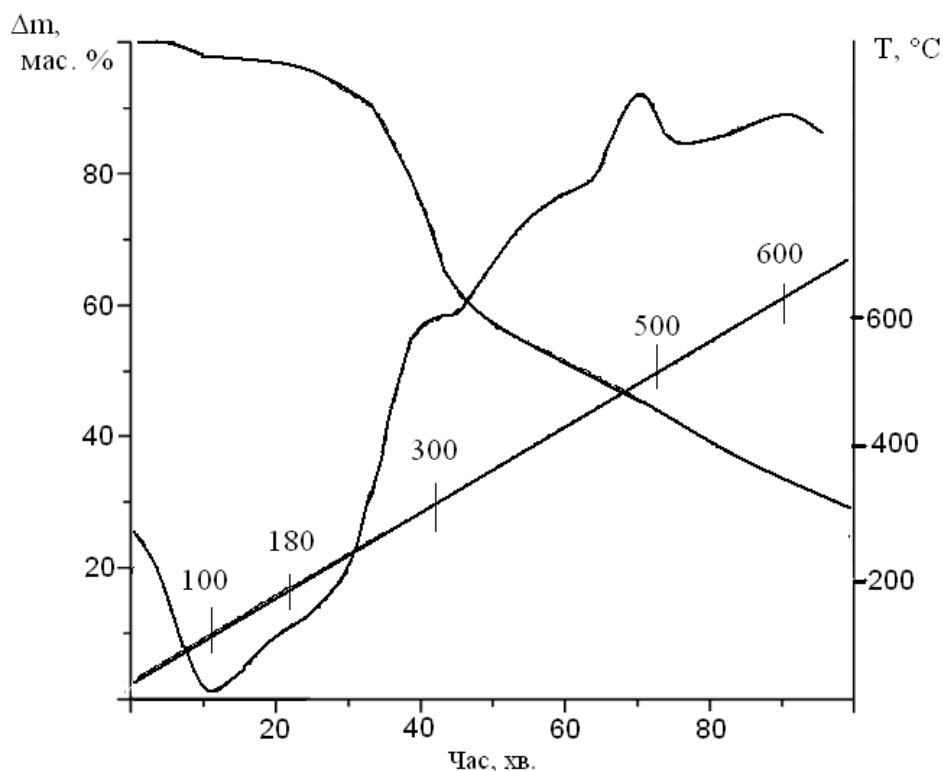
**Рисунок 3.7 – Криві ДТА і ТГ при термоокиснювальній деструкції епоксиолімеру ЕКПГ із добавкою ZnO (10 мас.ч.)**



**Рисунок 3.8 – Криві ДТА і ТГ при термоокиснювальній деградації епокси полімеру ЕКПГ із добавкою  $V_2O_5$  (10 мас.ч.)**



**Рисунок 3.9 – Криві ДТА і ТГ при термоокиснювальній деградації епокси полімеру ЕКПГ із добавкою  $CuO$  (10 мас.ч.)**



**Рисунок 3.10 – Криві ДТА і ТГ при термоокиснювальній деструкції епокси- полімеру ЕКПГ із добавкою бентоніту (10 мас.ч.).**

**Таблиця 3.3 – Горючість, температурно-масові характеристики і ефективні кінетичні параметри процесів термоокиснювальної деструкції ЕКПГ із металовмісними добавками (по 10мас.ч.)**

Композиція	$T_{пр}, ^\circ C$	$T_{max}^1, ^\circ C$	$\Delta m/\Delta t, мг \cdot хв^{-1}$	$n_1$	$E_{ЕФ}^1, кДж \cdot моль^{-1}$	$T_{max}^2, ^\circ C$	$\Delta m/\Delta t, мг \cdot хв^{-1}$	$n_2$	$E_{ЕФ}^2, кДж \cdot моль^{-1}$	$M_{КЗ}, \%$
ЕКПГ	190	285	13,4	2,2	62,6	430	5,6	1	41,7	29,8
ЕКПГ +CuO	195	285	8,89	2,9	52,3	455	6,7	1	78	35,2
ЕКПГ +ZnO	190	305	7	2,2	45,9	530	3,5	1	102,1	36,4
ЕКПГ +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	190	290	8,3	3	61,8	505	4,1	1	67,95	44,8
ЕКПГ+ бентоніт	180	255	7,78	4,4	52,5	480	3,2	1	29,5	35,2

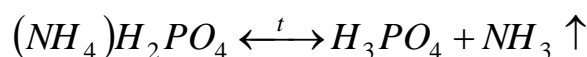
Таблиця 3.4 – Характерні параметри термогравіметричної ТГ кривої композиції ЕКПГ із добавками при термоокиснювальній деструкції

Параметри ТГ кривої	ЕКПГ + добавка (10 мас.ч.)				
	ЕКПГ	ЕКПГ +CuO	ЕКПГ +ZnO	ЕКПГ +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ЕКПГ +бентоніт
Температура розкладання:					
τ <sub>0</sub>	190	195	190	190	180
τ <sub>10</sub>	240	250	250	245	235
τ <sub>50</sub>	455	480	530	550	435
Втрата маси при певній температурі:					
B <sub>573</sub>	65,6	73,7	74,1	77,2	70
B <sub>673</sub>	52,9	53,6	56,3	63,8	52,8
B <sub>773</sub>	39,6	44,1	45,8	55,2	43,8
B <sub>873</sub>	29,8	35,2	36,4	44,8	35,2

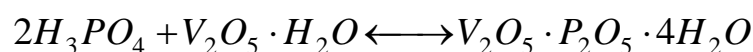
За даними досліджень дериватограм термічного розкладання вихідної епоксидної композиції в атмосфері азоту (рис. 3.1) видно, що найбільша втрата маси відбувається в одну стадію в інтервалі температур 230 - 330°C з максимальною швидкістю 6,1 мг/хв. (при температурі 290°C) і супроводжується відносно невеликим спочатку екзотермічним, а потім ендотермічним ефектами. Потім, аж до 450°C швидкість втрати маси вповільнюється, і ця стадія характеризується невеликим тепловиділенням, а починаючи з 450°C знову відбувається збільшення швидкості втрати маси до 0,95 мг/хв., супроводжувана сильним екзотермічним ефектом.

Форма кривих ДТА свідчить про протікання в інтервалі температур від 200 до 600°C переважно екзотермічних процесів, які характерні для полімерів, що карбонізуються при термічній деструкції в інертному середовищі завдяки реакціям конденсації, рекомбінації й структурування продуктів розкладання в конденсованій фазі.

У результаті термодеструкції зразка вихідного полімеру вихід карбонізованого залишку при 600°C становить 27,1 %. На початковій стадії процесу термодеструкції на кривих ДТА для всіх випробуваних зразків спостерігаються ендотермічні теплові ефекти, які пов'язані з випаровуванням води. На цій стадії втрачається приблизно 3-5 % маси. Ендотермічний пік на ДТА кривих у районі 60–80°C відноситься очевидно до процесу плавлення (випаровування) фосфату полігексаметиленгуанідину (Гембар). На цій стадії найбільше інтенсивно втрачають воду зразки, наповнені бентонітом (рис. 3.5). подальше підвищення температури призводить до процесу плавлення й розкладання амофосу за температури 150–190°C, що супроводжується ендотермічним піком при 170°C (рис. 3.1) у відповідності зі схемою:



Введення в полімер бентоніту й оксиду міді (II) призводить до зсуву піка на ДТГ кривій при розкладанні у бік більших температур на 18°C і при введенні оксиду цинку (II) і оксиду ванадію (V) на 28°C з одночасним зниженням інтенсивності піків швидкості розкладання. При цьому у випадку з оксидом міді (II), бентонітом або оксидом ванадію (V) пік ДТА кривої значно зменшується, а при додаванні оксиду цинку (II) практично згладжується. Із цього можна зробити припущення, що ендотермічні процеси розкладання амофосу компенсуються екзотермічними реакціями взаємодії продуктів розкладання амофосу з добавками: з огляду на хімічну природу добавок, можна зробити припущення про утворення солеподібних сполук гідрофосфатів і ортофосфатів цинку і міді та про донорно-акцепторну взаємодію сильнокислотних Льюїстських центрів  $Al_2O_3$  на поверхні бентоніту і оксиду ванадію (V) з амінами. Можливе протікання реакції за наступною схемою [154, 155]:



Подальше підвищення температури приводить до протікання основного процесу деструкції вихідного полімеру (рис. 3.1), де в інтервалі 230 – 330°C втрачається до 40 % маси. Ця стадія проходить із максимальною швидкістю 6,1 мг/хв в межах 290°C (табл. 3.1) і супроводжується помітним спершу екзотермічним, потім ендотермічним тепловим ефектом. Процес характеризується невисокою ефективною енергією активації, що дорівнює 40,7 кДж/моль.

Низьке значення енергії активації процесу термодеструкції обумовлено каталітичним впливом ортофосфорної кислоти, що утвориться в результаті розкладання амофосу. Як відзначено в ряді робіт [32, 49, 76] у присутності ортофосфорної кислоти й продуктів її перетворення, полегшуються піролітичні реакції дегідрування й дегідратації, які можуть привести до вторинних реакцій структурування.

Дійсно, форма кривих ДТА в цьому температурному інтервалі вказує на те, що до 290°C поряд з розривом зв'язків в основному ланцюзі й утворенням газоподібних продуктів (ендотермічний ефект) протікають екзотермічні реакції (з максимумом на ДТА кривій при 270°C), до яких можна віднести реакції дегідроконденсації, циклізації, рекомбінації і структурування продуктів розкладання в конденсованій фазі. Ці реакції звичайно сприяють процесам карбонізації.

Введення металовмісних добавок також значно змінює хід основної стадії термодеструкції. Відбувається зсув максимуму втрати маси на ДТГ кривій (рис. 3.2–3.5) на 30–60°C у область більш високих температур, при цьому зростає швидкість розкладання в точці перегину в 1,5–2,5 рази (табл. 3.1). Зміни, що спостерігаються, також обумовлені кислотно-основними властивостями дисперсного наповнювачів у вихідному стані й зміною їхніх поверхневих властивостей у результаті взаємодії із продуктами розкладання компонентів матеріалу на межі розподілу фаз, а саме їхньої вза-

ємодії з ортофосфорною кислотою. Найбільший стабілізуючий ефект при термодеструкції спостерігається при введенні оксиду цинку. У його присутності виявлене збільшення енергії активації процесу від 40,7 кДж/моль (вихідний зразок) до 88,2 кДж/моль (табл. 3.1). Виявлений ефект можна пояснити здатністю оксиду цинку (II) нейтралізувати ортофосфорну кислоту з утворенням дуже стійкого до термічних перетворень фосфату цинку (температура плавлення  $Zn_3(PO_4)_2$  приблизно становить  $900^\circ C$ ). Крім того, крива ДТА (рис. 3.2) у присутності оксиду цинку (II) у відмінності від вихідного зразка має згладжений характер аж до  $500^\circ C$ .

Як видно з табл. 3.1 при введенні  $V_2O_5$  спостерігається найменший стабілізуючий ефект, таку поведінку можна пояснити тим, що  $V_2O_5$  хоча й відноситься до амфотерних оксидів, але має переважно кислотні поверхневі властивості [151]. Крім того, оксид ванадію (V) у присутності кислот є сильним окиснювачем; що може служити додатковим дестабілізуючим фактором при термодеструкції полімеру у відсутності кисню повітря. Про це свідчать форми ДТА (рис. 3.3), де протягом майже усього процесу спостерігається переважно затяжний екзотермічний тепловий ефект без особливих сплесків піків.

Відносно високу термостабілізуючу роль бентоніту ( $E_{EF}^1 = 78,9$  кДж/моль) можна віднести за рахунок того, що поверхневі кислотні центри бентоніту блоковані четвертинною амонієвою основою, і тому помітно не впливають на термодеструкцію полімеру аж до  $500^\circ$  (крива ДТА, рис. 3.5). Крім того, додатковим стабілізуючим фактором можуть виступити такі високоосновні домішки в бентоніті як  $MgO$  і  $CaO$  (приблизно 5%), що здатні нейтралізувати кислі продукти розкладання епоксиполімерного композиційного матеріалу.

$CuO$  також підвищує енергію активації основного процесу термодеструкції вихідного полімеру, однак значно в меншій мірі, ніж  $ZnO$ , що скоріш за все пов'язано з невисокою термічною стійкістю фосфату міді у порівнянні з фосфатом цинку [154, 155]. Як видно із кривих ДТГ (рис. 3.1, 3.4) максимум швидкості розкладання в присутності  $CuO$  зсунутий на  $30^\circ$  у низькотемпературну область у порівнянні зі зразком, наповненим  $ZnO$ .

За подальшого підвищення температури характер і послідовність теплових ефектів для кожного зразка мають свої особливості. І, нарешті, потужний вплив на термодеструкцію проявляють хімічні поверхневі властивості добавок.

У високотемпературній області від  $350$  до  $600^\circ C$  швидкість втрати маси вихідного зразка вповільнюється і цей процес супроводжується підвищенням тепловиділення, що свідчить про продовження реакцій структуроутворення нелетких продуктів деструкції – карбонізований залишок при  $600^\circ C$  становить 27 % (табл. 3.1).

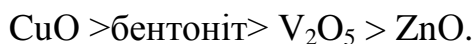
З табл. 3.1 і деривотограм (рис. 3.2–3.5) видно, що при введенні усіх без винятку добавок зменшується вихід карбонізованого залишку при термодеструкції і ця величина залежить від характеру та величини теплових ефектів. Як правило, з підвищенням екзотермічного теплового ефекту, зростає вихід

карбонізованого залишку, за винятком зразка наповненого  $V_2O_5$ , який має високу здатність до окислення, особливо в кислому середовищі, і за високих температур може брати участь в окислювально-відновних реакціях [151] з нелеткими продуктами деструкції, що приводять до зниження коксового залишку.

Таким чином, по за ефективністю стабілізації епоксидної композиції зниженої горючості стосовно термічної деструкції вивчені добавки можна розташувати в наступній послідовності:



Ця послідовність збігається із зменшенням основності оксидів і з нейтралізуючою здатністю кислих продуктів деструкції. Виявлено, що вихід карбонізованого залишку при термодеструкції епоксидних композицій в залежності від хімічної природи добавки збільшується в наступній послідовності:



Дослідження впливу металовмісних добавок на процеси термоокиснювальної деструкції епоксиполімеру в присутності кисню повітря представлений на рис. 3.6 – 3.10 і в табл. 3.3 – 3.4. На відміну від термодеструкції, ТГА крива досліджуваних полімерів при термоокиснювальній деструкції має більш складний вигляд. На ТГА кривих при термоокиснювальній деструкції можна виділити дві стадії втрати маси. Перша стадія втрати маси відбувається за температур 250 – 350°C і друга, менш виражена, в інтервалі 400 – 520°C. Втрата маси вихідного полімеру на першій стадії при термоокиснювальній деструкції відбувається у тому ж температурному інтервалі, що й при термодеструкції, але з більшою (в 2 рази) швидкістю і більшою (в 1,5 рази) енергією активації процесу (табл. 3.3 і табл. 3.4), а також з меншою (на 10 %) втраченою масою зразка. Високотемпературна стадія термоокиснювальної деструкції відбувається із невисокою енергією активації (41,7 кДж/моль). Вихід твердого залишку вихідного полімеру при 600°C трохи більший, ніж при термодеструкції і становить 29,8 %.

Вплив металовмісних добавок на термоокиснювальну деструкцію також залежить від їхніх кислотно-основних властивостей, але цей вплив менш помітний, ніж при термічній деструкції. Простежимо цей вплив на швидкість втрати маси, зсув за температурною шкалою максимальну швидкість втрати маси, величину ефективної енергії активації і величину виходу твердого залишку.

У ряді ZnO, бентоніт, CuO,  $V_2O_5$  зменшується основність оксидів і збільшується електронно-акцепторна й протодонорна здібність оксидів. Оксиди, що знаходяться на початку ряду мають основні властивості й здатні нейтралізувати каталітичний вплив ортофосфорної кислоти на процеси термоокиснювальної деструкції, про це свідчить тенденція до виродження ендотермічного піка на ДТА кривій в області 180-190°C, і відповідають розкладанню амофосу при введенні ZnO, бентоніту, і CuO. Внаслідок цього знижується швидкість



максимальної втрати маси на першій стадії процесу з 13,4 мг/хв для вихідного полімеру до 8,9 мг/хв (CuO), 7,8 мг/хв (бентоніт) і 7,0 мг/хв (ZnO). Як бачимо, зі збільшенням основності оксидів уповільнюється швидкість розкладання полімеру й у такій же послідовності знижується енергія активації процесу (табл. 3.3) термоокиснювальної деструкції. При термодеструкції аналогічних композицій як бачили раніше (табл. 3.1) спостерігалася термостабілізуюча залежність.

У присутності переважно кислотного  $V_2O_5$  на ДТА кривій (рис. 3.8) спостерігається зсув ендотермічного піку, що відповідає температурному інтервалу розкладання амофосу, на  $40^\circ\text{C}$  у високотемпературну область, що є позитивним чинником з погляду ефективності антипіренів відповідно до відомого емпіричного правила [99] про зближення температури розкладання потенційного антипірену й температури точки максимальної швидкості розкладання полімеру до  $30\text{-}60^\circ\text{C}$ . На відміну від основних оксидів введення  $V_2O_5$  практично не приводить до зміни швидкості втрати маси і енергії активації основного процесу (табл. 3.3.) термоокиснювальної деструкції вихідного полімеру. Ця обставина може служити підставою для припущення про незначне розходження в рівні горючості вихідного полімеру і наповненого  $V_2O_5$ , хоча на цій стадії в останнього помітно нижча швидкість розкладання і вихід легких продуктів деструкції (на 12%).

Високотемпературна стадія проходить у більш широкому температурному інтервалі ( $360 - 600^\circ\text{C}$ ) на ДТА кривій для всіх зразків спостерігаються значні екзотермічні ефекти у порівнянні з початковою стадією, які вказують на те, що тут протікають переважно окисні процеси пов'язані з вигоранням нелетких продуктів з урахуванням кисню повітря, у відмінності від термодеструкції, де максимальні теплові ефекти починалися при температурі  $450 - 500^\circ\text{C}$  і були пов'язані з окиснювально-відновними реакціями за участю оксидів металів змінної валентності, в атмосфері повітря вони починаються на  $100^\circ$  раніше.

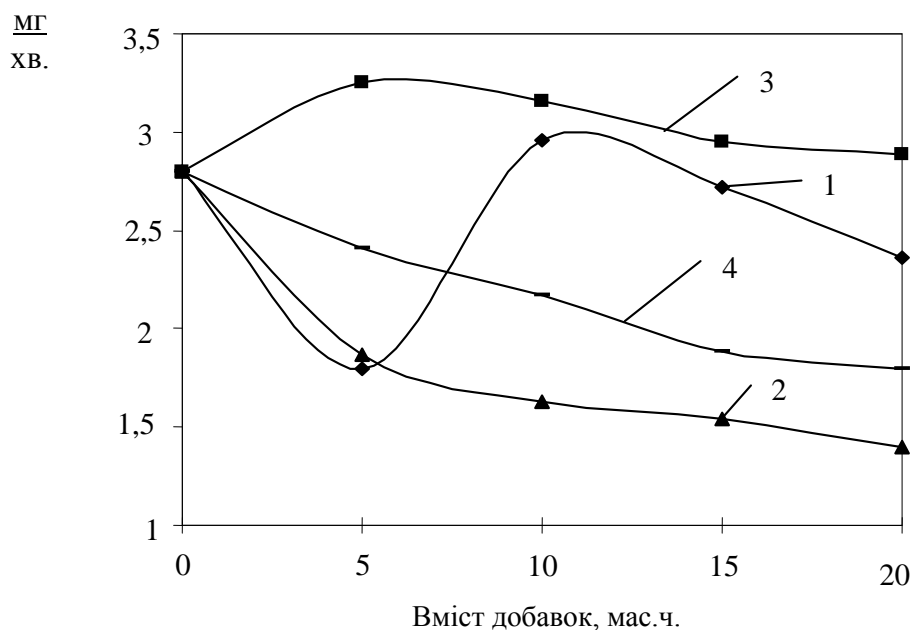
Високотемпературний процес окиснювання в значній мірі визначає вогнезахисні властивості досліджених матеріалів. Як правило, чим менша величина теплового ефекту і більша величина коксового залишку, тим ефективніше матеріал. Як видно з рис. 3.6 – 3.10, найменший тепловий ефект спостерігається у вихідного полімеру: у всьому інтервалі температур ( $400 - 600^\circ\text{C}$ ) екзотермічні піки згладжені й спостерігається невеликий сплеск при  $550^\circ\text{C}$ , при цьому максимальна швидкість втрати маси відбувається при  $430^\circ\text{C}$  (табл. 3.3). При введенні димопригнічуючих добавок спостерігається збільшення екзотермічних піків, при цьому піки максимальної швидкості втрати маси зсуваються в область більш високих температур. При цьому спостерігається така закономірність – чим більша основність оксиду, тим більший зсув  $T_2$  у високотемпературну область, тим менша швидкість втрати маси і тем більша енергія активації процесу (за винятком бентоніту).

З табл. 3.3 видно також, що незважаючи на різний вплив на температурно-масові характеристики процесу в присутності основних оксидів спостері-

гається однаковий вихід коксового залишку, що становить 35 – 36% при 600°C і ця величина збільшується в порівнянні з вихідним зразком на стільки, на скільки збільшилася процентна концентрація добавки в композиції.

При введенні кислотного оксиду  $V_2O_5$  (рис. 3.8) зменшується величина теплового ефекту процесу й значно зростає коксовий залишок майже до 45%.

На думку деяких дослідників [27], не можна екстраполювати дані термічного аналізу (ТГА, ДТА) полімерів області високих температур з процесами, що спостерігаються на полімерів при їх горінні. Тому нами проведені дослідження лінійного піролізу в результаті впливу на зразки розігрітого до 950°C селітового стрижня. Швидкість лінійного піролізу епоксиполімеру оцінювали за середньою швидкістю втрати маси. Зацікавленість також викликало порівняння швидкості розкладання епоксиполімерів, отримані раніше звичайним термічним методом і методом лінійного піролізу. На рис. 3.11 показана залежність швидкості втрати маси епоксидної композиції ЕКПГ в умовах лінійного піролізу від вмісту димопригнічуючих добавок.



**Рисунок 3.11 – Залежність швидкості втрати маси епоксидної композиції ЕКПГ в умовах лінійного піролізу від вмісту димопригнічуючих добавок  $V_2O_5$  (1),  $ZnO$  (2),  $CuO$  (3) і бентоніту (4).**

Із представлених даних видно, що при введенні  $ZnO$  швидкість розкладання монотонно знижується зі збільшенням концентрації добавок, а при введенні  $CuO$  проходить через невеликий максимум при цьому абсолютні значення незначно відрізняються від швидкості розкладання вихідного зразка.

Вплив кислотно-основних властивостей добавок на швидкість розкладання, отримані при вивченні термоокиснювального розкладання епоксиполімерів за більш низьких температурах і лінійного піролізу, задовільно корелюють між собою (табл. 3.5).

Спостережувана зміна швидкостей при термоокиснювальній деструкції і лінійного піролізу свідчить про аналогічний вплив кислотно-основних властивостей оксидів на перетворення епоксидних композицій у досліджуваних умовах нагрівання, а саме зі зменшенням основності оксидів збільшується швидкість розкладання епоксиполімеру.

Таблиця 3.5 – Швидкість розкладання при термоокиснювальній деструкції і лінійному піролізу епоксидних композицій

Композиція	Температура, °С		Швидкість розкладання, мг/хв.	
	Термоокиснювальна деструкція	Лінійний піроліз в повітрі	Термоокиснювальна деструкція	Лінійний піроліз в повітрі
ЕКПГ	420 – 440	950	5,6	168,0
ЕКПГ+CuO	445 – 465	950	6,7	189,6
ЕКПГ+ZnO	520 – 540	950	3,5	97,8
ЕКПГ+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	495 – 515	950	4,1	177,6

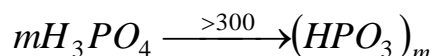
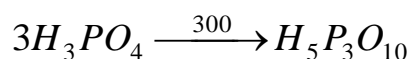
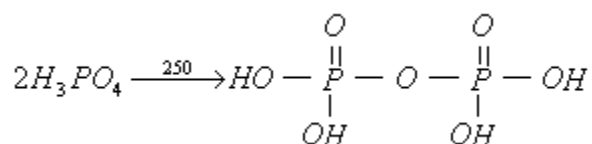
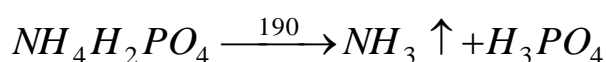
Для більш повного розуміння хімічних процесів, що відбуваються при термічному і термоокиснювальному перетворенні епоксиполімерів у карбонізовані продукти, вплив різних добавок на ці процеси, необхідно знати склад летких продуктів деструкції. Залежно від наявності тих або інших добавок у вихідному полімері змінюється хід піролітичних реакцій, вихід карбонізованого залишку і склад летких продуктів.

Результати дослідження з визначення складу летких продуктів розкладання в режимі тління і горіння епоксиполімеру в присутності амофосу, амофосу і залізооксидного наповнювача (аналог активованої базальтової луски, на поверхні якої концентруються переважно оксиди заліза в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формі, стійкій до дії ортофосфорної кислоти) представлена в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Склад продуктів горіння

Компонент	Визначення кількості продуктів горіння, мг/г					
	При 400 °С			При 750 °С		
	ЕП	ЕП: амофос	ЕП: амофос: ОЗАН	ЕП	ЕП: амофос	ЕП: амофос: ОЗАН
Оксид вуглецю	91,3	58,3	58,3	65,4	89,3	89,3
Діоксид вуглецю	229,3	215,5	215,5	371,7	398,6	398,6
Вуглеводні насичені, C <sub>1</sub> – C <sub>10</sub>	3,6	11,6	11,6	0,6	0,5	0,5
Бензол	0,8	0,9	0,08	0,07	0,08	0,9
Ацетон	0,22	0,19	0,19	0,03	0,02	0,02
Аліфатичні аміни	0,02	0,03	0,03	-	-	0,06
Втрата маси, %	83,5 ± 7,1	84,5 ± 8,1	67,3 ± 6,1	90,5 ± 6,5	88,9 ± 7,2	88,9 ± 8,4

З табл. 3.6 видно, що в режимі тління при введенні амофосу помітно знижується вміст оксиду вуглецю, і небагато діоксиду вуглецю, що свідчить про підвищення термоокиснювальної стабільності епоксиполімеру, оксид заліза  $Fe_2O_3$  не впливає на вихід  $C$  і  $CO_2$ , але майже на порядок знижує вміст бензолу, що є одним з основних джерел димів. Це очевидно пов'язане з тим, що при введенні  $Fe_2O_3$  збільшується термоокиснювальна стабільність епоксидної матриці і при  $400^\circ C$  ще не відбувається деструкція діфенілолпропанового фрагмента сітчастого полімеру. Наявність у продуктах термоокиснювальної деструкції значної кількості не окислених аліфатичних вуглеводнів у присутності амофосу ще раз свідчить про його термостабілізуючі функції, які багато авторів пов'язують із утворенням поліфосфорних кислот з ортофосфорної кислоти за наступною схемою:



Утворені поліфосфорні кислоти утворюють склоподібний або в'язкий розплавлений поверхневий шар, що є фізичним бар'єром для переносу тепла і кисню до полімеру та дифузії продуктів деструкції.

Зниження вмісту кисневмісних сполук (ацетон), говорить про те, що фосфорна кислота сприяє реакціям дегідратації. Оксид заліза незначно впливає на вихід летких продуктів деструкції (за винятком бензолу) отже, хоча він і відноситься до основних оксидів, однак не взаємодіє з ортофосфорною кислотою і не знижує її термостабілізуючу функцію.

З огляду на результати досліджень термічної і термоокиснювальної деструкції і аналізу продуктів деструкції модифікованих амофосом, ОЗАН і АБЛ епоксидних композицій можна відзначити, що до  $400^\circ C$  спостерігається утворення переважно аліфатичних вуглеводнів, кисневмісних сполук (формальдегід, ацетон), аліфатичних амінів, оксидів азоту і ці процеси проходять при невисоких ефективних енергіях активації. Так,  $E_{EF}$  бруто-процесу летких продуктів термодеструкції становить  $40,6$  кДж/моль, а при термоокиснювальній –  $62,6$  кДж/моль (за даними ТГА) в інтервалі  $280 - 320^\circ C$ . Відносно низькі значення  $E_{EF}$  вказують на радикально-ланцюговий механізм деструкції, що ініціюється розпадом гідроперекисів, які утворюються на стадії їхнього синтезу, зберігання і тверднення епоксидних композицій. На цій стадії де-

струкція епоксидної матриці пов'язана з руйнуванням кислотовмісних і азотовмісних угруповань, таких як  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$ ,  $C-O$ ,  $C-N$ ,  $C_{\beta}-C_{\alpha}O$ .

Найбільш складними за характером протікання реакцій є процеси деструкції, що протікають вище  $350-400^{\circ}C$ . На цьому етапі відбувається інтенсивний розрив усіх зв'язків основного ланцюга епоксиполімеру, які приводить до утворення великої кількості низькомолекулярних продуктів, що конденсуються за кімнатної температури (табл. 3.6), а також газоподібних речовин. Газоподібні продукти частково утворюються в результаті руйнування ароматичних ядер. Особливо це видно при введенні в композицію оксидів  $ZnO$  і  $CuO$ , де при термоокиснювальній деструкції в інтервалі температур  $450-530^{\circ}C$  ефективні енергії активації досягають значень  $102$  кДж/моль і  $78$  кДж/моль відповідно. Однак, як видно з табл. 3.6, частина ароматичних сполук у вигляді бензолу попадає в газову фазу, що є однією із основних причин підвищення димоутворення в режимі горіння ( $750^{\circ}C$ ).

З метою зниження димоутворення необхідно підібрати ефективні регулятори димоутворення, які при цьому не підвищують горючість епоксидних композицій і не знижують інші експлуатаційні властивості.

Для попередньої оцінки впливу оксидів металів змінної валентності на склад летких продуктів деструкції деревини, покритої епоксидною композицією, модифікованою  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $V_2O_5$ , проведені газохроматографічні дослідження за методикою, що описана в роботі [122].

У результаті термічної деструкції зразків без доступу повітря були ідентифіковані леткі продукти, які представлені в табл.3.7.

Таблиця 3.7 – Кількісний склад летких продуктів термічної деструкції деревини

Компонент	Вміст компонентів у летких продуктах деструкції, % об.			
	соснова деревина			
	необроблена	оброблена композицією		
		ЕКПГ+CuO	ЕКПГ+ZnO	ЕКПГ+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CO	39,08	15,60	18,07	20,21
CO <sub>2</sub>	51,93	35,90	29,47	40,33
CH <sub>4</sub>	6,05	3,42	4,23	1,77
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,45	0,54	0,60	0,48
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,19	0,21	0	0,18
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,32	-	-	-
H <sub>2</sub>	0,73	0,68	0,59	0,19
O <sub>2</sub>	0,26	-	-	-
N <sub>2</sub>	0,99	43,65	47,04	36,84

Як видно з табл. 3.7, після піролізу необробленої та обробленої деревини покриттями на основі епоксидної композиції, що містять амофос і АБЛ із різними оксидами металів, суміші продуктів деструкції істотно відрізняються вмістом азоту і горючих газів, а також співвідношенням  $CO_2$  і  $CO$  та

їхньою сумарною кількістю. При введенні оксидів металів насамперед змінилося співвідношення  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  на користь першого. Це свідчить про те, що в присутності оксидів металів прискорюються процеси окиснювання  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ , при чому найбільша здатність до окиснення спостерігається для  $\text{CuO}$ , що є позитивним чинником з погляду зниження токсичності летких продуктів деструкції. Крім того, у присутності оксидів металів найбільший вміст  $\text{H}_2$  спостерігається у випадку  $\text{CuO}$ , що, як відомо, є каталізатором при реакції дегідрогенізації, дегідрополімеризації, дегідрополіконденсації за підвищених температур. Як видно з табл. 3.7 у продуктах піролізу відсутній бензол, що, очевидно, пов'язано з невисокою температурою процесу піролізу. У присутності  $\text{CuO}$  спостерігається максимальний сумарний вихід негорючих газоподібних продуктів термічної деструкції у вигляді  $\text{N}_2$  і  $\text{CO}_2$ .

Встановлено, що зі зменшенням основності оксидів збільшується швидкість термоокиснювальної деструкції, як в умовах об'ємного, так і лінійного піролізів.

На підставі дослідження складу продуктів деструкції епоксидної композиції зниженої горючості (ЕКПГ) установлене деяке збільшення вмісту бензолу в режимі, полум'яного горіння, що буде сприяти збільшенню димоутворення.

Для придушення утворення бензолу (джерела диму) необхідно підвищити кількість і якість коксового залишку: або перевести бензол у більш горючий стан, або каталізувати його гетерогенне окиснювання. З огляду на проведені дослідження, очевидно, що із цього погляду найефективніше використовувати  $\text{V}_2\text{O}_5$  і  $\text{CuO}$ .

### **3.2 Вплив добавок на займистість, димоутворювальну здатність і горючість епоксиолімерів**

Горіння полімерних систем може виникнути в результаті екзотермічної самоприскорюваної реакції окиснювання, що протікає в конденсованій фазі, гетерогенної реакції на поверхні або екзотермічної реакції газоподібних продуктів розкладання полімерів з газоподібним окиснювачем. Зародження й виникнення горіння звичайних полімерних матеріалів у тривіальних умовах експлуатації здійснюється найчастіше в результаті газофазного займання горючих продуктів термічної й термоокиснювальної деструкції полімерної матриці.

Однак дотепер теорія газофазного займання і горіння полімерів не розроблена. Ця проблема досить складна через те, що дотепер не ясна хімія високотемпературних процесів розкладання, особливо полімерів, які карбонізуються під час горіння. Одномірні моделі з займання засновані на багатьох припущеннях, у тому числі на сталості властивостей конденсованих речовин і газоподібних компонентів. Як видно з літературного огляду, не цілком з'ясовані і процеси, що протікають при горінні й димоутворенні епоксиолімерів. Тому в даному розділі розглянемо експериментальні результати визначення таких характеристик газофазного займання, як температури самозай-

мання ( $T_{C3}$ ) і займання ( $T_3$ ), величини кисневого індексу (КІ) і коефіцієнту димоутворення ( $D_m$ ) епоксидних композицій залежно від хімічної природи металовмісних добавок.

Температуру займання і самозаймання епоксиполімерів, їх димоутворювальну здатність і горючість за величиною кисневого індексу визначали відповідно до ГОСТ 12.1.044 - 89 [58].

Представляє також інтерес спільно порівняти вплив добавок на  $T_{C3}$ ,  $T_3$ ,  $D_m$  та КІ і на температурно-масові характеристики за термічної і термоокиснювальної деструкції наповнених полімерів.

Результати дослідження впливу металовмісних добавок у кількості 10 мас.ч. на 100 мас.ч. вихідної композиції, на температуру займання та самозаймання, коефіцієнт димоутворення і на величину кисневого індексу представлені в табл. 3.8. Там же наведені дані про вплив добавок на швидкість розкладання, вихід коксового залишку (за даними ТГА) при термічній і термоокиснювальній деструкції і сума негорючих газоподібних продуктів ( $\Sigma(N_2+CO_2)$ ) піролізу епоксидних композицій з добавками.

Таблиця 3.8 – Вплив металовмісних добавок на показники пожежної небезпеки та температурно-масові характеристики композиції ЕКПГ

Композиція	$T_3, ^\circ C$	$T_{C3}, ^\circ C$	$D_m, m^2 \cdot kg^{-1}$		КІ , %	$T_{1max},$ (при ТОД)		$T_{2max},$ (при ТОД)		КЗ, % (при ТД)	$\Sigma(N_2+CO_2)$
			При тлінні	При горінні		$\Delta m/\Delta \tau,$ мг·хв <sup>-1</sup>	$E_{EФ}$	$\Delta m/\Delta \tau,$ мг·хв <sup>-1</sup>	$E_{EФ}$		
ЕКПГ	305	525	1300	580	31	13,4	62,6	5,6	42	27,1	-
ЕКПГ+ZnO	325	525	1370	710	23	7,0	45,9	3,5	102	6,3	76,5
ЕКПГ+бентоніт	305	535	1200	620	26	7,8	52,5	3,2	30	8,3	-
ЕКПГ+CuO	305	545	1040	480	29	8,9	52,3	6,7	78	16,6	79,6
ЕКПГ+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	305	535	1310	600	28	8,3	61,8	4,1	68	6,9	77,1

Перед тим як показати результати досліджень, необхідно відзначити, що димоутворення і горючість звичайно перебувають в оберненопропорційній залежності, якщо ці процеси не пов'язані з каталітичним впливом активних димопригнічувачів або антипірену на зазначені характеристики полімерів. Це більшою мірою відноситься до металовмісних добавок, що належать до перехідних металів.

Як видно з табл. 3.8, температура займання майже у всіх епоксиполімерів має однакове значення і мало залежить від хімічної природи добавок. Виключення становить епоксиполімер з ZnO, при введенні якого  $T_3$  зростає на 20°, що, як видно з табл. 3.8, пов'язане з найменшою швидкістю розкладання даної композиції при термоокиснювальній деструкції в низькотемпературній області.

Для здійснення газофазного самозаймання велике значення має швидкість утворення горючих продуктів, їхня дифузія в навколишнє середовище і швидкість їхнього окиснювання. Як відомо, для звичайних полімерів зі збільшенням швидкості утворення горючих продуктів температура самозаймання знижується, однак, як видно з табл. 3.8, для епоксидних композицій наповнених металовмісними добавками спостерігається протилежна залежність, а саме зі збільшенням швидкості втрати маси і швидкості окиснювання конденсованої фази при термоокиснювальній деструкції, температура самозаймання композицій зростає. Так як в досліджуваних епоксиолімерах немає антипірогенних елементів, які б діяли у газовій фазі, то це можна пояснити тільки зміною співвідношення продуктів деструкції у бік утворення великої кількості негорючих газів ( $N_2$ ,  $CO_2$ ). Як видно з табл. 3.8, за ефективністю підвищення температури самозаймання епоксидної композиції металовмісні оксиди можна розташувати у наступній послідовності:



І ця послідовність збігається зі збільшенням кількості негорючих газів у продуктах термічної деструкції деревини, обробленої модифікованими епоксиолімерними складами.

З табл. 3.8 видно, що основні оксиди за ефективністю зниження димоутворення при тлінні і горінні розташовуються у такій же послідовності:



І ця послідовність збігається зі зниженням основності оксидів. У такій же послідовності перебуває збільшення величини кисневого індексу композиції. Кислотний оксид  $V_2O_5$ , незважаючи на те, що значно збільшує вихід коксового залишку при термоокиснювальній деструкції, не робить помітного впливу на димоутворення і величину кисневого індексу в порівнянні з епоксиолімером без добавки.

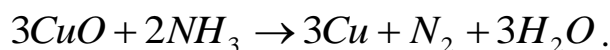
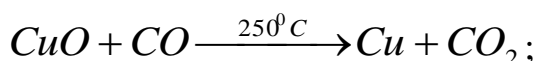
Особливо цікаво те, що при термодеструкції епоксидної композиції, що містить досліджувані оксиди, спостерігається обернено пропорційна залежність між коефіцієнтом димоутворення і коксовим залишком при піролізі. Причому в присутності кисню повітря ця залежність не дотримується через інгібуючий вплив  $O_2$  на термоокиснювальні процеси композиції зі зниженою горючістю.

Таким чином, у порівнянні з іншими добавками, найбільш ефективною димопригнічуючою добавкою, що не підвищує горючість епоксиолімеру, є  $CuO$ . Це пов'язане з тим, що  $CuO$  забезпечує менше зниження коксового залишку при термодеструкції, високу швидкість вигорання нелетких продуктів деструкції при високому виході карбонізованого залишку, а також більшу кількість негорючих газоподібних продуктів термодеструкції.

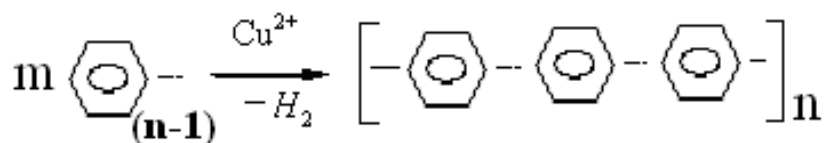


У літературі відсутні дані про механізм димопригнічення в епоксиполімерах при введенні CuO.

Зниження димоутворювальної здатності епоксиполімерних композицій зниженої горючості в присутності CuO можна пояснити можливим його впливом на зниження концентрації бензолу в продуктах деструкції епоксиполімерів. Можна припустити кілька шляхів зменшення концентрації бензолу, основного димоутворювача, один зі шляхів, описаних у літературі, обумовлений адсорбцією бензолу на чистій, не окисненій поверхні міді, із втратою ароматичності бензолу [146]. Цей механізм цілком реальний у силу того, що CuO легко відновлюється при підвищених температурах у присутності CO, NH<sub>3</sub> за наступною схемою:



Інший шлях може бути пов'язаний з каталітичним впливом оксиду міді у вигляді іону Cu<sup>2+</sup> (у кислому середовищі) на реакцію дегідрополіконденсації бензолу з утворенням поліпарафенілену за схемою:



ці реакції ведуть до підвищення виходу коксового залишку та зменшення вмісту бензолу в продуктах горіння і тління

У випадку використання ZnO явно спостерігається антагонізм метал- і фосфоровмісних речовин, обумовлений утворенням відповідного фосфату Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, швидкість дифузії якого із зони піролізу в поверхневу зону невелика і тому не забезпечує ріст вуглецевих шарів на поверхні полімеру, що горить. У присутності ZnO спостерігається найнижче спучування полімеру під впливом теплового потоку (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Залежність кратності спучування епоксиполімеру від природи і вмісту добавок

Композиція	Вміст добавок, мас. ч.				
	0	5	10	15	20
ЕКПГ+ZnO	17	14,7	11,7	10,3	9
ЕКПГ+бентоніт	17	20,3	-	-	-
ЕКПГ+CuO	17	18,3	18,7	18,3	18,7
ЕКПГ+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17	19,7	19,3	16,7	14,3

Як видно з табл. 3.8, після введення до складу епоксиполімеру металовмісних добавок (крім ZnO) підвищується кратність спучування епоксиполімеру під дією теплового потоку, що пояснюється вищенаведеними висновками при вивченні термоокиснювальної деструкції, а саме – кратність спучування корелює зі швидкістю розкладання модифікованих епоксиполімерів при термоокиснювальній деструкції, що у свою чергу пояснюється кислотно-основними властивостями добавок.

### **3.3 Вивчення технологічних та експлуатаційних властивостей досліджуваних епоксиполімерів**

Як відомо експлуатаційні характеристики епоксиполімерів у значній мірі визначаються технологічними властивостями полімерного в'язучого, процесами структурування, адгезійною взаємодією на межі розподілу фаз полімер-тверде тіло, міжмолекулярною взаємодією та іншими факторами [156 – 159].

Введення наповнювачів, як правило, впливає на процеси структурування, хімічну і водостійкість, адгезійно-міцнісні, реологічні властивості та структуру епоксиполімерів [160]. Однак при вирішенні питань, пов'язаних зі створенням важкогорючих композиційних матеріалів, практично відсутні дані про вплив дисперсних мінеральних наповнювачів на експлуатаційні властивості епоксиполімерів.

#### **3.3.1 Вивчення термомеханічних властивостей епоксиполімерів зниженої димоутворювальної здатності**

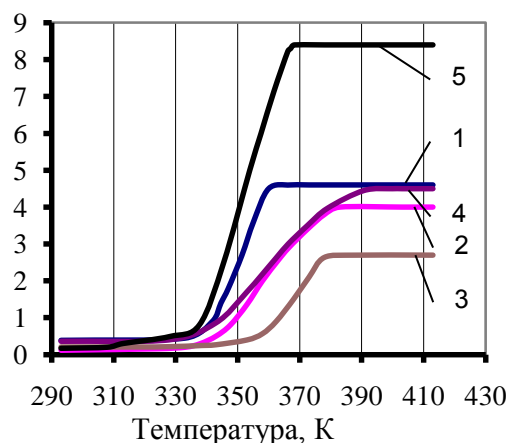
У результаті дослідження горючості, технологічних властивостей розроблені епоксамінні композиційні матеріали, які характеризуються зниженою горючістю і димоутворювальною здатністю. Для подальшого дослідження вогнебіозахисних матеріалів варто вивчити структуру наповненої полімерної сітки. Природа добавок, що вводяться в полімерну матрицю, впливає на процес формування сітчастого епоксиполімеру а, отже, і на його структуру та весь комплекс експлуатаційних характеристик [46]. Для епоксиполімерів зміна температури склування може відбуватися у будь-яку сторону залежно від комплексу фізичних, фізико-хімічних, хімічних взаємодій, що діють на межі розподілу фаз полімер-наповнювач. Більш повну інформацію про структуру наповненої полімерної сітки дає величина модуля пружності у високоеластичному стані, а також концентрація вузлів хімічної сітки або обернена до неї величина молекулярної маси міжвузлового фрагменту  $M_c$ , яку визначають за результатами термомеханічних досліджень.

Результати вивчення впливу наповнювачів різної природи (АБЛ, ОЗАН, МАФ) на структурні параметри полімерної сітки рис. 3.12 і в табл. 3.10.

Як видно із представлених даних, введення МАФ у якості антипірену і термообробленої луски АБЛ практично не впливає на  $T_c$  наповненого епоксиполімеру. Наповнювачі АБЛ і МАФ у свою чергу характеризуються найбільшим інтервалом переходу наповненого полімеру у високоеластичний стан

( $\Delta T$ ), це свідчить про більш сильну адсорбційну взаємодію на межі розподілу фаз полімер-наповнювач. Як видно з табл. 3.10. при використанні МАФ довжина міжвузлового фрагменту мало змінюється, а при введенні поверхово активної АБЛ його величина збільшується майже в 1,2 рази, при введенні ОЗАН ця величина зменшується в 2,3 рази.

$\epsilon_{\text{відн}}, \%$



**Рисунок 3.12 – Термомеханічні криві епоксиполімерів: ненаповнена композиція (1), композиції при введенні 15 мас.ч. наповнювача: МАФ (2), ОЗАН (3), АБЛ (4) мас.ч. і спільне введення МАФ і АБЛ (23:15) (5)**

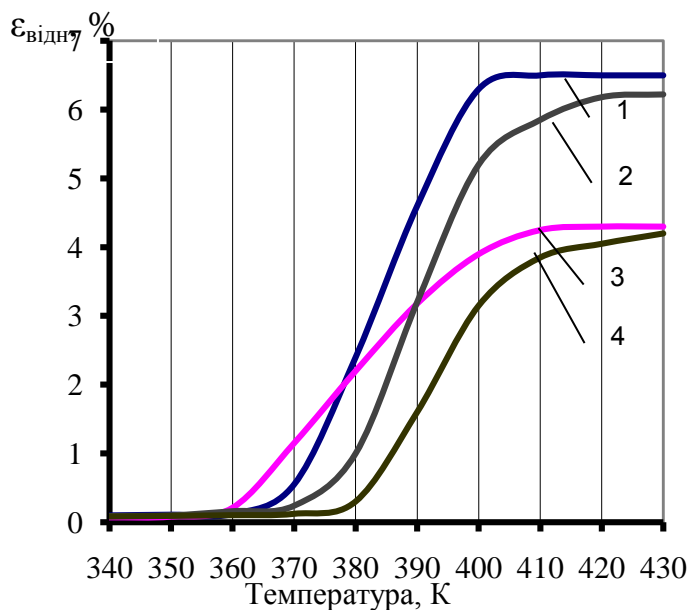
**Таблиця 3.10 – Фізичні властивості й структурні параметри епоксиполімерів залежно від природи наповнювачів**

Склад композиції, мас.ч.	$T_C$ , К	$\Delta T$ ( $T_{BE}-T_C$ ), К	$\epsilon_{\text{відн}}, \%$	$E_{\infty}$ , МПа	$M_C$ , кг·моль <sup>-1</sup>
Ненаповнена (ЕП)	338	28	4,6	8,48	280,8
МАФ:АБЛ=23:15	338	29	8,4	4,50	1210,0
(ЕП):МАФ=15	343	53	4,0	9,04	277,5
(ЕП):ОЗАН=15	357	25	2,6	14,07	117,5
(ЕП):АБЛ=15	338	55	4,5	8,67	333,4

Відомо, що якщо є сильні зв'язки полімеру й наповнювача, міжфазний шар має більш високу температуру склування  $T_C$  і температура склування композиції буде вищою. Ця закономірність спостерігається при введенні наповнювача ОЗАН у кількості 15 мас.ч. у полімерну матрицю.

Введення спільного сполучення МАФ і АБЛ приводить до значного підвищення величини відносної деформації у високоеластичному стані. Молекулярна маса сегмента підвищується в 4 рази в порівнянні з ненаповненою композицією та в 3,6 рази у порівнянні з іншими наповнювачами.

Термомеханічні властивості наповнених епоксиполімерів також вивчали залежно від природи введеної в композицію димопригнічуючої добавки. Дані представлені на рис. 3.13.



**Рисунок 3.13 – Термомеханічні криві епоксиолімерів залежно від природи введеної в композицію димопригнічуючої добавки (10 мас.ч.): бентоніт (1), CuO (2), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3), ZnO (4).**

Як видно з рис. 3.13, у розглянутих системах, при спільному використанні антипірену, наповнювача АБЛ і димопригнічуючої добавки,  $T_C$  майже всіх композицій вище  $T_C$  ненаповненої композиції, при цьому утвориться полімер з більш зшитою структурою. Введення в полімерну матрицю димопригнічуючих добавок значно підвищує молекулярну масу міжвузлового фрагменту  $M_C$  і температуру області переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний.

Фізичні властивості та структурні параметри епоксиолімерів наведено в табл. 3.11.

**Таблиця 3.11 – Фізичні властивості й структурні параметри епоксиолімерів залежно від вмісту димопригнічуючих добавок**

Сполука композиції, мас.ч.	$T_C$ , К	$\Delta T$ ( $T_{BE}-T_C$ ), К	$\epsilon_{відн}$ , %	$E_\infty$ , МПа	$M_C$ , кг·моль <sup>-1</sup>
ЕКПГ+10 мас.ч. бентоніту	374	43	6,5	9,0	742,0
ЕКПГ+10 мас.ч. CuO (ЕКПДГ)	377	46	6,2	9,0	775,7
ЕКПГ+10 мас.ч. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	362	60	4,3	14,0	509,1
ЕКПГ+10 мас.ч. ZnO	381	51	4,2	16,0	440,3

Для встановлення залежності між горючістю, димоутворювальною здатністю, структурними характеристиками і експлуатаційними властивостями епоксиолімерів вивчені також деякі міцнісні показники: руйнівне напруження при вигині ( $\sigma_{виг}$ ), ударна в'язкість ( $\alpha$ ). Зведені дані представлені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12 – Властивості та структурні параметри епоксиполімерів з добавками

Композиція		КІ, %	Оптична щільність диму, %	$\sigma_{\text{виг}}$ , МПа	$\alpha$ , $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}$	$\Delta m/\Delta t$ , $\text{мг}\cdot\text{хв}^{-1}$	$T_c$ , К	$\epsilon_{\infty}$ , %	
Вміст добавки, мас.ч.									
ЕКПГ	без добавки	31,0	80	91,0	4,04	2,80	338	8,4	
	CuO	5	29,5	85	78,0	3,59	3,25	-	-
		10	29,5	86	85,2	6,29	3,16	377	9,0
		15	30,0	85	82,3	6,08	2,95	-	-
		20	29,0	85	79,7	5,75	2,89	-	-
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	21,0	83	97,6	2,72	1,80	-	-
		10	28,0	82	84,4	2,65	2,96	362	14,0
		15	29,5	83	75,4	5,04	2,72	-	-
		20	30,0	82	77,3	4,88	2,36	-	-
	ZnO	5	22,0	82	94,4	4,25	1,87	-	-
		10	22,5	81	91,9	5,42	1,63	381	16,0
		15	23,0	84	80,9	3,80	1,54	-	-
		20	23,5	78	69,9	3,70	1,40	-	-
	бентоніт	1	25,5	80	81,4	3,24	3,34	-	-
		3	25,0	78	78,1	3,97	2,37	-	-
		5	25,0	83	70,4	5,65	2,41	-	-
		10	25,5	84			2,17	374	9,0

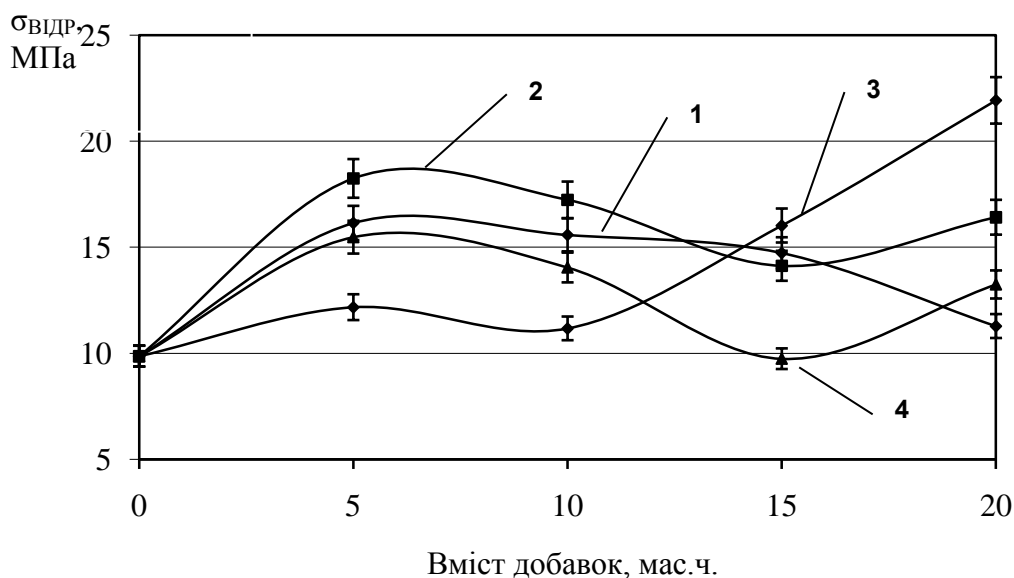
Встановлено, що спільне введення в полімерну матрицю антипірної добавки МАФ, термообробленої луски АБЛ і димопригнічуючих добавок в різній впливає на  $T_c$  епоксиполімерів. Різне комбінація діючих елементів МАФ:АБЛ і МАФ:ОЗАН дозволяє регулювати фізичні властивості і структурні параметри епоксиполімерів.

### 3.3.2 Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на адгезійно-міцнісні показники епоксиполімерів

При розробці композицій для захисту будівельних конструкцій, одним із головних факторів є адгезійна міцність полімерного в'язучого до поверхні матеріалу. З огляду на отримані можливості регулювання міжфазної взаємодії в епоксидних наповнених композиціях, молекулярної рухливості ланцюгів полімеру, становило інтерес дослідження впливу димопригнічуючих добавок на адгезійну міцність епоксидних вогнезахисних композицій.

Попередні дослідження показали, що адгезійна міцність клейового шва епоксидної композиції до сухої дерев'яної поверхні більша когезійної міцності дерев'яної підкладки (руйнування відбувається по тілу деревини). Тому вивчення міцності адгезійних з'єднань, утворених сухою поверхнею деревини з епоксидною композицією, неможливе.

Щоб полегшити завдання, для досліджень адгезійної міцності епоксидних композицій як підкладки використовували сталеву підкладку зі сталі марки Ст3 [135]. На рис. 3.14 і в табл. 3.13 представлені результати впливу димопригнічуючих добавок на адгезійну міцність епоксиолімерів до сталі Ст3.



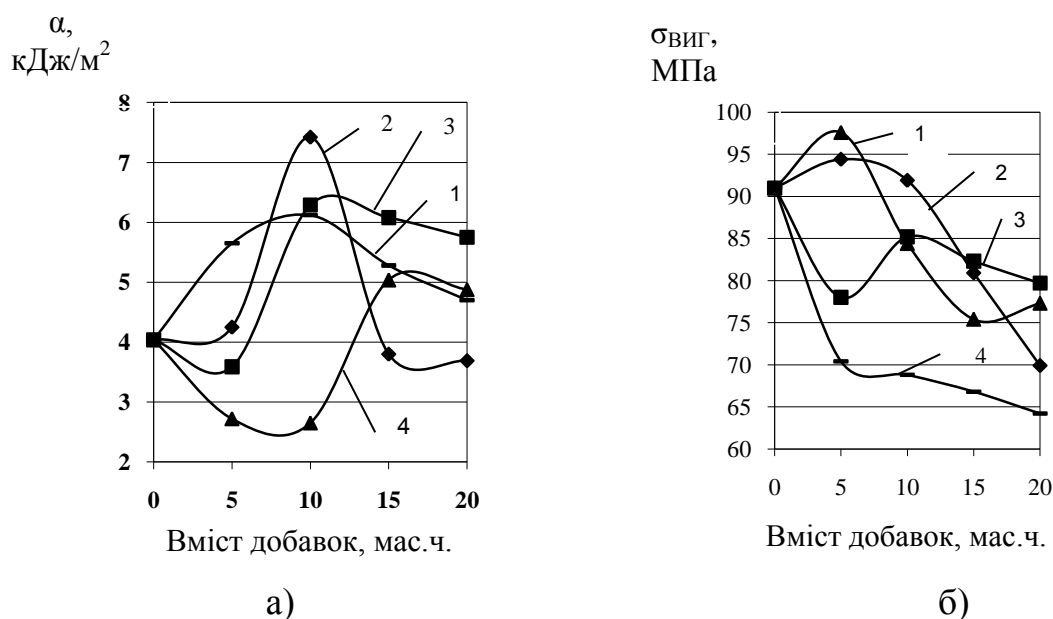
**Рисунок 3.14 – Залежність величини адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_{\text{вдпр}}$ ) епоксидного покриття ЕКПГ від вмісту димопригнічуючих добавок:  $V_2O_5$  (1),  $ZnO$  (2),  $CuO$  (3) і бентоніту (4).**

**Таблиця 3.13 – Вплив димопригнічуючих добавок на адгезійну міцність епоксиолімеру ЕКПГ до сталі Ст3**

Композиція	$\sigma_{\text{вдпр}}$ , МПа				
	Кількість добавки, мас.ч.				
	0	5	10	15	20
ЕКПГ+ $ZnO$	9,86	18,24	17,23	14,12	16,41
ЕКПГ+ $V_2O_5$	9,86	15,47	14,04	9,74	13,24
ЕКПГ+ $CuO$	9,86	12,17	11,17	16,02	21,92
ЕКПГ+бентоніт	9,86	16,14	15,58	14,73	11,28

Із представлених даних видно, що всі димопригнічуючі добавки підвищують адгезійну міцність по різному. Введення малої кількості добавок до 5 мас.ч. приводить до різкого збільшення адгезійної міцності:  $ZnO$  в 1,8 разів,  $V_2O_5$  і бентоніт – в 1,6 разів,  $CuO$  – в 1,2 рази. Подальше збільшення вмісту добавок від 5 до 15 мас.ч. приводить до зниження адгезійної міцності (крім  $CuO$ ). Наповнення полімерної матриці димопригнічуючими добавками (крім бентоніту) від 15 до 20 мас.ч. також призводить до збільшення адгезійної міцності в 1,3 - 2,1 рази в порівнянні з ненаповненою композицією. Введення 20 мас.ч. бентоніту практично не впливає на адгезійну міцність ненаповненої епоксидної композиції.

Досліджували також залежність показника ударної в'язкості  $a$  і руйнівного напруження при вигині  $\sigma_{\text{виг}}$  [138, 139] епоксиолімеру ЕКПГ від вмісту добавок оксиду цинку (II), оксиду ванадію (V), оксиду міді (II) і бентоніту (рис. 3.15).



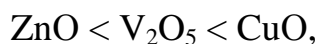
**Рисунок 3.15 – Зміна показника ударної в'язкості  $a$  (а) і руйнівного напруження при вигині  $\sigma_{\text{виг}}$  (б) епоксиолімеру ЕКПГ залежно від вмісту добавок  $V_2O_5$  (1),  $ZnO$  (2),  $CuO$  (3) і бентоніту (4).**

З отриманих даних видно, що змінюючи компонентну складову композиції можна в широких межах змінювати горючість, димоутворювальну здатність, регулювати технологічні властивості і структуру епоксидних композицій.

У результаті проведеної роботи показано, що стійкість до термічного й термоокиснювального розкладання епоксиолімерів у присутності оксидів металів залежить від їхніх кислотно-основних властивостей і пов'язана з їхньою здатністю до нейтралізації кислих продуктів розкладання. Зі збільшенням основності оксидів збільшується стійкість до термічної деструкції, підвищується швидкість розкладання і зменшується вихід карбонізованого залишку епоксиолімеру. При термоокиснювальній деструкції епоксиолімера у присутності оксидів металів спостерігається зворотна залежність – зі збільшенням основності знижується енергія активації й швидкість розкладання.

При термічній деструкції епоксиолімеру з металовмісними добавками максимальний вихід коксового залишку (17 %) забезпечується в присутності низькоосновного оксиду міді (II), а при термоокиснювальній деструкції – при введенні кислотного оксиду  $V_2O_5$  (45 %).

По ефективності підвищення температури самозаймання епоксиолімерів, модифікованих оксидами металів їх можна розташувати в послідовності



що збігається зі збільшенням концентрації негорючих газів при термодеструкції, а ефективність зниження димоутворення й горючості епоксиполімерів зростає зі зменшенням основності оксидів.

Виявлено, що в присутності оксидів металів з ростом коксового залишку епоксиполімеру при термодеструкції в інертному середовищі зменшується коефіцієнт димоутворення.

При обробці деревини вогнезахисними епоксиполімерами змінюється склад газоподібних продуктів деструкції деревини у бік збільшення виходу негорючих газоподібних продуктів  $N_2$  і  $CO_2$ . Максимальний вихід негорючих газів при деструкції деревини спостерігається в зразках, оброблених епоксиполімером з димопригнічуючою добавкою оксиду міді.

Найбільш ефективною димопригнічуючою добавкою в складі епоксиполімеру є  $CuO$ , що забезпечує підвищення  $T_{C3}$  на  $20^\circ C$  у порівнянні з епоксиполімером без добавки, підвищений коксовий залишок ( $KZ = 16,6 \%$ ) при деструкції в інертному середовищі у порівнянні з епоксиполімерами з іншими добавками, високу швидкість вигорання нелетких продуктів деструкції ( $8,9$  мг/хв.) з утворенням максимальної концентрації негорючих газоподібних продуктів ( $79,6 \%$ ).

Введення в полімерну матрицю димопригнічуючих добавок значно підвищує молекулярну масу міжвузлового фрагменту  $M_C$  і температуру області переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний.



## РОЗДІЛ 4

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВОГНЕЗАХИСТУ ЕПОКСИДНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ ЗНИЖЕНОЇ ДИМОУТВОРЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ

Створення полімерних матеріалів зниженої горючості й димоутворювальної здатності є складним комплексним завданням. При його рішенні необхідно враховувати не тільки ефективність антипіринів, досягнення заданого рівня пожежної безпеки матеріалів, але й вплив усіх використовуваних речовин на технологічні та експлуатаційні властивості матеріалів, дотримання санітарно-гігієнічних вимог, доступність і вартість компонентів.

Не існує універсальних антипіренів і димопригнічуючих добавок з усім комплексом властивостей, що задовольняють вимогам сучасного будівництва. Відомі антипірени й димопригнічуючі добавки загального призначення або тільки для певного виду матеріалів, або навіть для конкретної композиції.

Значну роль відіграють комплексні дослідження, спрямовані на поліпшення зазначених властивостей вогнезахисних епоксидних покриттів. Це досягається шляхом розробки і створення нових високоефективних, більш економічних композиційних сполук із застосуванням у якості наповнювачів амофосу і базальтової луски, а в якості димопригнічуючих добавок оксидів металів.

Підвищення пожежної безпеки будівельних конструкцій досягається за рахунок застосування матеріалів зниженої горючості, зниження їхнього коефіцієнту димоутворення. Це досягається створенням на поверхні конструкцій теплоізоляційних перешкод (екранів), які дозволяють сповільнити прогрів, перешкоджають термічному розкладанню деревини, займанню, горінню і поширенню полум'я.

#### **4.1 Визначення вогнезахисної ефективності епоксидної композиції зі зниженим димоутворенням і горючістю для деревини**

Широке застосування у сучасному будівництві різних типів покриттів для вогнезахисту деревини викликає необхідність визначення їхньої вогнезахисної ефективності.

Оцінка вогнезахисної ефективності засобів вогнезахисту деревини здійснюється відповідно до ГОСТ 16363 - 98 [126]. Сутність методу полягає у визначенні втрати маси зразками деревини, обробленими випробовуваними покриттями або просочувальними сполуками при вогневому випробуванні в умовах, що сприяють акумуляції тепла.

Для визначення ефективності вогнезахисної дії розробленого матеріалу як покриття по деревині, випробовували зразки сосни розміром 150×60×30 мм покриті епоксидною композицією зі зниженим димоутворенням і горючістю – ЕКПДГ. У результаті випробувань втрата маси випробовуваних зразків

становила в середньому 2,21 %, що відповідає I групі вогнезахисної ефективності для деревини.

Порівняльна оцінка ефективності вогнезахисту розробленої композиції ЕКПДГ і деяких відомих покриттів наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати випробувань вогнезахисної ефективності матеріалів

Покриття	Втрата маси після випробувань, ( $\Delta m$ ), %	Група вогнезахисної ефективності
Фарба «Termal»	12,0	II
Фарба «Betolux»	7,0	I
Фарба «Zinolyt»	8,6	I
Покриття «Vinha»	11,6	II
Емаль ПФ-114 (біла)	7,6	I
Емаль ПФ-114 (чорна)	10,6	II
Паста «ОПК»	5,45	I
Паста «ВІМ-2»	5,45	I
ЕБЗАМО-1	16,2	II
ЕБОБ	3,7	I
ЕКПДГ	2,21	I

Із таблиці 4.1. видно, що втрата маси розробленого покриття після випробувань на вогнезахисну ефективність в 1,7 рази менша у порівнянні з відомою композицією ЕБОБ і в 7,3 рази – у порівнянні з композицією ЕБЗАМО-1.

Вогнезахисна ефективність покриття в першу чергу буде залежати від характеристик спученого коксового шару, основною характеристикою якого є кратність спучування. Введення до складу епоксиполімеру димопригнічуючих добавок по різному впливає на цей показник. Результати випробувань впливу димопригнічуючих добавок на кратність спучування епоксиполімеру ЕКПГ показані в табл. 4.2 і на рис. 4.1.

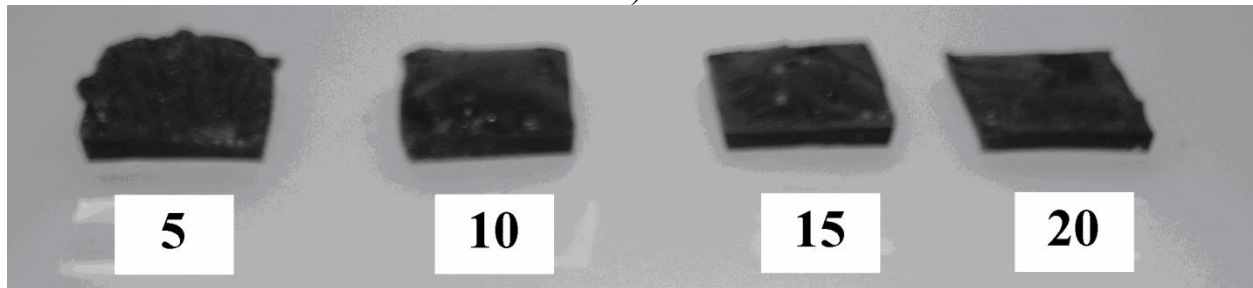
Таблиця 4.2 – Вплив вмісту димопригнічуючих добавок на кратність спучування епоксиполімеру ЕКПГ

Епоксиполімер	Кратність спучування при вмісті добавок, мас.ч.						
	0	1	3	5	10	15	20
ЕКПГ+ZnO	17	-	-	14,7	11,7	10,3	9
ЕКПГ+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17	-	-	19,7	19,3	16,7	14,3
ЕКПГ+CuO	17	-	-	18,3	18,7	16,3	18,7
ЕКПГ+бентоніт	17	20	20,7	20,3	-	-	-

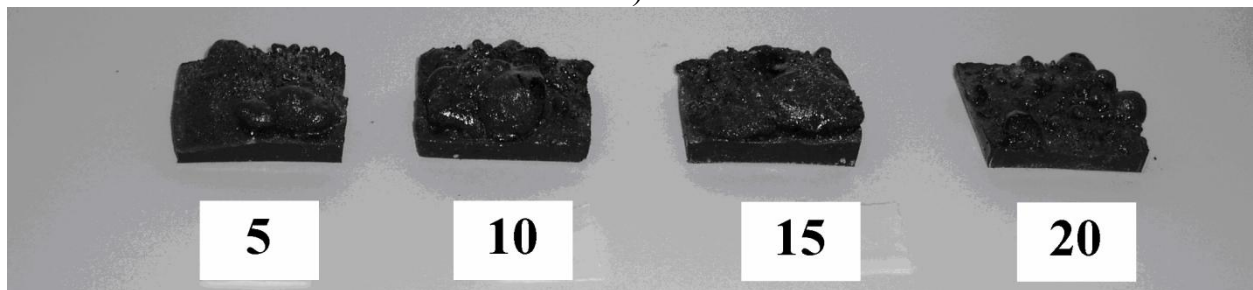
Як видно з табл. 4.2, введення до складу епоксиполімеру димопригнічуючих добавок (крім оксиду цинку (II)), приводить до збільшення кратності спучування при впливі теплового потоку.



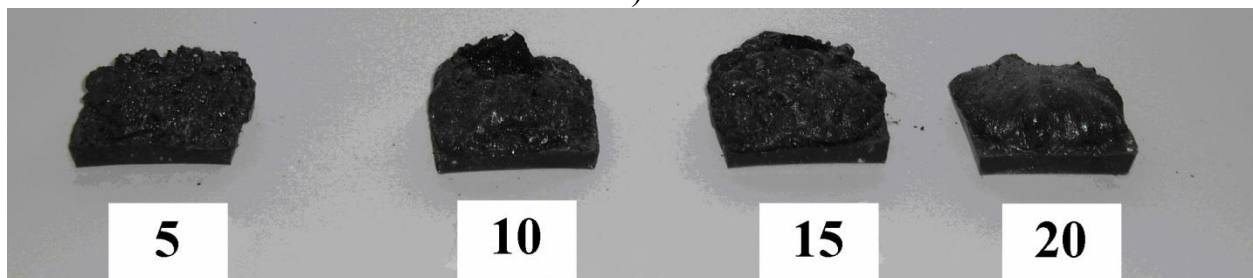
а)



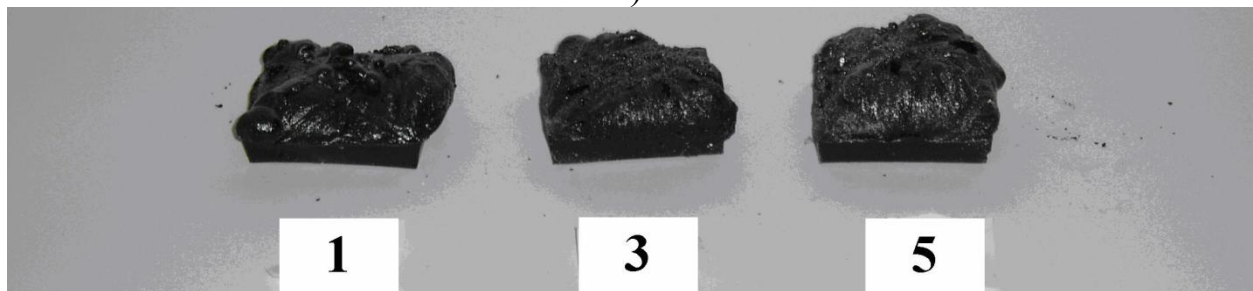
б)



в)



г)



д)

**Рисунок 4.1 – Зразки епоксиполімеру ЕКПГ із різним вмістом димопригнічуючих добавок: без добавок (а), ZnO (б), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (в), CuO (г) і бентоніту (д).**

Ефективність вогнезахисту деревини визначається рівнем її вогнезахисної здатності і обумовлюється розкладанням компонентів під впливом температури з поглинанням тепла і утворенням негорючих газів, зміною характе-

ру процесів термічного розкладання матеріалів у напрямку утворення коксу, уповільненням процесів окиснювання в газовій і конденсованій фазах [123].

Для визначення кількісного і якісного складу продуктів піролізу деревини проводять газохроматографічні дослідження. Результати газохроматографічного аналізу отриманих горючих газових сумішей показано в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Кількісний і якісний склад газоподібних продуктів термічної деструкції деревини

Компонент	Вміст компонентів у летких продуктах деструкції, % об.	
	соснової деревини	соснової деревини обробленою композицією ЕКПДГ
CO	39,08	15,60
CO <sub>2</sub>	51,93	35,90
CH <sub>4</sub>	6,05	3,42
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,45	0,54
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,19	0,21
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,32	не виявлено
H <sub>2</sub>	0,73	0,68
O <sub>2</sub>	0,26	не виявлено
N <sub>2</sub>	0,99	43,65

За результатами процесу піролізу деревини сосни можна зтверджувати, що значну пожежну небезпеку представляють горючі газові суміші водню з метаном і окиснювачем, які утворюються в процесі розкладання деревини під впливом тепла.

Як видно з таблиці, після піролізу необробленої та обробленої деревини розробленими покриттями на основі епоксидіанового олігомера, суміші продуктів деструкції істотно відрізняються по вмісту азоту і кількістю горючих газів. Після обробки деревини композицією ЕКПДГ у продуктах піролізу кількість горючих газів зменшилася в 1,6 рази, оксиду вуглецю – в 1,5 рази, кількість азоту збільшилася в 43 рази.

Про зниження горючості оброблених дерев'яних конструкцій можна судити за співвідношенням горючих і негорючих газів у продуктах деструкції матеріалу. Про зниження димоутворювальної здатності – за кільквстю оксиду вуглецю (CO).

Таким чином, розроблена композиція ЕКПДГ за результатами випробувань ГОСТ 16363 - 98 [126] дозволяє забезпечити I групу вогнезахисної ефективності для деревини при втраті маси зразка 2,21%.

#### **4.2 Вивчення пожежної небезпеки розроблених епоксидних композицій за стандартами для електротехнічних виробів**

За статистичним даними, причиною займання у 35 % випадків пожеж є теплові прояви електричної енергії. У зв'язку із цим становило інтерес прове-

сти випробування пожежної небезпеки розробленого матеріалу за стандартами для електротехнічних виробів.

Випробування з визначенню температури запалення від нагрітого дроту проводилися відповідно ГОСТ 27483 – 87 [128]. За температуру запалення приймається температура на 25°C більша від максимальної температури, при якій не відбувається загоряння трьох випробуваних зразків. Під загорянням зразка приймають тривалість його самостійного горіння більше 5 с.

Випробування голчастим полум'ям проводили за ГОСТ 27484 - 87 [129]. Мета випробувань – підтвердити, що за певних умов полум'я пальника не викличе запалення зразка або горючий елемент, що може бути запалений від полум'я пальника, має обмежений час горіння і ступінь ушкодження, а також не сприяє поширенню горіння, викликаного відкритим полум'ям або відділенням від нього палаючих і розпечених часток. Відповідно ГОСТ 27484 - 87 [129] зразок вважається таким, що пройшов випробування у тому разі, якщо він не зайнявся; якщо полум'я, що горять або розпечені частки, що відділилися від зразка при випробуванні, не спричинили поширення загоряння на навколишні елементи або на шар під зразком, а також якщо після закінчення часу прикладення полум'я пальника до зразка було відсутнє його світіння або відкрите полум'я; якщо тривалість самостійного горіння не перевищувала 30 с.

Випробування на трекінгостійкість проводили за ГОСТ 27473-87 [131]. Даний метод дозволяє визначити відносний опір твердих електроізоляційних матеріалів утворенню струмопровідних містків при напругах до 600 В. У процесі випробувань на поверхні зразка розмірами 15×15×3 мм розміщують 2 платинових електроди на відстані 4 мм один від одного, на електроди подається струм. Після цього краплі електроліту наносять на поверхню зразка доти, поки не відбудеться замикання в результаті утворення струмопровідного містка або поки не буде нанесено 50 крапель. У результаті цих випробувань визначали порівняльний індекс трекінгостійкості (СИТ) і глибину ерозії. За СИТ приймається напруга, якщо при напрузі меншій на 25 В, 5 зразків витримують 100 крапель електроліту. Глибина ерозії вимірюється на п'яти зразках, випробуваних під напругою, що відповідає СИТ.

Клас горючості визначали в результаті випробувань пальником Бунзена за ГОСТ 28157-89 [130]. Випробування проводили на п'яти зразках, що мають форму брусків довжиною (125±5), шириною 10-13 і товщиною 1-13 мм. Сутність методу полягає у визначенні часу горіння і тління вертикально закріпленого зразка. За стійкістю до горіння вертикально закріплені зразки відносять до категорій ПВ-0, ПВ-1 і ПВ-2 (полум'я пальника є джерелом запалення вертикально закріпленого зразка). Матеріали, віднесені до категорії ПВ-0, повинні задовольняти наступним вимогам:

- час горіння зразка не повинен перевищувати 10 с після кожного прикладення полум'я;
- сумарний час горіння серії з п'яти зразків після дворазового прикладення полум'я не повинен перевищувати 50 с;
- жоден зразок не повинен горіти або жевріти до затискача;

- гігроскопічна хірургічна вата, що знаходиться на відстані 300 мм під зразком, не повинна загорітись від падаючих часток речовини;
- жоден зразок не повинен горіти або жевріти більше 30 с після другого видалення полум'я.

Отримані в результаті випробувань дані представлені в табл. 4.4. Для порівняння були обрані ненаповнена композиція ЕГ і композиції зниженої горючості: ЕПГ-1, що містить 26 мас. % бромів [25].

Таблиця 4.4 – Показники пожежної небезпеки епоксиполімерів

Показники пожежної небезпеки (ГОСТ, ДСТУ)	Епоксиполімери		
	ЕГ	ЕКПДГ	ЕПГ-1
Випробування з визначення температури запалення нагрітого дроту, °С (ГОСТ 27483 – 87)	725	700	930
Випробування голчастим полум'ям (ГОСТ 27484 - 87): тривалість самостійного горіння, с	Повне згоряння зразка	4,1	3
Випробування на трекінгостійкість (ГОСТ 27473-87): • глибина ерозії, мм • індекс трекінгостойкости	0,5 СИТ- 600-0,5	1,2 СИТ- 325(300)-1,2	1,4 СИТ- 600-1,4
Випробування пальником Бунзена та визначення класу горючості (ГОСТ 28157-89)	ПГ 3-75	ПВ-0	ПВ-0

У результаті випробувань епоксиполімерів за стандартами для електротехнічних виробів встановлено, що використання епоксидного покриття ЕКПДГ, у порівнянні з ЕГ, дозволяє знизити час самостійного горіння зразка до 4,1 секунди при випробуванні голчастим полум'ям і перевести матеріал із групи ПГ- 3-75 (ЕГ) у групу ПВ-0 при випробуванні пальником Бунзена.

Розроблена композиція ЕКПДГ має достатній рівень пожежної безпеки для застосування її у виробках електротехнічного призначення. При цьому, розроблена композиція дає можливість відмовитися від застосування галогенів і знизити димоутворювальну здатність виробів цього класу.

### 4.3. Визначення індексу потенційної небезпеки епоксиполімерів

У роботах [161, 162] автори пропонують використовувати результати комплексної оцінки пожежної небезпеки і токсиметрії матеріалів для визначення індексу потенційної небезпеки за наступною формулою:

$$PHI = \frac{W_{\max} \cdot D_m \cdot \Delta H_c}{H_{CL50} \cdot KI \cdot T_{\max}}, \quad (4.1)$$

де РНІ – індекс потенційної небезпеки;

$W_{\max}$  – максимальний відсоток втрати маси на будь-якій 100-градусній ділянці кривої «температура-втрата маси»;

$D_m$  – питома оптична щільність диму;

$\Delta H_c$  – теплота згорання;

KI – кисневий індекс;

$T_{\max}$  – температура, що відповідає максимальній втраті маси;

$H_{CL50}$  – показник токсичності продуктів горіння.

Тому було проведено розрахунок індексу потенційної небезпеки епоксиполімерів на основі результатів визначення пожежної небезпеки і токсичності.

Вихідні дані для розрахунку, отримані в результаті експериментальних досліджень, представлені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Пожежна небезпека й токсичність епоксиполімерів

Показник (ГОСТ, ДСТУ)	Епоксиполімери			
	ЕГ	ЕКПДГ	ЕПГ-1	ЕПГ-2
Група важкогорючих і горючих твердих речовин і матеріалів (ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.3)	горючий, середньої займистості			
Кисневий індекс, KI, % (ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.14)	19	29	27	29
Нижня теплота згорання, $\Delta H_c$ , кДж/кг (ГОСТ 21261)	31590	23500	21240	28140
Коефіцієнт димоутворення, $D_m$ , м <sup>2</sup> /кг, (ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.18):				
• при тлінні	1307,5	1040	1249	1339
• при горінні	552,61	480	901	487
Максимальний відсоток втрати маси, $W_{\max}$ , % (за даними термогравіметричного аналізу):				
• при тлінні $T_{\max} = 400^\circ\text{C}$	46,0	46,4	40	35,5
• при горінні $T_{\max} = 600^\circ\text{C}$	99,8	64,8	83	75
Показник токсичності продуктів горіння, $H_{CL50}$ , г/м <sup>3</sup> (ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.20):				
при 400°C	66,2	91,2	81,4	70,7
при 750°C	72,4	74,9	98,1	72,3
	помірно-небезпечні	помірно-небезпечні	помірно-небезпечні	помірно-небезпечні
Індекс потенційної небезпеки РНІ:				
• при тлінні	2244	637	717	969
• при горінні	1450	385	687	561

Для порівняльної оцінки пожежної безпеки були обрані наступні композиції: ненаповнена композиція ЕГ і композиції зниженої горючості: ЕПГ-1, що містить 26 мас. % бромів, і ЕПГ-2 – 3,5 мас. % фосфору [25].

Як видно із представлених даних, всі композиції відносяться до групи горючих матеріалів середньої займистості і їхнє застосування дозволяє одержати «самозагасаючі» полімерні матеріали з  $KI > 27-29$  %.

Додавання до складу композиції ЕКПДГ оксиду міді (II) призвело до значного зниження коефіцієнта димоутворення у порівнянні із бромовмісною композицією ЕПГ-1 в 1,2 рази при тлінні і в 1,9 рази – при горінні. У порівнянні з ненаповненою ЕГ композицією коефіцієнт димоутворення знижується в 1,2 рази при горінні, а при тлінні – в 1,3 рази. Якщо порівнювати з ЕПГ-2, то зниження димоутворення спостерігається тільки при тлінні в 1,3 рази.

За показником токсичності покриття ЕКПДГ відноситься до класу помірно-небезпечних матеріалів.

Зниження коефіцієнта димоутворення покриття ЕКПДГ призводить до зменшення індексу потенційної безпеки в 1,4-3,6 разів при горінні і 1,1-3,4 – при тлінні у порівнянні з композиціями ЕГ, ЕПГ-1 і ЕПГ-2.

Таким чином, при наборі відповідних статистичних даних по різних полімерних матеріалах і визначивши індекс потенційної безпеки можна описувати їхнє реальну поведінку в умовах пожежі.

Таким чином, спільне використання наповнювачів (амофосу, активованої базальтової луски) і димопригнічуючої добавки оксиду міді (II) дозволяє одержати «самозагасаюче» епоксидне покриття ( $KI = 29$  %) з коефіцієнтом димоутворення 480 (1040)  $m^2/kg$  при горінні (тлінні), що в 1,2 (1,9) рази нижче відомої бромовмісної композиції зниженої горючості ЕПГ-1. За ефективністю вогнезахисту покриття ЕКПДГ відповідає I групі вогнезахисної ефективності для деревини, а втрата маси випробуваних зразків становить у середньому 2,21 %, що в 2 рази менше у порівнянні з пастою «ВПМ-2» і в 5,4 рази – у порівнянні з фарбою «Termal». Зменшення коефіцієнта димоутворення дозволяє, у свою чергу, зменшити індекс потенційної безпеки в 1,4-3,6 разів при горінні і 1,1-3,4 – при тлінні у порівнянні з ненаповненою, бромовмісною і фосфоровмісною композиціями.

У результаті випробувань епоксиполімерів за вимогами стандартів для електротехнічних виробів установлено, що використання епоксидного покриття ЕКПДГ, у порівнянні з ЕГ, дозволяє знизити час самостійного горіння зразка до 4,1 секунди при випробуванні голчастим полум'ям і перевести матеріал із групи ПГ-3-75 (ЕГ) у групу ПВ-0 при випробуванні пальником Бунзена.

Розроблена композиція ЕКПДГ має достатній рівень пожежної безпеки для застосування її як електроізоляційного матеріалу. При цьому, розроблена композиція дає можливість відмовитися від застосування галогенів, знизити димоутворювальну здатність виробів електротехнічного призначення.



## ВИСНОВКИ

У роботі отримані науково обґрунтовані результати, які в сукупності та у результаті теоретичних і експериментальних досліджень дозволяють вирішити важливе науково-практичне завдання розробки епоксидних композицій зниженої горючості і димоутворювальної здатності для підвищення ефективності протипожежного захисту деревини.

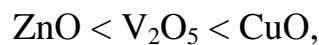
1. Представлено теоретичне узагальнення механізмів димоутворення при горінні полімерів і нове рішення наукового практичного завдання зниження пожежної небезпеки деревини завдяки використанню епоксидних композицій зі зниженою димоутворювальною здатністю, модифікованих фосфоратовмісними добавками у поєднанні з оксидами перехідних металів.

2. Показано, що зі збільшенням основності оксидів збільшується стійкість до термічної деструкції епоксиолімеру, підвищується швидкість розкладання і зменшується вихід карбонізованого залишку. При термоокиснювальній деструкції спостерігається зворотна залежність, тобто зі збільшенням основності оксидів знижується енергія активації і швидкість розкладання епоксиолімеру.

3. Установлено, що визначальний вплив на зниження димоутворення й горючість епоксиолімерів у присутності оксидів перехідних металів мають їхні кислотно-основні властивості і їхня здатність до нейтралізації кислих продуктів деструкції. Ефективність оксидів металів зростає зі зменшенням їх основності і розташовується в ряд:



4. Установлено, що підвищення вогнезахисних властивостей епоксиолімерів пов'язане з підвищенням температури їхнього самозаймання і залежить від властивостей застосовуваних димопригнічуючих добавок. За ефективністю використовувані оксиди металів можна розташувати в послідовності



що співпадає зі збільшенням концентрації негорючих газів при термодеструкції. Ефективність зниження димоутворення і горючості епоксиолімерів у присутності оксидів металів зростає зі зменшенням основності оксидів.

5. Установлено, що найбільш ефективною димопригнічуючою добавкою серед оксидів металів є оксид міді (II), що дозволяє знизити на 20 – 25% коефіцієнт димоутворення, підвищити на 40°C температуру самозаймання і більш ніж в 2,5 рази величину коксового залишку при піролізі в інертному середовищі у порівнянні з іншими добавками, забезпечити високу швидкість вигорання не летких продуктів деструкції з утворенням максимальної концентрації негорючих газоподібних продуктів.

6. Показано, що спільне застосування як наповнювачів амофосу, активованої базальтової луски і димопригнічуючої добавки оксиду міді (II) дозволяє одержати «самозагасаючу» епоксидну композицію (КІ = 29 %) і зменшити до 25 % коефіцієнтом димоутворення. Це дозволяє зменшити індекс потенційної небезпеки в 1,4-3,6 рази при горінні і 1,1-3,4 – при тлінні у порівнянні з ненаповненою, бромовмісною і фосфоровмісною композиціями.

7. Визначено пожежну небезпеку епоксиполімерів за вимогами стандартів для електротехнічних виробів установлено, що використання епоксидного покриття ЕКПДГ, у порівнянні з ЕГ, дозволяє знизити час самостійного горіння зразка до 4,1 секунди при випробуванні голчастим полум'ям і перевести матеріал із групи ПГ-3-75 (ЕГ) у групу ПВ-0 при випробуванні пальником Бунзена..

8. Установлено, що епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням при її нанесенні забезпечує I групу вогнезахисної ефективності для деревини із втратою маси зразка 2,21 %.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ДБН В.1.1 – 7 – 2002. Пожарная опасность объектов строительства.
2. Абрамов А.А. Огнезащита кабелей, металлических и деревянных конструкций // Бизнес и безопасность. – 2000. – №4. – С. 4 – 5.
3. Орлова А.М., Петрова Е.А. Огнезащита древесины // Пожаровзрывобезопасность. – 2000. – №4. – С. 8 – 17.
4. Вахитова Л.Н. Огнезащита металлоконструкций. Цена решения // F+s: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2006. – №2(20). – С. 68 – 71.
5. Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
6. Ройтман М.Я. Противопожарное нормирование в строительстве. – М.: Стройиздат, 1985. – 590 с.
7. Пожарная профилактика в строительстве: Учеб. для пожарно-техн. училищ / Б.В. Грушевский, Н.Л. Котов, В.И. Сидорук и др. – М.: Стройиздат, 1989. – 363 с.
8. Вахитова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащитные составы для металлоконструкций. Краткий обзор рынка Украины // Будівництво України. – 2005. – №4. – С. 25 – 30.
9. Вахитова Л.Н., Калафат К.В. О развитии рынка огнезащитных составов для металлических конструкций в Украине // F+s: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2004. – №3. – С. 78 – 80.
10. Родыгин М.Ю., Калафат К.В., Назаркевич В.В., Вахитова Л.Н. Бицидные огнезащитные покрытия интумесцентного типа для древесины // Промышленная окраска. – 2004. – №5. – С. 30 – 35.
11. Вахитова Л.Н., Фещенко П.А., Лапушкин М.П., Калафат К.В. Комплексное решение проблемы защиты металлоконструкций от воздействия коррозии и огня // Промышленная окраска. – 2006. – №6. – С. 27 – 32.
12. Леонович А.А. Шелумов А.В. Снижение пожарной опасности древесных материалов, изделий и строительных конструкций. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГПУ, 2002. – 59 с.
13. Способы и средства огнезащиты древесины: Руководство. – М.: ВНИИПО МВД РФ, 1994. – 36 с.
14. НПБ 251-98. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытания. – М.: МВД РФ, 1998.
15. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. – Л.: Химия, 1989. – 183 с.
16. Леонович А.А. Огнезащита древесины и древесных материалов. – С.-П.: ЛТА, 1994. – 126 с.
17. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник. – М.: Спецтехника, 2002. – 240с., (Серия «Пожарная безопасность предприятия»).

18. Пат. 7851 А Украины, МПК С 04 В 7/14. Огнезащитный состав / Крикунов Г.Н., Беликов А.С., Залуин В.Ф. (Украина). №4861497/33; Заявл. 26.04.94; Оpubл. 21.12.94.
19. Пат. 22322 А Украины, МПК С 04 В 7/14. Огнезащитный состав / Крикунов Г.Н., Беликов А.С., Довгань В.Н. (Украина). №9611451; Заявл. 04.11.96; Оpubл. 01.04.98.
20. Пат. 2148066 Россия, МПК С 09 В 7/14. Композиция для получения огнезащитного покрытия / Райхер В.Е. (Россия). №981213674/04; Заявл. 25.12.98; Оpubл. 27.04.2000.
21. Рубан Л.В., Заиков Г.Е. Роль интумисценции в проблеме огнезащиты полимеров // Пластические массы. – 2000. – №1. – С. 39 – 43.
22. Артеменко С.Е., Панова Л.Г., Бешапошникова В.И. Влияние фосфоросодержащих антипиренов на процессы коксообразования при горении полимерных композиционных материалов // Высокомолекулярные соединения.- 1991.- №6.- т.А 33.- с.156.
23. Пат. 6102995 США, МПК<sup>7</sup> В 32 В 5/16. Вспучивающиеся системы с высокими характеристиками для придания тепло- и пламя стойкости термически нестабильным подложкам / Hutchings David A., Qureshi Shahid P., Foucht Millard E., Sampson Richard D., Mc Vay Ted M. (США); №09/035898; Заявл. 06.03.1998; Оpubл. 15.08.2000.
24. Пат. 2224775 Россия, МПК<sup>7</sup> С 09 D 5/18. Огнезащитная вспучивающая краска / Заваткин С.С., Фалора В.Н., Владиславлева Е.Ю. (Украина); №20031109227/04; Заявл. 17.04.2003; Оpubл. 27.02.2004.
25. Яковлева Р.А., Нехаев В.В., Харченко І.О., Обіженко Т.М. Антипірени. Вплив на пожежну небезпеку епоксиполімерів // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 1(60). – С. 19 – 23.
26. Щеглов П.П., Иванников В.Л. Пожароопасность полимерных материалов. – М.: Стройиздат, 1992. – 110 с.
27. Проблемы снижения горючести и дымообразующей способности материалов на основе пластифицированного ПВХ (Хим. пром-сть. Обзор. инф. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид) / Д.Х. Кулев, Е.А. Китайгора, Н.И. Головенко, В.Б. Мозжухин. – М.:НИИТЭХИМ, 1986. – 37 с.
28. Пожарная опасность и эксплуатационные свойства материалов на основе вторичного ПВХ / В.А. Ушков, В.М. Лалаян, Б.И. Булгаков и др. // Пласт. массы. – 1995. – №9. – С. 53 – 56.
29. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. и др. / Под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
30. 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.
31. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

32. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
33. Заиков Г.Е., Арцис М.И. Антипирены для полимерной промышленности // Химическая промышленность. – 2000. – № 5. – С.50.
34. Кицко–Вальчик Е. Изучение самозатухающих ненасыщенных полиэфирных и новых достижений // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С. 4 – 9.
35. Идрисова С.Ш. Новые модификаторы – антипирены эпоксидных смол // Пластические массы. – 2002. – № 2. – С. 21 – 22.
36. Nanocomposites. File 2 .En nenartiges Flamunsctchutzsystem fur Polymer. // Bayer G. GAK. Grumni, Kunstst. – 2001. – 54 – № 5. – С. 321–325.
37. Protection of plastics with flame-retardants. // Spec. Chem.2001. – 21. – №1. – С. 18. – Англ.
38. Boryniec Stefan, Rpyzgocky Wladislav. Procesy spalania polimerow. Cz. 3. Opoznanie spalania materialow polimerawych. // Polimery. – 1999. – 44. – № 10. – С. 656–665.
39. Rozyska Danuta, Stechman Marta. Opoznanie Paulenia tworzyw sztucznych, kanerukow i dumu. Stan akletuany i perspectiwy zozwoju. // Chemik. – 1999. – 52. – № 7. – С. 167–172.
40. Weil Edward B., Leuchik Sergey V. , Ravey Maney , Zhu Weiming A survcy of recent progress in phosphorusbased flame retardant`s and some mode of action studies // Pap. 14<sup>th</sup> International Conference of phosphorus Chemistry (14<sup>th</sup> – ICPC). – Cincinnati, Ohio. – July 12–17, 1998. Phosph., Sulfur and Silicon and Relate. Elem. 1999. – 144–146. – С. 17–20.
41. Boryniec Stefan, Rpyzgocky Wladislav. Procesy spalania polimerow. Cz. 3. Opoznanie spalania materialow polimerawych. // Polimery.1999. – 44. – № 10. – С. 656–665.
42. Беликов А.С. Теоретическое и практическое обоснование эффективности применения огнезащитных покрытий для снижения горючести материалов и повышения огнестойкости строительных конструкций. – Днепропетровск, 2000. – 196 с.
43. Беликов А.С. Эффективность работы огнезащитных покрытий при эксплуатации конструкций // Вісник академії. Наукв. та інформ. бюл. / ПДА-БА. – Дн-ськ, 1999. – №4–5. – С. 21 – 28.
44. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
45. Заиков Г.Е. Международная конференция по замедлению процессов горения полимерных материалов // Высокомолекулярных соединений. – 1995. №2. – С. 364 – 366.
46. Заиков Г.Е., Арцис М.И. Замедлители процесса горения полимеров: Пятая Европейская конференция, Сопфорд, 1995 // Пластические массы. – 1996. – №6. – С. 43 – 44.

47. Пат. 22318 А Украины, МПК С 04 В 7/14. Композиция для повышения огнестойкости конструкций / Беликов А.С., Крикунов Г.Н., Чалый В.Г. (Украина). № 9611455; Заявл. 04.11.96; Опубл. 1.04.98.

48. Тищенко Г.П., Тищенко А.П. Огнезащитные покрытия // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – №3. – С. 17 – 18.

49. Ксандопуло Г.И., Чувашева С.П., Гибов К.М. Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксидных смол // Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций.- Алма-Ата.- 1971.- С.229-235.

50. Ушков В.А., Лалаян В.М., Булгаков Б.И., Кулев Д.Х., Андрианов Р.А., Берлин А.А. Пожарная опасность и эксплуатационные свойства материалов на основе вторичного ПВХ // Пластические массы. – 1985. – № 9. – С. 53–56.

51. Пискунова Е.Е., Смирнова К.А., Никулина М.А. Разработка огнестойкого ПВХ-пластиката с пониженным дымообразованием для изоляции проводов и кабелей // Полимерные материалы пониженной горючести: Тезисы докладов 5 Международной конференции. – Волгоград: Политехник. – 2003. – С. 75 – 76.

52. Андрианов Р.А., Булгаков Б.И., Орлова А.М. Пожароопасные свойства поливинилхлорида // Материалы 2 региональной межвузовской научно-технической конференции «Вузовская наука – региону». – Вологда: Издательство ВоГТУ. – 2001. – С. 176 – 177.

53. Плотникова П.В., Егоров А.Н., Халиуллин А.К., Гусарова Н.К., Шайхудинова С.И. Влияние фосфорорганических добавок и наполнителей на горючесть поливинилхлоридных пластоизоляций // Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – №5. – С. 24 – 27, 99 – 100.

54. А.В. Ипатьев. О снижении дымообразующей способности современных материалов, применяемых для отделки помещений // Материалы VI науч.-практ. конф. «Пожарная безопасность – 2003». – Харьков. – 2003. – С. 93 – 95.

55. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.

56. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов: – К.: «Воля», 2006. – 502 с.

57. Благонравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. – М.: Химия, 1970. – 248 с.

58. ГОСТ 12.1.044–89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения; Введ. 01.01.91. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 143 с.

59. Белая Э.С., Степанищенко Ж.И. Огнестойкие материалы на основе эпоксидных смол (Хим. пром-сть. Обзор. инф. Сер. Эпоксидные смолы и материалы на их основе). – М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 27 с.

60. Огнестойкие материалы на основе эпоксидных смол. Обзорная информация. Сер.: эпоксидные смолы и материалы на их основе. – М.: НИИТЭХим. – 1979. – 27 с.
61. Заявка 5-140263 Японии, МКИ С 08 L 59/14. Получение огнестойкой эпоксидной смолы. ИСМ.- №13.- 1994.- 51с.
62. Заявка 4340834 АI Германии, МКИ С 08 G 59/14. Модифицированные фосфором эпоксидные смолы, способ их получения и применения / Siemens A.G., Muenchen D.E., Frankfurt D.E., Hoechst A.G. (Германия); Заявл. 15.03.93; Оpubл. 22.09.94; ИСМ.- 1996.- вып.042.- №5.- 3с.
63. Ордян М.Б., Рашидян Л.Г., Айвазян Г.В. и др. Повышение огнестойкости эпоксидных материалов // Промышленность Армении.- 1978.- №8.- С.72.
64. Einhorn J.N. Fire retrdance of polimeric materials.- Rev. Polum. Fechnol., 1972, v1.- p.113-184.
65. Пат. 2144928 Россия , МКИ С 08 G 59/40, С 08 L 63/00. Отвердитель-антипирен для эпоксидных композиционных материалов / Николаев П.В., лебедев Л.Н. (Россия); № 96108295/04; Заявл. 23.04.1996; Оpubл. 27.01.2000.
66. Попов Ю.В., Кузнецова В.М., Ткачук Б.М. Влияние строения бромсодержащих олигомеров и отвердителей на КИ эпоксиполимеров // Пласт. массы. – 1985. – №2. – С.60 – 61.
67. Снижение пожарной опасности противокоррозионных покрытий (Хим. пром-сть. Обзор. инф. Сер. Противокоррозионная защита) / Козлов А.А., Фомичева Н.А., Малашкин С.Е. и др. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 29 с.
68. А.с. 749870 СССР, МКЛ<sup>3</sup> С 08 L 63/00. Самозатухающая эпоксидная композиция / Р.Ф. Киселева, Е.А. Бабенкова, Г.А. Штрайхман и Е.М. Бляхман (СССР) – Заявл. 30.06.78; Оpubл. 23.07.80, Бюл. №27. – 3 с.
69. А.с. 966101 СССР, МКЛ<sup>3</sup> С 08 L 63/00. Эпоксидная композиция / Д.С. Вашевко, М.С. Тризно, Ю.П. Беляев и А.Г. Паскудин (СССР) – Заявл. 09.03.81; Оpubл. 25.10.82, Бюл. №38. – 4 с.
70. А.с. SU 1008220 А СССР, МКЛ<sup>3</sup> С 08 L 63/00. Полимерная композиция / З.Ф. Назарова и В.Н. Артемов (СССР) – Заявл. 30.03.81; Оpubл. 30.03.83, Бюл. №12. – 3 с.
71. А.с. SU 1051101 А СССР, МКЛ<sup>3</sup> С 08 L 63/00. Композиция для изделий электротехнического и конструкционного назначения / Т.И. Прилепская, Л.А. Должикова, Б.В. Ерж и Б.М. Ткачук (СССР). – Заявл. 01.03.82; Оpubл. 30.10.83, Бюл. №40.– 4 с.
72. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
73. Термостарение галогенсодержащих эластичных эпоксиполимеров пониженной горючести / Строганов В.Ф., Степанова И.С., Амосова И.В. и др. // Пласт. массы. – 1984.– №5. – С. 27 – 29.

74. Влияние красного фосфора на свойства эпоксидного компаунда / Тянтова Б.Н., Суслов А.П., Котунова А.М. и др. // Пласт. массы. – 1988. – №3. – С.46 – 48.

75. Пат. 5054847 Японии, МКИ С 08 G 59/66. Композиция фосфоросодержащей эпоксидной смолы / Сирохара Акио, Куно Дзуньити (Япония); Заявл. 09.10.86; Опубл. 13.08.93; ИСМ. – 1996, вып. 042.– 7с.

76. Чайлдс А., Котс Х. Фосфоросодержащие полимеры // Химия и технология полимеров.- М. Мир.- 1965.- №4.- С.14.

77. В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов, В.А. Ушков. Горючесть полимерных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1978. – 350 с.

78. Тужиков С.И., Лятичев В.Е. Фосфорсодержащие эпоксидные смолы // Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. – Волгоград. – 1981. – С. 182 – 185.

79. Взаимодействие оксиметильных производных фосфористого водорода с фенолами и применение продуктов реакции для получения эпоксидных смол / Тутыкев С.Н., Рахмангулова Н.И., Дмитриева А.Н. и др. // Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. – Волгоград. – 1981. – С. 117 – 123.

80. Влияние смесевых ингибиторов и отвердителей на горючесть эпоксидной смолы / Мансурова Р.М., Абдулкаримов Р.Г., Акулова Д.В. и др. // Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. – Волгоград. – 1981. – С. 11 – 15.

81. Афанасьева А.Н., Мохов В.Н., Афанасьев А.В., Суприна Н.Я. Негорючие тепло- и термостойкие эпоксифосфазеновые композиции // Пластмассы со специальными свойствами, их применение. – Л. 1979.- С.62-66.

82. Афанасьева А.Н., Афанасьев А.В., Мохов В.М., Суприна Н.Я., Каркозов В.Г., Николаев А.Ф. Термостойкие, низкоплавкие полиэферы на основе циклофосфазенов // Химическая технология, свойства и применение пластмасс - Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1979.- С.21-26.

83. Wende A., Joel D. Uber dee Umsetzung von epoxiden mit Aminochlorzyklorippospazenen // Plast. Und Kautsch. – 1966. – 13. – № 2.– S.99.

84. Беляев Ю.П., Тризно М.С., Николаев А.Ф. Циклофосфазены - эффективные отверждающие компоненты одноупаковочных эпоксидных композиций // Современное состояние и перспективы развития НИР и производства эпоксидных смол и материалов на их основе.– М.: НПО «Пластик».– 1975.– С.47-49.

85. Абдикаримов М.Н. Влияние фосфазеновых соединений на горючесть эпоксидных смол // Труды Научн. конфер. мол. ученых Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, посвящ. 19 съезду ВЛКСМ.- Алма-Ата.- 1982.- С.232-241.

86. Малинковский Л.А. Превращения и механизм действия замедлителей горения в органических покрытиях пониженной горючести/ Труды Меж-



дунар. Конф. «Лакокрасочные материалы и их применение - 97» М.- 1997.- С.46-47.

87. Жармухамбетова Б.А., Абдуркаримова Р.Г., Чувашева С.П., Колесников Б.Я., Ксандопуло Г.И. О влиянии некоторых добавок на процесс горения и разложения отвержденной эпоксидной смолы // Химия и технология элементарноорганических полупродуктов и полимеров.- Волгоград.- 1981.- С.15-20.

88. Пат. 1112139 Англии, МКИ СО8G63/00. Curable polyepoxide for making flame-retardant articles/Dijkstra Tette Jan, Vogelzang Edevard Jules Wilem. – РЖХим. – 1969. – № 12, 584П. – 12с.

89. Пат. 60777 А Украина, МКИ С 08 L 63/02. Полімерна композиція зниженої горючості для наливних підлог / Яковлева Р.А., Марченко І.О., Семкив О.М., Довбіш А.В., Попов Ю.В., Коваленко А.С. (Україна). №2003021492; Заявл. 20.02.2003. Опубл. 15.10.2003.

90. 02.01–19Т.56. Реактивные фосфорорганические антипирены для эпоксидов. Reactive organophosphorus flame retardants for epoxies. Sprenger Stefan, Utz Rainer. J. Adv. Mater. 2001. 33, №1, С. 24 – 32. Англ. // РЖХим. Сер. Т. – 2002. – №1, Ч. 2.

91. 01.06 – 19Т.13. Американские антипирены. US flame retardants. Polym. News. 2000, 25, №8, С. 272. Англ. // РЖХим. Сер. Т. – 2001. – №6, Ч. 2.

92. Амирова Л.М., Сахабиева Э.В. Эпоксидные полимеры, модифицированные глицидиловыми эфирами кислот фосфора // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, №10. – С. 1692 – 1695.

93. Мурашко Е.А., Левчик Г.Ф., Левчик С.В. Огнегасящее и карбонизирующее действие фосфорсодержащего антипирена в эпоксидных смолах // Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й конференции. – М.: Б. и. – 2001. –С. 129.

94. 02.02–19Т.135П. Огнестойкая композиция, препреги и слоистые материалы, ее использующие. Flame-retardant resin composition, and prepregs and laminates using such composition: Заявка 1116774 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> С 09 К 21/14. SUMITOMO BAKELITE CO. Ltd. №00118672.5; Заявл. 29.08.2000; Опубл. 18.07.2001. Англ. // РЖХим. Сер. Т. – 2002. – №2, Ч. 2.

95. 02.08–19Т.53Д. Исследование действия фосфорорганических соединений как антипиренов в эпоксидных смолах. Untersuchung der Wirksamkeit organischer Phosphorverbindungen als Flammschutzmittel in Epoxidharzen: Дис. Dokt. Naturwiss. Gröppel Peter. Friedrich-Alexander-Univ- Erlanger-Nürnberg, Erlangen, 1999, 153 с., 82 ил., 30 табл. Библ.111. Нем. // РЖХим. Сер. Т. – 2002. – №8, Ч. 2.

96. Тужиков О.И., Бондаренко С.Н. Покрытия пониженной горючести на основе смолы ЭД-20 и фосфорборсодержащего олигомера // Полимерные материалы пониженной горючести: Материалы 4-й международной конференции. – Волгоград: Политехник. – 2000. – С. 55 – 56.

97. Регулирование горючести и бактерицидных свойств эпоксидных композиционных материалов / Яковлева Р.А., Семкив О.М., Попов Ю.В. и др.

// Укр. – Росс. Симпозиум по высокомолекулярным соединениям, посвященный памяти проф. Юрия Сергеевича Зайцева (1931 – 1999): Тезисы докладов. – Донецк: Типограф. «Норд Компьютер». – 2001. – С. 128.

98. 02.01–19Т.60П. Полимерные композиции с пониженной горючестью, содержащие смеси антипиренов. Flame-retardant composition and flame-retardant resin composition: Заявка 1116772 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> С 09 К 21/12. Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Hara Yoshifusa, Namura Ken, Nishimura Takashi, Matsumoto Nobuo. №99938583.4; Заявл. 23.08.1999; Оpubл. 18.07.2001. Англ. // РЖХим. Сер. Т. – 2002. – №1, Ч. 2.

99. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. – М.: Знание, 1981. – 84 с.

100. Горючесть металлодержащих эпоксидных материалов / Айвазян Г.Б., Халтуринский Н.А., Акопян А.А. и др. // Армянский химический журнал. – 1983. – Т.36, №5. – С. 332 – 335.

101. Айвазян Г.Б., Гальченко А.Г., Халтуринский Н.А., Берлин Ал. Ал., Ордян М.Б. Изменение горючести эпоксидных композиций введением ацетатов металлов переменной валентности // Огнезащитные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств.- Таллин, 1981.- С.108-109.

102. Захарина Т.С., Халтуринский Н.А., Кармирова Л.В., Берлин Ал. Ал. Влияние металлов переменной валентности на термическую деструкцию эпоксидных смол // Высокомолекулярные соединения.- 1980, Т 22Б.- №9.- С.690-692.

103. Огнестойкие эпоксидные композиции / Дарбонян Э.Г., Мацоян М.С., Сданян А.А. и др. // Армянский химический журнал. – 1983. – Т.36, №4. – С. 263 – 269.

104. NFPA 255-72 Государственный стандарт США по определению пожарной опасности строительных материалов.

105. ASTM D2843-99(2004) Standard Test Method for Density of Smoke from the Burning or Decomposition of Plastics.

106. BS 476 Система государственных стандартов Великобритании по оценке пожароопасности материалов и конструкций.

107. NFP 92-501-507 Государственная система стандартов Франции по оценке пожароопасности строительных материалов.

108. DIN 4102-70 Государственный стандарт Германии по оценке пожароопасности материалов и конструкций.

109. ДСТУ Б В.2.7–19–95 (ГОСТ 30244) Матеріали будівельні. Методи випробування на горючість.

110. ДСТУ Б В.1.1–2–97 (ГОСТ 30402) Матеріали будівельні. Метод випробувань на займистість.

111. ДСТУ Б В.2.7–70–98 (ГОСТ 30444) Будівельні матеріали . Метод випробувань на поширення полум'я.

112. Кулев Д.Х. Полимерные материалы с пониженной горючестью и дымообразующей способностью // Пласт. массы. – 1985. – № 10. – С. 51-52.

113. Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов / Айг Г.Б., Халтуринский Н.А., Акопян А.А. и др. // Армянский химический журнал.- 1983.-Т.36, №5.-С 332-335.
114. Огнестойкие эпоксидные композиции / Дарбонян Э.Г., Мацоян М.Д. Сданян А.А. и др. // Армянский химический журнал. - 1983. – Т.36, №4.-С. 263-269.
115. Снижение пожарной опасности противокоррозионных покрытий. Козлов А.А., Фомичева Н.А., Малашкин С.Е. и др. - М.: НИИТЭХИМ, 1989.- 29 с
116. Рубан Л.В., Заиков Г.Е. Роль интумесценции в проблеме огнезащиты полимеров II Пласт. массы. - 2000. -№1.-С.39-43.
117. Огнестойкие композиции на основе эпоксидных смол. Обзорная информация // Серия: Эпоксидные смолы и материалы на их основе. – М.: НИИТЭХим. – 1979. – 27 с.
118. Асеева Р.М., Рубан Л.В., Серуов Б.Б., Ушков В.А., Шашкова В.Т., Кефели Т.Я., Заиков Г.Е., Андрианов Р.А. Оценка горючести полимеров по кислородному индексу // Пласт. массы. – 1983. – №4.–С.34-37.
119. Яковлева Р.А., Семкив О.М., Попов Ю.В., Сыровой В.В., Спирин Ю.А. Влияние кислотно-основных свойств дисперсных минеральных наполнителей на процессы термоокислительной деструкции и горючести эпоксиполимеров // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: ХИПБ. – 2001. – Вып.- 9. – С. 249 – 257.
120. Яковлева Р.А., Семкив О.М., Попов Ю.В., Сыровой В.В., Обиженко Т.М., Фомин С.Л. Влияние минералогического состава и структуры дисперсных наполнителей на горючесть бромсодержащих эпоксидных материалов. Тезисы доклада IV Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести»: Волгоград. – 17-19 октября 2000 г. – С. 48 – 49.
121. Яковлева Р.А., Семкив О.М., Попов Ю.В., Обиженко Т.М., Дмитриева Н.В. Эпоксидные композиции пониженной горючести для изделий строительного и электротехнического назначения // Тезисы доклада XVIII научно-практической конф. «Снижение риска гибели людей при пожарах». – Москва. – 2003. – С. 141 – 142.
122. Жартовський В.М., Цапко Ю.В. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія та практика. – Київ, 2006. – 248 с.
123. Paulik F., Paulik K., Erdey L. Derivatografy. A complex method in thermal analysis. – Jalanta, 1966, vol. 13, №10 – pp. 1405 – 1430.
124. Яковлева Р.А., Попов Ю.В., Корнієнко Р.В., Григоренко О.М. Визначення димоутворюючої здатності будівельних матеріалів // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. трудов АГЗ Украины. – Харьков: Фолио, 2005. – Вып. 19. – С. 193–197.
125. ГОСТ 21261-91. Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

126. ГОСТ 16363 – 98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств.

127. ГОСТ 10456 – 80. Пластмассы. Метод определения поведения при контакте с раскаленным стержнем.

128. ГОСТ 27483 – 87. Испытания на пожароопасность. Методы испытаний. Испытания нагретой проволокой.

129. ГОСТ 27484 – 87. Испытания на пожароопасность. Методы испытаний. Испытания горелкой с игольчатым пламенем.

130. ГОСТ 28157 – 89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению.

131. ГОСТ 27473 – 87. Материалы электроизоляционные твердые. Метод определения сравнительного и контрольного индексов трекинговой стойкости во влажной среде.

132. Тризно М.С., Беляев Ю.П., Вашево Д.С., Парамонов Ю.М., Янушанец Н.Я. К методике определения плотности сшивки эпоксиполимеров термомеханическим методом // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. – Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1979. С. 92 – 97.

133. Парамонов Ю.М., Вашево Д.С., Артемов В.Н., Пактер М.К. Термомеханический анализ трехмерных эпоксиполимеров // Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе. – М.: НИИТЭХим, 1981. – С. 37 – 45.

134. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии // Ж. прикл. химии. – 1987. – №9. – С. 1957 – 1961.

135. ГОСТ 14760–69. Клеи. Определение адгезионной прочности методом равномерного отрыва.

136. ГОСТ 4651 – 82. Пластмассы. Метод испытания на сжатие.

137. ГОСТ 4648-71\*. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

138. ГОСТ 4647 – 80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

139. ГОСТ 4765 – 73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

140. ГОСТ 6806 – 73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

141. ГОСТ 15140 – 78. Материалы лакокрасочные. Метод определения адгезии.

142. ГОСТ 5233 – 89. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору.

143. Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): Учеб. пособие. – К.: Вища школа, 1980. – 264с.

144. Саутин С.М. Планирование эксперимента в химической технологии. – М., 1984. – 56 с.

145. Браунли К.А. Статическая теория и методология в науке и технике. – М.: Наука, 1977. – 408 с.
146. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1989. – 192с.
147. Яковлева Р.А., Дмитрієва Н.В. Надання вогнестійкості деревині покриттями на основі епоксиполімерів // Науковий вісник УкрНДПБ. – Київ. – №1. – 2005. – С. 63 – 65.
148. Яковлева Р.А., Дмитриева Н.В., Попова Ю.В., Андронов В.А., Безуглий А.М. Влияние дисперсных минеральных наполнителей на величину кислородного индекса и процессы термоокислительной деструкции эпоксиполимеров // Проблемы пожарной безопасности. Вып. 17. – Харьков: Фолио. – 2005. С – 204 – 209.
149. Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – Киев: Техніка, 1975 – 168 с.
150. Яковлева Р.А., Григоренко О.М., Довбиш А.В. Пожежна небезпека епоксидних матеріалів, що містять оксиди перехідних металів // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. трудов УГЗ Украины. – Харьков: УГЗУ, 2006. – Вып. 20. – С. 266–271.
151. Моделирование горения полимерных материалов / В.К.Булгаков, В.И. Кодолов, А.М. Липанов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
152. Яковлева Р.А., Григоренко А.Н., Безуглый А.М. Влияние добавок на процессы термоокислительной деструкции наполненных эпоксиполимеров // Вісник КНУТД. Зб. наук. праць. – Київ, 2005. – Вип. 5 (25). Т.2. – С. 192 – 196.
153. Яковлева Р.А., Попов Ю.В., Новак С.В., Довбиш А.В., Григоренко О.М. Вплив добавок на процеси термоокислювальної деструкції та димоутворюючу здатність епоксиполімерів // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. трудов АГЗ Украины. – Харьков: Фолио, 2005. – Вып. 18. – С. 202–206.
154. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т.; Т. 1: Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 540 с.
155. О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копалевич. Загальна та біонеорганічна хімія: Підручник для студентів сільськогосподарських спеціальностей вищих аграрних навчальних закладів. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
156. Куличихин С.Г. Реокинетика процессов отверждения эпоксидных олигомеров // Проблемы тепло- и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах. – Минск, 1983. – С. 88-89.
157. Малкин А.Я. Изменение реологических свойств в процессах образования и превращения полимеров // Успехи химии. – 1981. – Т. L, вып. I. – С. 137 – 160.
158. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
159. Смирнов Ю.Н., Джавадян Э.А., Голодкова Ф.М. // Высокомолекулярные соединения. – 1998. – Том 40, №6. – 1031 с.

160. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988. – 340 с.

161. Яковлева Р.А., Нехаев В.В., Харченко Н.А., Попов Ю.В., Дмитриева Н.В. Оценка пожарной опасности и токсичности эпоксиполимеров пониженной горючести // Тезисы докладов V Междунар. конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». – Волгоград. – 1-2 октября 2003 г. – С. 77 – 78.

162. Шафран Л.М., Гудович О.Д., Харченко І.О., Бут В.П. Аналітичні дослідження методів визначення токсичності продуктів горіння речовин та матеріалів.// Науковий вісник УкрНДПБ. – 2004, №1 (9). – С. 38 – 54.

*Наукове видання*

**О.М. Григоренко**

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОТИПОЖЕЖНОГО  
ЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ  
ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗІ ЗНИЖЕНИМ  
ДИМОУТВОРЕННЯМ**

*Монографія*

Підписано до друку 12.06.14 . Формат 60x84/16.  
Папір 80 г/м<sup>2</sup>. Друк ризограф. Ум.друк. арк. 8,0.  
Тираж 300 прим. Вид. № 71/13. Зам.№ 707/14. Зам.№ 291. Обл.вид арк. 5,3.

Сектор редакційно-видавничої діяльності  
Національного університету цивільного захисту України  
61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94  
[www.nuczu.edu.ua](http://www.nuczu.edu.ua)

КП "Міська друкарня", 61002, Харків, вул. Артема, 44  
Свідоцтво Державного комітету інформаційної політики, телебачення та радіомовлення  
України про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,  
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції,  
№ 3613 серія ДК від 29.10.2009

