

**МИНИСТЕРСТВО УКРАИНЫ ПО ВОПРОСАМ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ
СИТУАЦИЙ И ПО ДЕЛАМ ЗАЩИТЫ НАСЕЛЕНИЯ ОТ
ПОСЛЕДСТВИЙ ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ КАТАСТРОФЫ
УНИВЕРСИТЕТ ГРАЖДАНСКОЙ ЗАЩИТЫ МЧС УКРАИНЫ**

На правах рукописи

ГРИГОРЕНКО АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

УДК 614. 8

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ
ЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОНИЖЕННЫМ
ДЫМООБРАЗОВАНИЕМ**

Специальность 21.06.02 – пожарная безопасность

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель
д.т.н., проф. Яковлева Р.А.**

ХАРЬКОВ - 2007

ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1 ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ДЫМООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ	11
1.1. Современные способы огнезащиты древесины	11
1.2. Дымообразование при горении, тлении полимерных материалов	15
1.3. Методы снижения горючести и дымообразующей способности полимерных материалов	19
1.4. Снижение горючести и дымообразующей способности огнезащитных покрытий на основе эпоксиполимеров	22
1.5. Современные методы оценки горючести и дымообразующей способности полимерных строительных материалов	32
1.6. Цель и задачи исследования	36
1.7. Выводы	38
РАЗДЕЛ 2 ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	39
2.1. Теоретические предпосылки выбора добавок для снижения дымообразующей способности эпоксиполимеров	39
2.2. Материалы исследования	44
2.3. Методы исследований	48
2.3.1. Методы оценки горючести и пожарной опасности эпоксиполимеров	48
2.3.2. Методы исследования структуры и эксплуатационных свойств эпоксиполимеров	52
2.3.3. Методы математической обработки результатов	54

исследований

2.4. Предварительная оценка горючести и дымообразующей способности наполненных эпоксиполимеров	56
2.5. Выводы	71

РАЗДЕЛ 3 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ГОРЮЧЕСТЬ, ДЫМООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ	73
--	----

3.1. Влияние дымоподавляющих добавок на процессы термической и термоокислительной деструкции эпоксиполимеров и состав продуктов горения	73
3.2. Влияние добавок на воспламеняемость, дымообразующую способность и горючесть эпоксиполимеров	98
3.3. Изучение технологических и эксплуатационных свойств исследуемых эпоксиполимеров	104
3.3.1. Изучение термомеханических свойств эпоксиполимеров с пониженной дымообразующей способностью	105
3.3.2. Исследование влияния дымоподавляющих добавок на адгезионно-прочностные показатели эпоксиполимеров	111
3.4. Выводы	114

РАЗДЕЛ 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТЫ ЭПОКСИДНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ С ПОНИЖЕННОЙ ДЫМООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ	116
4.1. Определение огнезащитной эффективности эпоксидной композиции с пониженным дымообразованием и горючестью для древесины	117
4.2. Изучение пожарной опасности разработанных	122

эпоксидных композиций по стандартам для электротехнических изделий	
4.3. Определение индекса потенциальной опасности эпоксиполимеров	126
4.4. Разработка технической документации на предложенную огнезащитную композицию ЭКПДГ	129
4.4.1. Составление проекта технических условий на эпоксидную композицию с пониженными дымообразованием и горючестью	129
4.4.2. Составление технологического регламента изготовления эпоксидной композиции с пониженными дымообразованием и горючестью	132
4.5. Расчет себестоимости композиции ЭКПДГ	133
4.6. Выводы	139
ВЫВОДЫ	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	141
ПРИЛОЖЕНИЯ	162

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение пожарной безопасности является неотъемлемой частью государственной деятельности по охране жизни и здоровья людей, национального богатства и окружающей природной среды [1].

Древесина, как строительный материал, находит широкое применение благодаря высоким физико-механическим и эксплуатационным свойствам. Однако, одним из основных недостатков древесины является ее горючесть.

Повышение пожарной безопасности древесины достигается применением пропиток на основе антипиренов, штукатурок, облицовок из негорючих листовых или плиточных материалов, полимерных материалов. В результате обработки средствами огнезащиты строительных конструкций уменьшается возможность их возгорания, распространения пламени. Благодаря такой обработке древесина переводится в трудногорючее состояние, однако при этом некоторые средства огнезащиты повышают дымообразующую способность и токсичность продуктов сгорания.

Вопросами огнезащиты древесины посвящены работы Беликова А.С., Жартовского В.М., Кравченко В.И., Трушина В.А., Фомина С.Л., Яковлевой Р.А. и др.

Полимерные композиционные материалы, в том числе и эпоксидные, широко используются в различных отраслях народного хозяйства Украины. Это связано с тем, что эпоксидные материалы имеют целый ряд ценных свойств: они характеризуются малой вязкостью, могут отверждаться при комнатной и повышенной температурах без выделения побочных продуктов. В отвержденном состоянии эпоксиполимеры характеризуются высокой адгезионной прочностью к различным материалам, достаточной теплостойкостью и механической прочностью.

Основным недостатком полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров является их горючесть и высокая дымообразующая способность, что ограничивает область их применения. Как свидетельствует статистика пожаров в мире за последнее время, рост

пожаров, увеличение материального ущерба от них можно в значительной мере отнести за счет возросшего потребления полимеров в строительстве зданий, сооружений, транспортных средств и коммуникаций.

Перспективным направлением исследований является обеспечение противопожарной защиты древесины при помощи эпоксидных композиций, модифицированных минеральными дисперсными наполнителями, антипиренами, дымоподавляющими добавками и установления закономерностей регулирования горючести и дымообразующей способности, технологических и эксплуатационных свойств эпоксиполимеров.

На данный момент недостаточно изучены зависимости показателей горючести и дымообразующей способности эпоксиполимеров от природы замедлителей горения и дымоподавителей, которые не содержат галогенов, их влияние на технологические и эксплуатационные свойства композиций. Поэтому исследования указанных вопросов является важной научно-практической задачей.

Диссертационная работа выполнена в Университете гражданской защиты Украины на кафедре пожарной и техногенной безопасности объектов и технологий в 2004-2007г.г. по заказу Департамента пожарной безопасности МЧС Украины и согласно постановлению Кабинета Министров Украины от 01.07.2002г. № 870, п. 1255 «Об утверждении «Программы обеспечения пожарной безопасности на период до 2010 года» в рамках научно-исследовательских работ по темам «Разработка многофункциональных композиционных полимерных материалов со сниженным уровнем горючести» (№ гос. регистрации 0103U005662) и «Разработка многофункциональных композиционных полимерных материалов со сниженным уровнем горючести и дымообразующей способности» (№ гос. регистрации 0107U003092).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка эпоксидных композиций пониженной горючести и

дымообразующей способности для повышения эффективности противопожарной защиты древесины.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование влияния дымоподавляющих добавок на процессы термической и термоокислительной деструкции эпоксиполимеров пониженной горючести;
- исследование влияния минеральных наполнителей, антипиренов и дымоподавляющих добавок на горючесть и дымообразующую способность эпоксиполимеров;
- определение рационального состава наполнителей и дымоподавляющих добавок в эпоксиполимерах с пониженными горючестью и дымообразованием;
- исследования изменения технологических и эксплуатационных свойств, структуры эпоксиполимеров от природы и содержания наполнителей и добавок;
- определение пожарной опасности эпоксиполимеров рационального состава;
- повышение эффективности противопожарной защиты древесины с помощью эпоксидных композиций пониженной горючести и дымообразующей способности.

Объект исследования – повышение эффективности противопожарной защиты древесины с помощью эпоксиполимеров с пониженным дымообразованием.

Предмет исследования – эпоксидные композиции пониженной горючести и дымообразующей способности.

Методы исследования. Для достижения цели и решения поставленных задач были использованы теоретические и экспериментальные стандартные методы исследований. Подготовка и проведение исследований осуществлялась на основе математического планирования эксперимента, а

достоверность подтверждалась их статической обработкой с использованием компьютерного программного обеспечения.

Научная новизна полученных результатов.

- Впервые установлено, что образование карбонизированного остатка при термодеструкции возрастает с уменьшением основности оксидов, а стойкость к термическому и термоокислительному разложению эпоксиполимеров в присутствии оксидов металлов зависит от их кислотно-основных свойств и способности к нейтрализации кислых продуктов разложения.
- Получило дальнейшее развитие изучение процессов деструкции в инертной среде и разложение на воздухе эпоксидных композиций, модифицированных оксидами металлов переходной валентности, и установлена зависимость изменения плотности дыма от скорости разложения эпоксидной композиции в результате термоокислительной деструкции под влиянием высоких температур, а также плотности дыма от величины коксового остатка при термодеструкции.
- Впервые установлено, что эффективность снижения дымообразующей способности и горючести эпоксиполимеров в присутствии оксидов металлов возрастает с уменьшением основности оксидов. Получены “самозатихающие” (кислородный индекс 29 %) эпоксидные композиции, наполненные активированной базальтовой чешуей, аммофосом, биоцидной добавкой на основе гуанидина и оксидом меди (II), что характеризуются сниженным на 25 % коэффициентом дымообразования по сравнению с известными фосфоразотнаполненными эпоксидными композициями и при нанесении на древесину обеспечивают I группу огнезащитной эффективности.

Практическое применение полученных результатов. На основании выполненных экспериментально-теоретических исследований разработаны эпоксидные композиции пониженной горючести и дымообразующей, которые не содержат галогенов, характеризуются высокими адгезионно-

прочностными показателями. При нанесении на древесину разработанные композиции обеспечивают I группу огнезащитной эффективности.

Результаты исследований внедрены: в производство ООО «РОСТА» (г.Харьков) для использования в строительстве в качестве огнезащитного покрытия для древесины, что позволило обеспечить I группу огнезащитной эффективности для древесины и снизить на 20–25 % коэффициент дымообразования по сравнению с другими известными покрытиями; в учебный процесс Университета гражданской защиты Украины при преподавании дисциплины «Пожарная безопасность промышленных и сельскохозяйственных производств». Разработано проект технических условий и технологическую инструкцию на изготовление и применение эпоксидной композиции с пониженным дымообразованием и горючестью (ЭКПДГ).

Личный вклад соискателя. Автору принадлежат научные идеи работы, постановка цели и задач исследований, выбор методик и объектов исследования, а также проведение экспериментальной части работы. Автор непосредственно брал участие в интерпретации полученных результатов, формулировке и доказательстве научных положений, разработке технической документации, внедрении результатов работы. Анализ и проведение включенных в диссертацию исследований выполнены в творческом сотрудничестве с коллегами при непосредственном участии автора на всех этапах работы.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном семинаре по моделированию и оптимизации композитов – МОК/44 (Одесса, 2005), II Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии» (Днепропетровск, 2005), 4-й Московской Международной конференции «Теория и практика производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» (ТПКММ) (Москва, 2005), III

Международной научно-технической конференции «Живучесть корабля и безопасность на море» (Севастополь, 2005), III Международной научно-практической конференции «Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация» (Минск, 2005), Международной юбилейной конференции, посвященной 75-летию Киевского национального университета технологии и дизайна «Інноваційні технології – майбутнє України» (Киев, 2005), Международной научно-практической конференции «Развитие научных исследований'2005» (Полтава, 2005), VII Всеукраинской научно-практической конференции спасателей «Пожежна безпека та аварійно-рятувальна справа: стан, проблеми і перспективи» (Киев, 2005), XIX научно-практической конференции «Пожарная безопасность многофункциональных и высотных зданий и сооружений» (Москва, 2005), I Всеукраинской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с химии и химической технологии (Киев, 2006), научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной профилактики» (Харьков, 2006), Международной научно-практической конференции «Природничі науки та їх застосування в діяльності служби цивільного захисту» (Черкассы, 2006), на ежегодных научно-технических конференциях ХГТУСА в 2005-2007 гг.

Основное содержание диссертационной работы изложено в 5 научных статьях в изданиях, которые входят в перечень ВАК Украины и в 10 тезисах докладов на научно-технических конференциях.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 234 страниц, включает 20 рисунков, 39 таблиц, библиографию (166 наименований), 7 приложений, которые имеют объем 73 страниц. Автор признателен своему научному руководителю д.т.н., проф. Яковлевой Р.А., ст. науч. сотр., к.т.н. Попову Ю.В., к.т.н. Стельмаху О.А., к.т.н. Саенко Н.В. за полезные научные советы и плодотворные дискуссии.

РАЗДЕЛ 1

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ДЫМООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

1.1. Современные методы огнезащиты древесины

Одним из направлений, обеспечивающих пожарную безопасность зданий и сооружений, является использование таких конструкций, которые способны противостоять влиянию высоких температур на протяжении времени, необходимого для выполнения эвакуации, тушения пожара и др.

В современном строительстве, как в промышленном, так и гражданском, наиболее распространенными материалами являются железобетон, металл и древесина. Однако, с точки зрения пожарной опасности, они имеют ряд недостатков: деревянные изделия горючи, а железобетон и металл под воздействием высоких температур теряют несущую способность и разрушаются. В сравнении с металлом деревянные конструкции, будучи пожароопасными, обладают большей огнестойкостью, так как в условиях пожара дольше выполняют свои функции. Металлические же конструкции при стандартном режиме пожара теряют свою несущую способность уже через 6 – 10 минут [2 – 4].

Для повышения огнестойкости древесины в современном строительстве широко применяются следующие методы [5 – 7]:

- облицовка конструкций специальными защитными элементами,
- оштукатуривание цементно-песчаными растворами,
- использование кирпичной кладки,
- обработка специальными составами.

Использование для огнезащиты кирпичных кладок и цементно-песчаных растворов приводит к чрезмерному увеличению массы конструкций, увеличивает нагрузку на фундамент строения, что в условиях современного высотного строительства нецелесообразно. Экранирование

защищаемых поверхностей специальными облицовками не применимо для конструкций сложной формы, например, для ферм перекрытия промышленных предприятий.

Наиболее эффективным методом на сегодняшний день является обработка древесины специальными составами. Составы для защиты деревянных, бетонных и металлических конструкций различаются между собой. Получившие распространение огнезащитные составы приведены в табл.1 приложения А [3, 8 – 11].

Для огнезащиты поверхности древесины ее покрывают огнезащитными составами, лаками, эмалями, обмазками, а также пропитывают антипиренами [12 – 16]. По способу осуществления пропитки различают поверхностную и глубокую.

Поверхностная пропитка осуществляется нанесением огнезащитного раствора на поверхность конструкции. Она является самым простым и наименее эффективным методом огнезащитной обработки, т.к. здесь имеет место вымывание антипиренов из древесины, а также большинство пропиточных составов неатмосферостойки и применяются в помещениях с влажностью воздуха не более 70%. В отличие от глубокой пропитки, здесь не снижаются прочностные показатели древесины и не создаются внутренние напряжения.

Глубокая пропитка древесины более эффективна по сравнению с поверхностной. Основное ее преимущество заключается в сохранении текстуры древесины. Но также имеются недостатки: эффективными здесь являются лишь большие поглощения антипиренов. Это приводит к утяжелению древесины, увеличивает ее гигроскопичность и хрупкость, отражается на экономике защиты, особенно с учетом технологических трудностей введения больших количеств солей в древесину.

Применяют следующие виды глубокой пропитки: пропитка под давлением; метод горяче-холодных ванн; автоклавно-диффузионная пропитка. Расход сухой соли антипирена при таком способе огнезащиты

составляет 50 – 75 кг на 1 м³ древесины. Методы глубокой пропитки применяются для огнезащиты изделий из древесины и древесных пластиков.

Лаки – вещества, образующие на защищаемой поверхности тонкую прозрачную пленку, позволяющую сохранить текстуру древесины и обладающую декоративными свойствами, а также защищающую от возгорания. Основу лакокрасочных материалов составляют синтетические пленкообразующие вещества – олигомеры и полимеры. Их горение отличается от горения древесины удвоенным тепловым эффектом процесса, большим расходом воздуха на сгорание и склонность к высокому дымо- и сажеобразованию. Огнезащитные лакокрасочные материалы способствуют локализации развития пожара, значительному замедлению скорости распространения пламени. Однако, при длительном воздействии температур они утрачивают адгезию к подложке, оголяя защищаемый материал. Поэтому самостоятельно они используются либо для наружной окраски зданий, где в случае пожара значительный теплоотвод происходит за счет холодных масс окружающего воздуха, либо для внутренней отделки в качестве влагозащиты пропитанной антипиренами древесины.

Краски, эмали – вещества, наносимые на защищаемую поверхность и образующие на ней непрозрачный слой различных цветов и оттенков, придающий декоративный вид, препятствующий возгоранию, распространению пламени по поверхности и защищающий от воздействия влаги. Эмали используются как поверхностный слой для защиты покрытий с целью повышения долговечности и декоративной отделки, в первую очередь, для вспучивающихся покрытий. Эмаль имеет более значительный срок службы по сравнению с пропитками, однако, наличие в ней органических растворителей не позволяет применять ее в жилых и общественных зданиях. Краски представляют собой суспензию пигментов, наполнителей и различных вспомогательных добавок. Предназначаются для обработки конструкций внутри помещений.

Обмазки – наносимые на защищаемую поверхность составы пастообразной консистенции. Имеют недостатки: плохую адгезию и неудовлетворительный внешний вид.

Основной механизм действия огнезащитных составов заключается в уменьшении глубины и скорости прогрева поверхности защищаемых изделий. Это достигается различными способами, например, при использовании покрытий на основе неорганических минеральных связующих веществ и жидкого стекла [14]. Для повышения огнезащитных свойств в состав покрытий вводят золу [15], асбест [16], вермикулит [17] и другие наполнители [18 – 20]. Однако, такие покрытия малоэффективны, поскольку их теплоизолирующая способность достигается посредством излишнего повышения толщины (10 мм и более), что может негативно сказываться на эксплуатационных свойствах, и имеют невысокую адгезию к поверхности.

Наиболее перспективными являются огнезащитные вспучивающиеся покрытия на полимерной основе. Такие покрытия в условиях нормальной эксплуатации имеют относительно небольшую толщину, которая значительно возрастает (в 50 – 70 раз) под воздействием высоких температур, кроме того, при нагреве они поглощают тепло за счет эндоэффектов [2, 21–24]. При этом образуется пористый карбонизированный слой, имеющий высокие теплоизолирующие характеристики и обеспечивающий эффективную защиту конструкции от воздействия пламени.

Вспучивающиеся огнезащитные покрытия являются многокомпонентными системами, которые состоят из связующего, антипирена и пенообразователя – вспучивающей добавки. В качестве связующего используют полимеры, проявляющие склонность к реакции циклизации, конденсации, сшивания и образования нелетучих карбонизированных продуктов. Исходя из совокупности технологических, адгезионно-прочностных и защитных свойств, наиболее эффективно использовать связующие на основе эпоксидных олигомеров.

Однако, эпоксидные полимеры горючи, а их горение сопровождается выделением дыма большой плотности. Введение в состав покрытий антипиренов [25], приводит к увеличению коэффициента дымообразования как при пламенном горении, так и при тлении. Так, как дым и токсические продукты деструкции в 70% случаев являются причиной гибели людей на пожарах, то для повышения пожарной безопасности объекта в целом, необходимы исследования, направленные на снижение дымообразующей способности огнезащитных покрытий на основе эпоксидных олигомеров.

1.2. Дымообразование при горении, тлении полимерных материалов

Горение и тление полимерных материалов сопровождается, как правило, выделением дыма, что значительно увеличивает опасность при пожарах.

Дым – это дисперсная система [26]. Дисперсионной средой служат газообразные продукты, выделяемые материалом при горении (оксид углерода (IV), оксид углерода (II), водяной пар, азот, углеводороды, водород и др.), а также окружающий воздух. Дисперсной фазой могут быть жидкие и твердые продукты неполного сгорания. Из-за рассеивания и абсорбции видимого света летучими конденсированными продуктами горения последние считают «видимым дымом». Таким образом, «видимый дым», выделяющийся при горении полимеров, состоит из жидких частей летучей части пиролизата и твердых веществ (сажа, чешуйки или сферы углерода, зола, возогнанные или мелкодиспергированные ингредиенты, оксиды, выделяемые в случае горения элементоорганических субстратов) [27].

Опасность дыма для человека в условиях пожара проявляется в его комбинированном действии. Газообразная дисперсионная среда содержит продукты горения и разложения, которые являются токсичными, что представляет собой основную причину летальных исходов при пожарах (по

статистике США и Великобритании – до 70 % смертельных случаев при пожарах [26]).

Частицы сажи, золы, смолообразные вещества снижают видимость в дыму, что не дает возможность покинуть помещение и снижает эффективность тушения пожара. Если видимость в дыму становится менее 10 – 12 м, то у людей возникает паническое состояние. Твердые частицы, содержащиеся в дыму, проникают в дыхательные пути на различную глубину в зависимости от их размера. Растворимые частицы быстро проникают в кровь, а нерастворимые могут оседать в легких или бронхах, и их удаление из организма затрудняется. Кроме того, дисперсная фаза, имея развитую поверхность, обладает большей сорбционной способностью. Многие токсичные продукты разложения и горения (хлороводород, цианид водорода, хлор, фосген, диоксид углерода и др. газообразные и парообразные продукты) способны сорбироваться на поверхности дисперсной фазы. Так, например, было установлено, что 1 г твердых частиц дыма, выделяемого ПВХ-материалами при 700°C, несет на себе от 10 до 60 мг хлористого водорода [28]. Поэтому твердая и жидкая фаза дыма является не только светопоглощающей средой, но и токсичной фазой дыма.

Количество дыма при горении полимерных материалов зависит от многих факторов. Основным является структура полимера, определяющая характер и механизм термического разложения при горении и пути превращения продуктов термической и термоокислительной деструкции. Результаты исследования дымообразования при горении полимеров различного строения [29] позволяют сделать следующие выводы:

- полимеры с алифатическим строением цепи легко горят, но выделение дыма при этом незначительно;
- галогенсодержащие полимеры, как правило, являются трудногорючими, однако при горении образуется большое количество дыма;

- полимеры, содержащие ароматические группы в качестве заместителей, например, полистирол, легко сгорают с выделением значительного количества дыма;
- полимеры с ароматическими группами в основной цепи (полисульфоны, поликарбонаты, фенолформальдегидные полимеры и др.) менее горючие и выделяют при горении меньше дыма, чем полимеры с ароматическими группами в основных цепях. Так, например, удельная оптическая плотность дыма фенолформальдегидного пенопласта марки ФРП – 1 плотностью 60 кг/м^3 в режиме тления и горения равна соответственно 19 и 14[30].

При горении материалов, помимо их химической природы, основными факторами, определяющими концентрацию и размеры частиц дисперсной фазы дыма, служат [27]: мощность теплового потока, достигающего поверхности горящего материала, химический состав атмосферы, давление, влажность. Изменение условий горения существенно влияет на характер протекающих процессов, количественные и качественные характеристики образующегося пиролизата, а, следовательно, и на процессы сажеобразования. Последние представляют наибольший интерес в проблеме дымообразования, так как знание их механизма дает возможность создавать материалы с пониженным дымообразованием.

Плотный черный дым, часто наблюдаемый при горении полимеров, состоит в основном из микрокапель смолистых веществ и частиц углерода размером $0,1 - 10 \text{ мкм}$. Углеродные частицы имеют обычно форму микросфер или их агрегатов. Микросферы, возникающие в пламени, обычно имеют размеры от 10 до 80 нм. Самые крупные микросферы образуются в результате термического разложения углеводородов при сравнительно низких температурах.

Число частиц в агрегатах колеблется от нескольких единиц до нескольких тысяч. Образование углеродных частиц протекает в три этапа [29]:

- реакции в газовой фазе, приводящие к появлению «предшественников» – соединений, способных служить зародышами углеродных частиц;
- конденсация углеродных зародышей и их карбонизация;
- рост углеродных частиц в результате отложения продуктов пиролиза на поверхности частиц либо вследствие спекания этих частиц.

Вслед за этими тремя этапами может происходить выгорание частиц углерода в пламени. Выгорание, конечно, определяется условиями, создающимися в пламени: концентрацией окислителя, распределением температур, присутствием катализаторов выгорания. В некоторых случаях первоначально образовавшиеся в большом количестве частицы углерода полностью окисляются до диоксида углерода в горячих зонах пламени. Например, при свечевом горении полипропилена в нижней, холодной области пламени обнаружено большое число зародышей углеродных частиц. Вместе с тем образования дыма не наблюдается: зародыши постепенно выгорают в верхних, более горячих участках пламени.

На основе анализа процессов, происходящих при разложении полимеров и различных низкомолекулярных соединений углерода, авторы [31] отмечают, что тенденции в общей направленности пиролитических реакций веществ аналогичны и для конденсированного, и для газофазного состояния. Различия обусловлены кинетическими закономерностями, связанными с механизмом всего процесса деструкции и его промежуточных стадий, температурными и временными условиями; они проявляются в морфологических особенностях образующегося углерода.

Таким образом, при высоких скоростях нагревания и воспламенения пиролизат снабжает пламя полимеров горючим. В пламени при недостатке

кислорода образуется твердый углерод или сажа. Следовательно, основным фактором, определяющим дымообразование в одинаковых внешних условиях (подвод окислителя в пламя), является характер (состав) образующегося пиролизата [32].

Вышеприведенные представления о саже- и дымообразовании при горении полимеров позволяют сделать вывод о том, что в основу теории дымоподавления должны быть положены прежде всего такие процессы, которые могли бы привести распад полимера к образованию молекулярных осколков (фрагментов цепи), промежуточных продуктов. Эти молекулярные осколки не смогли бы в дальнейшем участвовать в реакциях циклизации, полимеризации, образования сажи. То есть, во-первых, в пиролизате не должно образовываться таких продуктов, как бензол, ацетилен, этилен, 1,3-бутадиен, их ассоциированные радикалы, полициклические ароматические соединения, полиацетилены; во-вторых, необходимо предотвращать циклизацию радикалов или ионов бензола и полиацетиленов, а также полимеризацию ненасыщенных молекул (ацетилена) [27]. На практике понижения дымообразования при горении полимерных материалов добиваются, как правило, путем введения реакционноспособных добавок, переводящих реакции разложения в сторону образования карбонизированного остатка и обеднения пиролизата вышеупомянутыми промежуточными продуктами либо прерывающих газопламенные реакции образования углерода.

1.3. Методы снижения горючести и дымообразующей способности полимерных материалов

Над проблемой снижения горючести полимерных материалов в свое время работали такие известные ученые как Асеев Р.М., Заиков Г.Е., Кодолов В.И., Копылов В.В., Берлина А. А. и др. Их работы были изданы в период с 1980 по 1990 г.г. [33-42]. В последнее время опубликовано ряд

обзорных статей в различных изданиях [43-49]. Анализ этой литературы показывает, что существуют основные традиционные пути снижения степени возгорания полимерных материалов.

Снижение горючести полимеров возможно физическими и химическими способами. К числу физических способов воздействия на процесс горения относятся:

- замедление подвода тепла к полимерному материалу (например, теплоизолирующее экранирование его поверхности);
- охлаждение зон горения в результате увеличения физических стоков тепла в окружающую среду (например, отток тепла от полимерного покрытия через теплопроводящую подложку, потери на испарение компонентов, унос тепла расплавленными каплями);
- ухудшение условий переноса реагентов к фронту пламени (создание физического барьера между полимером и окружающей средой, замедление диффузии горючих компонентов в композитах);
- срыв пламени потоком газа;
- воздействие акустического, гравитационного полей и др.

К химическим мерам воздействия могут быть отнесены:

- целенаправленные изменения строения и структуры полимерного вещества, состава и соотношения компонентов материалов, что приводит к изменению кинетики и механизма химических реакций разложения полимеров, воспламенения и горения горючих продуктов, к ингибированию этих реакций;
- воздействие на пламя химических реагентов - ингибиторов газофазных реакций горения.

Что же касается снижения образования дыма при горении, то эта проблема освещена несколько в меньшей степени. Исследования в области снижения дымообразующей способности проводили такие ученые как Андрианов Р.А., Булгаков Б.И., Халиуллин А.К. и др. Их работы были

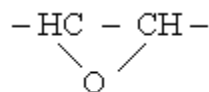
изложены в ряде публикаций и тезисах докладов [50-53]. В работе [54] автор выделяет следующие способы снижения дымообразующей способности полимерных материалов:

- использование химических добавок, способствующих понижению концентрации заряженных углеродсодержащих частиц, катализу реакций окисления сажи и ее углеводородных предшественников;
- изменение состава материалов, путем уменьшения, замены или исключения из их состава компонентов, обладающих высоким коэффициентом дымообразования;
- химического модифицирования поверхности материалов на стадии получения или переработки в готовые изделия с использованием катализаторов, которые меняют структуру макромолекул и понижают дымообразование материала;
- применение защитных покрытий, способствующих образованию поризованного теплоизолирующего слоя угля на поверхности, препятствующего быстрому нагреву нижних слоев этого материала и уменьшению выхода горючих газов за счет вспененного стеклообразного слоя;
- применение термостойких материалов с ароматической гетероциклической структурой, способных длительное время выдерживать воздействие высоких температур.

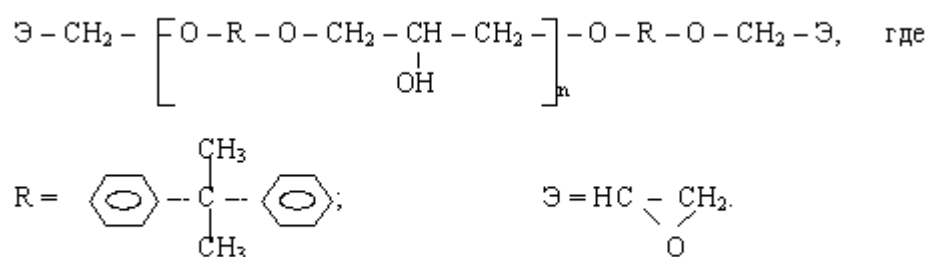
На практике понижение дымообразования при горении полимерных материалов добиваются, как правило, путем введения реакционноспособных добавок, переводящих реакции разложения в сторону образования карбонизированного остатка и обеднения пиролизата промежуточными продуктами либо прерывающих газопламенные реакции образования углерода.

1.4. Снижение горючести и дымообразующей способности огнезащитных покрытий на основе эпоксиполимеров

К эпоксидным полимерам относят соединения, содержащие более одной эпоксидной (этиленоксидной, глицидиловой) группы



которые расположены на концах или вдоль основной цепи молекулы либо в кольце алицикла [55, 56]. Эпоксидные группы взаимодействуют со многими полифункциональными соединениями с образованием трехмерных полимеров. Несмотря на многообразие эпоксидных соединений и постоянное расширение их ассортимента, наибольшее применение для получения связующих получили продукты взаимодействия различных диолов (дифенолов, диоксибензолов) и полифенолов с эпихлоргидрином. Это олигомерные продукты со средними молекулярными массами от 300 до 4000. Среди них доминирующее положение занимают так называемые диановые олигомеры [57], получаемые главным образом конденсацией 2,2'-ди-(π -оксифенил)-пропана (диана, бисфенола А) с эпихлоргидрином и имеющие формулу:



Эпоксидные полимеры благодаря высоким прочностным показателям, химической и атмосферостойкости, адгезии ко многим материалам широко применяются во многих областях промышленности. Вместе с тем они имеют ряд недостатков: сравнительно низкие термо- и

светостойкость, повышенную пожарную опасность. При температуре выше $150 - 170^{\circ}\text{C}$ начинается их разложение, при температуре 400°C они воспламеняются. Линейная и массовая скорости горения полимеров равны соответственно $3,5 - 4$ мм/мин и $7,8$ г/(с·м³). Температура поверхности при горении эпоксидных полимеров достигает $500 - 530^{\circ}\text{C}$, температура пламени $950 - 970^{\circ}\text{C}$. В зависимости от природы исходных реагентов, используемых при синтезе олигомеров, а также количества и природы отвердителей кислородный индекс эпоксидных полимеров колеблется в пределах $19,8 - 34,7$ % (кислородный индекс (КИ) – минимальная концентрация кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, движущимся со скоростью 4 ± 1 см/с, необходимая для устойчивого свечеобразного горения образца материала размером $80 \times 120 \times 10 \times 4 \pm 0,5$ мм в течение 180 ± 3 с или для сгорания 50 мм длины образца в зависимости от того, какое условие выполняется раньше [58]). Горят эпоксидные полимеры с образованием сажистого дыма [30]. В составе летучих продуктов термической деструкции отвержденных эпоксидных олигомеров содержится значительное количество горючих соединений, соотношение которых зависит от типа смолы. Это оксид углерода, метан, этан, этилен, пропилен, ацетон, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, бензол. Отвержденные эпоксидные олигомеры относят к коксующимся при горении.

Для снижения горючести эпоксидных олигомеров применяют следующие методы [59-64]:

- введение в структуру полимера атомов, способствующих снижению горючести. Недостатком этого метода является то, что изменение структуры полимера отражается на его свойствах, включая морфологию (ориентацию, силу межмолекулярного взаимодействия), механические характеристики, физические свойства (температуры плавления и стеклования, вязкость);
- введение добавок, замедляющих горение (антипиренов, наполнителей);

- использование огнезащитных покрытий.

На пожароопасные характеристики эпоксидных полимеров и материалов на их основе большое влияние оказывают химическая природа и концентрация отвердителей [65]. Так, эпоксидные полимеры, отвержденные ангидридами дикарбоновых кислот, менее горючи, чем аналогичные полимеры, отвержденные аминами [58]. Наличие в отвердителе ароматических ядер снижает горючесть и повышает термостойкость полимеров (потеря массы при 500°C равна 63 – 70 %) по сравнению с алифатическими отвердителями (Δm при 500°C = 80 – 90 %). При снижении содержания полиэтиленполиамины (ПЭПА) с 15 до 6 мас. ч. уменьшается выход СО (на 16 %) и коэффициент дымообразования в режиме пиролиза и горения, причем наблюдается симбатное изменение Dm_{max} с увеличением степени сшивки. Минимальные значения Dm_{max} в режимах пиролиза и горения реализуются при содержании 6 мас. ч. ПЭПА [30].

Галоидсодержащие эпоксидные олигомеры синтезируют при взаимодействии эпихлоргидрина с галогенсодержащими ди- и полифенолами, например декахлорбисфенолом или со смесью хлорированных и бромированных бисфенолов, тетрахлордиаминодифенилметаном, пентахлорфенилэтилендиамином или галогенбициклогептенилбисфенолами [30, 59, 66]. Они могут быть получены бромированием продукта конденсации анилина с эпихлоргидрином или эпоксидированием продукта взаимодействия эпихлоргидрина с галогенсодержащими эпоксидами. Наибольшее распространение получили бромсодержащие эпоксидные олигомеры марок УП-645 (N,N-диглицидил-2,4,6-триброманилин) и УП-631 (диглицидиловый эфир 3,3',5,5'-тетрабромдифенилолпропана), содержащие соответственно 50 и 48 % брома, эпоксидный олигомер алициклического строения марки УП-664 (диглицидиловый эфир 1,1-бис(оксиметил)-3,4-дибромциклогексан) и хлорсодержащие эпоксидные олигомеры марок оксилон-6 [67]. Эпоксидные олигомеры, которые отличаются двухстадийным эффектом самозатухания,

получают при взаимодействии эпихлоргидрина со смесью хлорированных и бромированных бисфенолов [59]. Двухстадийный эффект самозатухания связан с присутствием в эпоксидном олигомере атомов хлора, действие которых проявляется при низкой температуре, и атомов брома, действующих при более высокой температуре. В литературе описаны негорючие и самозатухающие композиции, имеющие в своем составе полиглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана [68, 69], эпокситетрабромдифенилсульфонофую смолу [70], диглицидиловый эфир тетраброманилина [71] и другие галогенсодержащие эпоксидные олигомеры. Для получения эпоксидных полимеров с пониженной горючестью концентрация брома должна превышать 13 – 15 % [72]. По данным работы [73] для получения эпоксидных полимеров с КИ = 27 % концентрация брома при модификации олигомера ЭД-20 смолами марок УП-631, УП-645 и УП-664 должна составлять 12,5 – 13, 19 – 20 и 29 – 30 % соответственно. Причем наблюдается линейная зависимость между КИ и концентрацией брома в полимере. При этом ароматические бромсодержащие эпоксидные олигомеры по эффективности превосходят смолы алициклического строения [50]. При создании огнезащитных композиционных материалов на основе галогенсодержащих эпоксидных олигомеров дополнительно вводят синергисты (Sb_2O_3 , ZnO , SnO_2), красный фосфор или эфиры ортофосфорной кислоты [72, 74].

Другой большой класс эпоксидных смол, используемых для получения огнестойких материалов – это эпоксиды, содержащие фосфор [75, 76]. Их синтезируют двумя методами: конденсацией эпихлоргидрина с фосфорорганическими соединениями, содержащими две или более гидроксильные группы, или эпоксидированием двойных связей ненасыщенных фосфорсодержащих соединений. Исходным сырьем для получения фосфорсодержащих эпоксисоединений служит чаще всего трифосфониларилхлорид [77]. Эпоксидные олигомеры, содержащие 9 – 12 % фосфора, получают эпоксидированием три(оксиметил)фосфиноксида,

алкилди(оксиметил)фосфиноксидов [78] или продуктов конденсации фенолов с оксиметильными производными фосфористого водорода [79] эпихлоргидрином. Температура разложения фосфорсодержащих эпоксидных полимеров превышает 210°C, а КИ отвержденных связующих равен 27,5 – 36,1 % в зависимости от условий отверждения. Однако при использовании фосфорсодержащих олигомеров удельная оптическая плотность дыма связующих в режиме горения возрастает в 1,5 раза [30]. В режиме пиролиза $D_m^{\max}$ не зависит от содержания фосфорсодержащих эпоксисоединений в связующем.

Как указывалось ранее, на пожароопасные характеристики эпоксидных полимеров во многом влияет химическая природа отвердителей. Введение в состав последних атомов галогенов или фосфора также позволяет получить трудногорючие композиции.

В качестве галогенсодержащих отвердителей предложено использовать 2,4,6-трибромметафенилендиамин и 2,4-диамино-2',4',6'-трибромдифениловый эфир, содержащие 69 и 52 % брома [66], смеси трибромметафенилендиамина с метафенилендиамином или 3,3-дихлор-4,4-диаминодифенилбензилиденем [67], аддуктов алифатических аминов с дибромкрезилглицидиловым эфиром [67], пентахлор- и пентабромфенола [30], бромированных бисфеноксисоединений и хлорэндикового ангидрида [30]. Полиэпоксиды, отвержденные хлорэндиковым ангидридом, обладают пониженной термо- и светостойкостью, так как при повышенных температурах они разлагаются с выделением хлористого водорода и фосгена. Легкость отщепления хлористого водорода обусловлена наличием в молекуле ангидрида двух активированных карбонильными группами α -водородных атомов, а фосгена – разрывом дихлорметиленового мостика. Более перспективны хлорсодержащие ангидриды, полученные конденсацией гексахлорциклопентадиена и 5,5-диалкокситетрахлорциклопентадиенов с ангидридами 4-циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот [77].

Фосфорсодержащие отвердители придают огнезащищенным полимерам высокую теплостойкость. К таким отвердителям относятся фосфорсодержащие глицидиловые соединения, фосфиновая кислота, аминокислоты, ди-, три- и оксифениловые эфиры метилфосфоновой и фосфорной кислот, моно-, ди- и триалкилфосфин, аминокислототрифосфазены, полиметаллофосфаты [30], 4,4-диаминотрифенилфосфат, 4,4'-диаминотрифенилтиофосфат, бис(4-аминофениленамидо)фенилфосфат [67]. Фосфорсодержащие отвердители, как правило, снижают термостойкость и повышают выход коксового остатка при горении. Так, например, при отверждении эпоксидного олигомера на основе тетраглицидилового эфира 4,4'-диаминодифенилметана ди(2-хлорэтоксид)-фосфинилметан-2,4 и 2,6-диаминобензолом по сравнению с м-фенилендиамином $T_{пр}$ на воздухе и температура максимальной скорости разложения полимера снижаются соответственно с 345,4 и 409,5°C до 235 и 295°C, а выход коксового остатка при 650°C и КИ возрастают с 5 и 30 % до 22 и 59,3 % [30]. Причем эффективность такого отвердителя во многом зависит от химического строения эпоксидного олигомера. КИ полимера на основе диглицидилового эфира бисфенола А и триглицидилового эфира три(оксиметил)метана повышается с 27,2 и 28,1 до 28 и 29,6 % соответственно [80].

Применение аминокислот- и аминокислототрифосфазенов в качестве отвердителей эпоксисоединений позволяет получить материалы с теплостойкостью по Вика 215°C и жаростойкостью по Шрамму 2. Циклофосфазены хорошо совмещаются с олигомерами при температуре 90 – 100°C с образованием прозрачной однородной массы. Оптимальная концентрация циклофосфазена 10 % [30, 81-85].

Для улучшения механических, термических и электрических свойств, а также для снижения стоимости эпоксидные полимеры модифицируют. Одним из методов модификации является совмещение их с другими соединениями, содержащими различные функциональные группы: мочевино-, меламина-, фенолоформальдегидными олигомерами,

олигоэфирами, полиамидами и кремнийорганическими соединениями. Большое практическое применение получили блоксополимеры эпоксидных и фенолоформальдегидных резольных олигомеров, а также полиэпоксиды, полученные при взаимодействии новолачных олигомеров с эпихлоргидрином. Эпоксидно-новолачные блоксополимеры, обладая высокими механическими показателями, малой усадкой, стойкостью к агрессивным средам, имеют низкую теплостойкость и повышенную горючесть. Для устранения этих недостатков в блоксополимеры вводят полифосфазены, полимеры на основе циклофосфазенов, аминокислоты, циклофосфазены. Галогенсодержащие фосфазены – гекса(хлор)бромфосфазены способствуют карбонизации эпоксидных полимеров при горении, снижают их термостойкость, температуру коксообразования и вспенивания. Дымообразующая способность таких полимеров в режиме горения уменьшается, а в режиме пиролиза – возрастает. При использовании аминокислот наблюдается обратная зависимость.

Наиболее распространенным, эффективным и экономичным методом получения огнезащитных полимерных материалов является использование антипиренов – веществ, снижающих горючесть [77, 86-88].

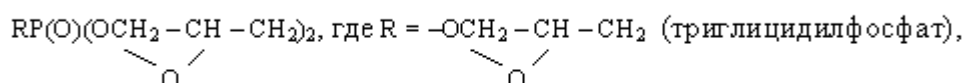
Для придания огнестойкости эпоксидным олигомерам используются следующие виды антипиренов: галоген-, фосфор-, бор- и азотсодержащие соединения; оксиды, соли и комплексные соединения различных металлов; органические соединения, в состав которых входит несколько гетероатомов. Антипирены могут вводиться в полимеры как в виде индивидуальных веществ, так и по несколько соединений одновременно. Эти добавки рекомендуются в следующих количествах, %: Br – 13 – 15; Cl – 26 – 30; P – 5 – 6; P + Br – 2 + + 5; P + Cl – 2 + 6; Sb₂O₃ + Cl – 10 + 6 [59, 89].

В качестве галогенсодержащих антипиренов при получении огнезащитных композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров используют хлорированные парафины, гексабромбензол,

декабромдифенилоксид, пентабромтолуол, октабромдифенилоксид, пентабромфеноксibenзол, 1-хлор-3-аллилоксипропанол-2, 1-хлор-2-аллилоксипропан, тетрабром(хлор)бисфенол А, пентабром- и трибромфенол, хлорэндиковый и тетрабромфталевый ангидрид, дибромбутендиол, дибромнеопентилгликоль [30] и др. Их применяют в сочетании с триоксидом сурьмы или органическими фосфатами (крезилдифенил-, трет-бутилфенил-дифенил-, трибутил-, трис(β-хлорэтил)-, триизопропилфенилфосфат) [67].

Однако, несмотря на удовлетворительное пламягасящее действие, галогенированные антипирены подвергаются активной критике со стороны Европейского Союза [90, 91], так как при пожарах они выделяют коррозионные газы, отравляющие окружающую среду.

Более перспективными являются фосфорсодержащие замедлители горения. Применяют различные фосфор-, фосфоргалоген- и фосфорборорганические соединения. В последнее время в литературе было описано применение таких веществ, как глицидиловые эфиры кислот фосфора общей формулы



– OCH_3 (диглицидилметилфосфат), – CH_3 (диглицидилметилфосфонат) [92]; резорцинолбис(дифенилфосфат) [93]; оксид трифенилфосфина [94]; 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид [95]; фосфорборсодержащий ненасыщенный олигомер, полученный взаимодействием бората метилфосфита с глицидилметакрилатом [96] и другие соединения. Высокой эффективностью обладают изопропилтри(диоктилпирофосфат)-титанат, хлорированный полифосфат, эфиры фосфоновой кислоты [67]. Фосфонаты с успехом используют как дымоподавители для эпоксидных смол [29]. Для снижения горючести эпоксидных полимеров могут быть использованы неорганические соединения фосфора: монофосфат аммония (амофос) [97] и полифосфат аммония [98].

Из других традиционных замедлителей горения для снижения горючести эпоксидных олигомеров применяют борсодержащие соединения: оксид бора, борную кислоту, бораты натрия и кальция, органические эфиры борной кислоты [29].

Представляют интерес азотсодержащие вещества, способствующие образованию при горении теплоизолирующего слоя: дициандиамид, мочевины, меламин [99]. Эффективными модификаторами-антипиренами при получении «самозатухающих» и морозостойких эпоксиполимерных композиций являются N-(о-аминофенил)имид- и карбоксибензимидазол транс-4,5-дибромциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты [35].

Применение фосфор- и галогенсодержащих антипиренов приводит, как правило, к ухудшению технологических и физико-технических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров. В этом отношении более перспективно использование в качестве антипиренов неорганических соединений металлов переменной валентности, например, соединений ванадия различных классов, ацетатов металлов переменной валентности [100-102] или молекулярных комплексов солей металлов с 3(5)-метилпиразолом [103]. Введение 0,1 – 3 % (по массе) таких соединений повышает КИ эпоксидных композиций на 6 – 9 единиц при сохранении физико-механических показателей на прежнем уровне. С ростом их концентрации КИ монотонно возрастает и стремится к 30 – 33 %. Так, например, при введении 0,1 % ацетата трехвалентного хрома КИ эпоксидного полимера ЭД-20, отвержденного ароматическими аминами, возрастает с 26,1 до 33,3 % [67]. Высокой эффективностью пламегасящего действия обладают комплексносвязанные соли кобальта и марганца, меньшей – никеля [103]. В присутствии указанных соединений снижается скорость газификации эпоксидных полимеров за счет интенсификации коксообразования. Соединения ванадия (V_2O_4 , VCl_3 , ванадиевая бронза, ванадат кобальта) повышают термостойкость полимеров ($T_{пр}$ возрастает с 170 до 240°C), снижают интенсивность экзоэффектов окисления, ускоряют

реакции дегидрирования и дегидратации, что способствует коксообразованию и уменьшению выхода горючих продуктов пиролиза. При этом возрастает плотность образующегося кокса [67].

Следует отметить, что в связи с проявлением у ряда наполнителей пламегасящих свойств возникают затруднения в классификации таких веществ. Некоторые исследователи относят их к антипиренам. Пожарная опасность полимерных материалов закономерно снижается с ростом степени наполнения. Так, например, с увеличением содержания наполнителей до 60% (по массе) КИ эпоксидных полимер-растворов возрастает с 19,3 до 23,6–30%, а температура самовоспламенения – с 470 до 490 – 530°C. Более высокая эффективность гидроксидов алюминия и магния проявляется при их содержании более 45 % (по массе) [67]. Коэффициент дымообразования в режимах пламенного горения и пиролиза линейно уменьшается соответственно с 1170 – 1350 до 350 – 550 и с 640 – 770 до 130 – 230 Нп·м²/кг при увеличении содержания минеральных наполнителей с 16,1 до 60,6% (по массе) [67]. Это свидетельствует об аддитивном влиянии связующего и наполнителя на дымообразующую способность композиционного материала и позволяет рассчитывать $D_m^{\max}$ полимеррастворов по данным о дымовыделении составляющих их компонентов. Причем полимеррастворы, наполненные $Mg(OH)_2$ имеют минимальное значение $D_m^{\max}$.

Огнезащитные покрытия, наносимые на полимерные материалы, имеют ограниченное применение. Эти покрытия используют для снижения горючести изделий из пенопластов, стеклопластиков и дерева. Особый интерес представляют вспучивающиеся покрытия. Исследованы свойства покрытий, состоящих из высоковязкого жидкого эпоксидного олигомера, разбавленной рядом фосфорсодержащих соединений в смеси с соответствующим аминным катализатором. Наиболее перспективной оказалась смола, модифицированная трифенилфосфитом [59].

1.5. Современные методы оценки горючести и дымообразующей способности полимерных строительных материалов

В настоящее время нет единого определенного метода оценки горючести и дымообразующей способности строительных полимерных материалов. Хотя в каждой стране разработаны свои стандарты по определению пожарной опасности материалов, однако и между ними есть некоторые сходства. Все эти методы можно свести к определению основных, наиболее часто применяемых показателей: горючести, воспламеняемости, скорости тепловыделения, сопротивления воздействию пламени, скорости распространения фронта пламени по поверхности материала, дымообразования, токсичности продуктов горения.

На первом этапе испытаний на пожарную опасность делают разделение материалов на горючие и негорючие. Негорючие материалы дальнейшим испытаниям не подвергаются, а для горючих материалов определяют: температуру вспышки и воспламенения, скорость распространения пламени по поверхности материала, дымообразующую способность и токсичность продуктов горения.

В США действует стандарт NFPA 255-72 [104], в котором классификационным критерием является скорость распространения пламени по поверхности материала.

Дымообразование при горении материалов определяется в американском стандарте ASTM D2843 [105]. В качестве показателя дымообразующей способности в нем используется максимальная удельная оптическая плотность D , вычисляемая по уравнению:

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

где A – максимальная плотность дыма, определяемая по кривой зависимости светопоглощения в камере от времени; испытания по этому методу проводят

в дымовой камере ХР-2; образцы для испытаний имеют размеры 25×25×6 мм; их поджигают пламенем пропановой горелки.

Наряду с D в США применяется показатель дымообразования D_s – удельная оптическая плотность, которую определяют в дымовой камере NBS. Эта камера в отличие от ХР-2 имеет излучающую тепловую энергию панель, что позволяет проводить испытания в режиме как пламенного горения, так и тления. Образцы имеют размеры 75×75 мм и в зависимости от условий проведения испытаний поджигаются либо тепловым излучением, либо горелками. Величину D_s рассчитывают по уравнению:

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

где V – объем камеры; L – длина светового луча; S – площадь поверхности образца; T – минимальное пропускание света при испытании, %.

В Великобритании разработана унифицированная система оценки пожарной опасности строительных материалов, объединенная государственными стандартами BS 476 [94]. Первоначально все материалы оцениваются на горючесть (BS 476, Part 4) и подразделяются на горючие и негорючие, последние в дальнейшем испытаниям не подвергаются.

Для горючих материалов определяются следующие характеристики: воспламеняемость, тепловыделение, скорость распространения пламени по поверхности материала, дымообразование, токсичность продуктов горения. Классификационным показателем оценки пожарной опасности для облицовочных материалов является скорость распространения пламени, определяемая в соответствии со стандартом (BS 476, Part 4) [106].

Во Франции для оценки пожарной опасности строительных материалов предусмотрена государственная система стандартов NFP 92-501-507 [107]. В зависимости от толщины материала (термически толстые или термически тонкие) установлены различные виды испытаний. Для плавящихся материалов и разрушающихся в процессе огневых испытаний предусмотрен отдельный метод и своя классификация (NFP 92-507).

Стандартные методы испытаний на пожарную опасность учитывают область применения материалов. Так метод (NFP 92-505) предназначен для испытания материалов, используемых для облицовки потолков, а стандарт (NFP 92-506) применяется для материалов, служащих в качестве покрытий полов.

В системе оценки пожарной опасности, принятой во Франции, предусмотрено повторное испытание материалов, находившихся в условиях эксплуатации, т.е. после естественного старения.

Во Франции основным фактором при оценке пожароопасности строительных материалов, предназначенных для жилых зданий, является определение воспламеняемости, для общественных зданий – скорость распространения пламени по поверхности материала.

Для Германии основным документом, определяющим пожарную опасность строительных материалов и элементов конструкций, является государственный стандарт DIN 4102-70 [108]. Применяемые методы испытаний предназначены для оценки характеристик пожароопасности материалов и элементов конструкций. В основу классификации положено разделение материалов на негорючие и горючие. Горючие материалы классифицируются по воспламеняемости.

Кроме указанных характеристик пожарной опасности строительных материалов, в Германии предусмотрена оценка их на дымообразование и токсичность продуктов горения.

Приведенный анализ систем оценки пожарной опасности строительных материалов в промышленно развитых странах показал, что в основном уже намечены основные тенденции по определению определенных параметров опасности материалов и в частности на основе полимерных материалов.

В настоящее время в Украине основным документом, регламентирующим номенклатуру показателей пожарной опасности веществ и материалов является ДБН В.1.1 – 7 – 2002 «Пожарная опасность объектов

строительства» [109]. Показатели пожарной опасности технологических материалов и веществ (жидкостей, растворов, порошков, гранул и т.д.), которые применяются в строительстве, определяются согласно ГОСТ 12.1.044 – 89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [58]. Все строительные материалы классифицируются по 5 показателям пожарной опасности: горючесть ДСТУ Б.В.2.7-19-95 (ГОСТ 30244-94) [110]; воспламеняемость ДСТУ Б.В.1.1-2-97 (ГОСТ 30402) [111]; распространение пламени по поверхности ДСТУ Б.В.2.7-70-98, (ГОСТ 30444-97) [112]; дымообразующая способность ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.18 [58]; токсичность продуктов горения ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.20.

В Украине в качестве показателя дымообразования принят коэффициент дымообразования, определяемый по методике, соответствующей ГОСТ 12.1.044 – 89 [58], на установке с выносной камерой сжигания образца. Для испытаний готовят образцы исследуемого материала размером 40×40 мм и фактической толщиной, но не более 10 мм (для образцов пенопластов допускается толщина до 15 мм). Испытания образцов проводят в двух режимах: в режиме тления и в режиме горения с использованием газовой горелки. Коэффициент дымообразования D_m в м²/кг вычисляют по формуле:

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

где V – вместимость камеры измерения, м³; L – длина пути луча света в задымленной среде, м; m – масса образца, кг; T_0 , T_{min} – соответственно значения светопропускания до задымления и при максимальном задымлении, %.

Для каждого режима испытаний определяют коэффициент дымообразования как среднее арифметическое по результатам пяти испытаний. За коэффициент дымообразования исследуемого материала

принимают большее значение коэффициента дымообразования, вычисленное для двух режимов испытания.

В соответствии с ГОСТ 12.1.044 – 89 по величине коэффициента дымообразования материалы классифицируются следующим образом:

- с малой дымообразующей способностью – коэффициент дымообразования до $50 \text{ м}^2/\text{кг}$ включительно;
- с умеренной дымообразующей способностью – коэффициент дымообразования свыше 50 до $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ включительно;
- с высокой дымообразующей способностью – коэффициент дымообразования свыше $500 \text{ м}^2/\text{кг}$.

1.6. Цель и задачи исследования

На основании анализа научно-технической и патентной литературы было установлено, что для снижения пожарной опасности древесины наиболее эффективно использовать полимерные материалы на основе эпоксидных связующих. Это связано с тем, что эпоксидные материалы имеют целый ряд ценных свойств: малую вязкость, могут отверждаться при комнатной и повышенной температурах без выделения побочных продуктов. В отвержденном состоянии эпоксиполимеры характеризуются высокой адгезионной прочностью к различным материалам, достаточной теплостойкостью и механической прочностью. Однако, недостатком эпоксиполимеров пониженной горючести является их большая дымообразующая способность. Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что для уменьшения пожарной опасности эпоксиполимеров наиболее эффективны галоген-, фосфор-, бор-, и азотсодержащие соединения; оксиды, соли и комплексные соединения различных металлов; органические соединения в состав которых входит несколько гетероатомов. Применение их позволяет снизить не только горючесть, но и дымообразующую способность. Однако такие системы

практически не изучены, данные о влиянии наполнителей на горючесть, процессы термоокислительной деструкции и дымообразования носят отрывочный характер.

Эпоксидные огнезащитные покрытия в условиях эксплуатации подвержены одновременному действию механических, электрических и тепловых нагрузок. Поэтому необходимо создание материалов, которые будут характеризоваться не только пониженными горючестью и дымообразующей способностью, но и улучшенными эксплуатационными свойствами.

Для определения эффективности действия дымоподавляющих добавок целесообразно проведение ряда испытаний по определению пожарной опасности огнезащитных покрытий с различным количественным и качественным их содержанием.

Целью диссертационной работы является разработка эпоксидных композиций пониженной горючести и дымообразующей способности для повышения эффективности противопожарной защиты древесины.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование влияния дымоподавляющих добавок на процессы термической и термоокислительной деструкции эпоксиполимеров пониженной горючести;
- исследование влияния минеральных наполнителей, антипиренов и дымоподавляющих добавок на горючесть и дымообразующую способность эпоксиполимеров;
- определение рационального состава наполнителей и дымоподавляющих добавок в эпоксиполимерах с пониженными горючестью дымообразованием;
- исследования изменения технологических и эксплуатационных свойств, структуры эпоксиполимеров от природы и содержания наполнителей и добавок;

- определение пожарной опасности эпоксиполимеров рационального состава;
- снижение пожарной опасности строительных конструкций с помощью эпоксидных композиций пониженной горючести и дымообразующей способности.

1.7. Выводы.

1. В результате анализа применяемых в современном строительстве средств огнезащиты древесины установлено, что наиболее эффективно с точки зрения технологических и эксплуатационных свойств использование огнезащитных покрытий на основе эпоксидных связующих.
2. Представлено теоретическое обобщение механизмов дымообразования при горении эпоксиполимеров и новое решение научной практической задачи снижения пожарной опасности древесины благодаря использованию эпоксидных композиций пониженной пожароопасности.

РАЗДЕЛ 2

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Теоретические предпосылки выбора добавок для снижения дымообразующей способности

Горение и тление полимерных строительных материалов сопровождается, как правило, выделением дыма, что значительно увеличивает опасность при пожарах. «Видимый дым», выделяющийся при горении полимеров, состоит из жидких частей летучей части пиролизата и твердых веществ (сажа, чешуйки или сферы углерода, зола, возогнанные или мелкодиспергированные ингредиенты, оксиды, выделяемые в случае горения элементоорганических субстратов) [27].

Плотный черный дым, часто наблюдаемый при горении полимеров, состоит в основном из микрокапель смолистых веществ и частиц углерода размером 0,1 – 10 мкм. Углеродные частицы имеют обычно форму микросфер или их агрегатов. Микросферы, возникающие в пламени, обычно имеют размеры от 10 до 80 нм. Самые крупные микросферы образуются в результате термического разложения углеводородов при сравнительно низких температурах. Число частиц в агрегатах колеблется от нескольких единиц до нескольких тысяч. Образование углеродных частиц протекает в три этапа [29]:

- реакции в газовой фазе, приводящие к появлению «предшественников» – соединений, способных служить зародышами углеродных частиц;
- конденсация углеродных зародышей и их карбонизация;
- рост углеродных частиц в результате отложения продуктов пиролиза на поверхности частиц либо вследствие спекания этих частиц.

Вслед за этими тремя этапами может происходить выгорание частиц углерода в пламени. Выгорание, конечно, определяется условиями,

создающимися в пламени: концентрацией окислителя, распределением температур, присутствием катализаторов выгорания. В некоторых случаях первоначально образовавшиеся в большом количестве частицы углерода полностью окисляются до диоксида углерода в горячих зонах пламени.

Количество дыма при горении полимерных материалов зависит от многих факторов. Основным является структура полимера, определяющая характер и механизм термического разложения при горении и пути превращения продуктов термической и термоокислительной деструкции. Результаты исследования дымообразования при горении полимеров различного строения [29] позволяют сделать следующие выводы:

- полимеры с алифатическим строением цепи легко горят, но выделение дыма при этом незначительно;
- галогенсодержащие полимеры, как правило, являются трудносгораемыми, однако при горении образуется большое количество дыма;
- полимеры, содержащие ароматические группы в качестве заместителей, например, полистирол, легко сгорают с выделением значительного количества дыма;
- полимеры с ароматическими группами в основной цепи (полисульфоны, поликарбонаты, фенолформальдегидные полимеры и др.) менее горючие и выделяют при горении меньше дыма, чем полимеры с ароматическими группами в основных цепях.

Основным фактором, определяющим дымообразование в одинаковых внешних условиях (подвод окислителя в пламя), является характер (состав) образующегося пиролизата. Универсальных дымоподавляющих добавок нет. Для разных полимеров эффективны определенные группы веществ [113]. Большое распространение в строительстве находят композиции на основе эпоксидных олигомеров.

Наиболее распространенным методом снижения дымообразующей способности эпоксидных полимерных материалов является введение в их

состав добавок, интенсифицирующих коксообразование. К добавкам этого типа относятся фосфор-, бор-, и азотсодержащие соединения; оксиды, соли и комплексные соединения металлов; их смеси.

Механизм интенсификации коксообразования в присутствии фосфорсодержащих добавок заключается в их способности образовывать в процессе термоокислительной деструкции кислоты фосфора. Последние служат своего рода катализаторами отщепления заместителей в макромолекулярной цепи, циклизации, что благоприятствует образованию углеродного каркаса. Теплоизолирующий слой на поверхности полимера может быть образован также из продуктов термического превращения самих фосфорсодержащих добавок.

Фосфорсодержащие вещества, как правило, вводятся в состав композиционных материалов на основе эпоксидных смол в достаточно больших количествах, что приводит к ухудшению технологических и физико-механических свойств таких материалов. В этом отношении более перспективно использование в качестве коксообразующих добавок значительно меньших количеств неорганических соединений металлов переменной валентности, например, оксидов и ацетатов таких металлов [114], молекулярных комплексов солей металлов [115], соединений ванадия различных классов [116]. Соединения ванадия (V_2O_5 , VCl_3 , ванадиевая бронза, ванадат кобальта) повышают термостойкость полимеров ($T_{нр}$ возрастает с 170 до 240°C), снижают интенсивность экзоэффектов окисления, ускоряют реакции дегидрирования и дегидратации, что способствует коксообразованию и уменьшению выхода горючих продуктов пиролиза, при этом возрастает плотность образующегося кокса.

Дымоподавляющая эффективность стимуляторов коксообразования может быть повышена при их совместном использовании со вспенивающими агентами – веществами, распадающимися при повышенных температурах с выделением газовых продуктов [117]. Это приводит к увеличению объема карбонизированного слоя на поверхности горящего полимера. Кроме того,

распад вспенивающих агентов способствует уменьшению концентрации предшественников углеродных частиц в газовой фазе.

Наилучшими методами снижения дымообразующей способности эпоксидных полимерных материалов являются методы, направленные на увеличение выхода коксоподобного остатка, что достигается применением стимуляторов коксообразования или их смесей со вспенивающими агентами, а также регуляторами структуры полимерной матрицы и пенококса.

Наиболее перспективными стимуляторами коксообразования являются оксиды и соли металлов переходной валентности, а также комплексные металлсодержащие соединения.

2.2. Материалы исследования

Эпоксидные полимерные материалы находят широкое применение в различных отраслях промышленности и строительства благодаря уникальному сочетанию технологических, адгезионно-прочностных, электроизоляционных и других свойств. Однако, эпоксиполимеры, вместе с полезными качествами, имеют и ряд существенных недостатков. Они, как и большинство полимерных материалов, характеризуются недостаточной пожарной безопасностью и термостойкостью. Одним из путей повышения пожаробезопасности является использование антипиренов и дисперсных минеральных наполнителей. Однако при этом, как правило, ухудшаются технологические и эксплуатационные свойства эпоксиполимеров. Для их регулирования используют различные модифицирующие добавки.

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (ДСТУ-2093-92), отвержденные отвердителем аминного типа моноцианэтилдиэтилентриамином марки УП-0633М (ТУ 6-05-1863-78). Данный отвердитель, имея низкую вязкость выступает в олигомерных композициях в роли активного разбавителя. УП-0633М представляет собой прозрачную светло-желтую жидкость,

динамическая вязкость которой при 25°C составляет 0,116 Па·с, плотность при 25°C – 1100 кг/м³, массовая доля титруемого азота в нем 19%.

Структурные формулы используемого в работе олигомера и отвердителя представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Структурные формулы используемых олигомера и отвердителя

Марка олигомера, ДСТУ, ТУ	Формула
ЭД-20 ДСТУ-2093-92	
УП-0633М ТУ 6-05-1863-78	

Для модификации свойств эпоксидного олигомера использовали реакционноспособный олигоэфир: глицидиловый эфир полиоксипропилентриола марки Лапроксид 503 (ГЕПТ-2, ТУ 6-05-221-740-86). ГЕПТ-2 представляет собой олигомер окиси пропилена с концевыми эпоксидными группами, получаемый хлоргидридным методом.

Основные характеристики используемых олигомеров приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Основные характеристики используемых олигомеров

Характеристики	Марка олигомера	
	ЭД-20	ГЕПТ-2
Внешний вид	Вязкая прозрачная жидкость светло-желтого цвета	Однородная прозрачная жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета
Средняя молекулярная масса, г/моль	390-430	600-700
Содержание эпоксидных групп, %	21,8	13-16
Плотность при 298 К, кг/м ³	-	1095
Динамическая вязкость при 298 К, Па·с	22,963	0,23
Летучих веществ не более, %	0,4	-
Гидроксильных групп не более, %	1,7	1,2

Для придания эпоксиполимерам грибоустойчивости (биоцидных свойств) использовали водный раствор полигексаметиленгуанидин фосфата (ПГМГ-Ф) марки Гембар-2, ТУ У 24.2-21643506.002-2001, основные характеристики которого приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Основные характеристики Гембар-2

Характеристики	Гембар-2
Внешний вид	опалесцирующая жидкость
Плотность при 298К, кг/м ³	1,05±0,05
Массовая доля полигексаметиленгуанидина, %	1,0±0,12
Сухой остаток, %	1,0±0,12
Величина pH	7,0±2,0

Структурные формулы модифицирующих добавок приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Структурные формулы модифицирующих добавок

Марка модификатора	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 \\ \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 \\ \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 \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $
Гембар-2	$ \text{H}-\left[\text{NH}-\underset{\text{NH}^+-\text{X}^-}{\text{C}}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\right]_n\text{NH}_2 $ где X- – анион соляной кислоты Cl- (для ПГМГ-ГХ) или фосфорной кислоты HPO_4^- (для ПГМГ-Ф)

Для регулирования горючести и эксплуатационных свойств эпоксиполимеров использовали антипирены и дисперсные минеральные наполнители, отличающиеся природой оксидов, их количественным соотношением и формой частиц. Это – воздушно-сухой природный минерал из отходов глинозёмного производства – железоалюминиевый оксид (ОЖАН), и активированная при температуре обработки 1003-1053 К базальтовая чешуя (АБЧ), моноаммонийфосфат – аммофос (МАФ) с размером частиц 50 – 63 мкм.

Минеральный состав наполнителей приведён в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Минеральный состав наполнителей

Наполнитель	Минеральный состав, %
аммофос	Основной компонент – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и небольшие количества $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MgNH_4PO_4 , CaHPO_4
АБЧ	SiO_2 - 30,2; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 16,1; TiO_2 - 1,6; Al_2O_3 - 14,0; CaO- 9,6; MgO- 4,1.
ОЖАН	SiO_2 – 3,2; Al_2O_3 – 10,5; Fe_2O_3 – 74,0; TiO_2 – 3,6; CuO – 2,6; Na_2O – 0,03

Для исследований использовались различные металлы, соли металлов и металлоорганические соединения: тетрафенилолово, трифенилхлоридсвинца, кальцит, оксид ванадия (V), оксид меди (II), оксид цинка (II), марганец и бентонит. Среди использованных добавок наиболее эффективными дымоподавителями являются оксид ванадия (V) и оксид меди(II).

Основные характеристики используемых в исследованиях добавок приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6

Основные характеристики используемых дымоподавляющих добавок

Добавка	Основные характеристики добавок				
	Молярный вес, г/моль	Цвет	Плотность, г/см ³	T _{ПЛАВЛ} , °C	T _{КИП} , °C
V ₂ O ₅	181,88	Красно-желтый	3,357	670	>700 Разлагается
CaCO ₃	100,09	Белый	2,711	1339* Разлагается	-
Mn	54,94	Серо-розовый	7,2	1244	2120
CuO	79,54	Черный	6,4	1026 Разлагается	-
ZnO	81,37	Белый	5,606	При 1800°C возгоняется	-
(C ₆ H ₅) ₄ Sn	427,11	Белый	1,490	225,7	420
(C ₆ H ₅) ₃ PbCl	473,7	Белый	-	205	-
Бентонит SiO ₂ –72,5; TiO ₂ –0,27; Al ₂ O ₃ –14,45; Fe ₂ O ₃ –1,23; CuO–1,5; MgO–2,8; K ₂ O–0,29; Na ₂ O–1,55	-	Желтый	0,85	-	-

Примечание: * – при давлении в 102,5 атм.

При разработке полимерных композиционных материалов, используемых для противопожарной защиты, в последнее время одним из основных критериев оценки является их дымообразующая способность. Для оценки пожароопасных свойств полученных эпоксидных полимеров с применением модифицирующих добавок и различного типа наполнителей, с целью снижения их дымообразующей способности, были использованы методы кислородного индекса, стойкости к действию раскаленного стержня (жаростойкость), метод определения коэффициента дымообразующей способности.

2.3. Методы исследования

На основании анализа технической литературы при разработке полимеров со специальным комплексом свойств необходимо проведение исследований по оценке их горючести и дымообразующей способности, а также изучение структуры, технологических и эксплуатационных свойств. Условно применяемые методы можно разделить на следующие группы:

- методы оценки пожарной опасности эпоксиполимеров;
- методы оценки технологических свойств эпоксисинтетических композиций;
- методы исследований термомеханических и эксплуатационных свойств эпоксиполимеров;
- методы математической обработки результатов исследований.

2.3.1. Методы оценки горючести и пожарной опасности эпоксиполимеров

При разработке полимеров пониженной горючести и дымообразующей способности весьма существенным моментом является выбор надежного метода оценки их пожароопасных свойств.

Нами использованы методы определения кислородного индекса, жаростойкости по Шрамму и Цебровскому (стойкость к действию накала), термического и газохроматографического анализов [25, 58, 118–123], а также определялось дымообразование продуктов горения (пиролиза) на созданной в ходе исследований установке.

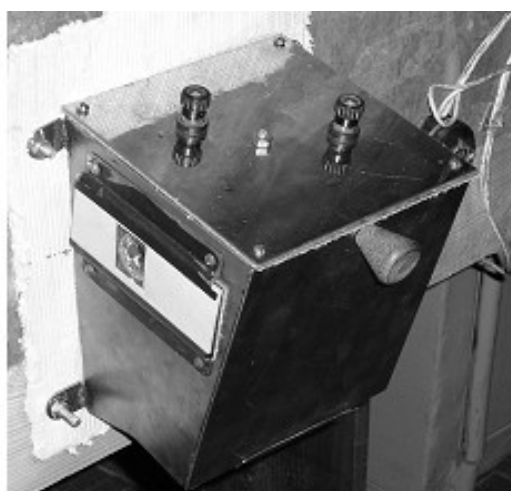
Термический анализ проводили на дериватографе Ф. Паулик, Д. Паулик и Л. Эрдей [124], позволяющем регистрировать следующие характеристики: изменение массы (ТГ-кривые), скорость изменения массы (ДТГ) и скорость нагрева (Т). Дериватограммы снимались в интервале температур 303 – 873 К при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха и азота. Чувствительность: ДТГ – 1/10; ТГ – 7 мг.

Стойкость к действию накала определяли на образцах размером 120x10x4 мм, которые подвергали пиролизу на воздухе при контакте с раскаленным (до 1223 К) селитовым стержнем в течение трех минут на установке GA 600 R8 и определяли среднюю скорость потери массы.

Дымообразующую способность определяли на экспериментальной установке (рис. 2.1), изготовленной по методике ГОСТ 12.1.044 – 89 п.4.18 [58,125].



а).



б).

Рис. 2.1. Внешний вид установки для определения дымообразующей способности материалов (а) и камеры сгорания (б).

Установка состоит из дымовой камеры (камеры измерения) (рис. 2.1

а) кубической формы размерами $800 \times 800 \times 800$ мм, изготовленной из многослойной фанеры и облицованной изнутри оцинкованными железными листами. На верхней стенке и в днище камеры имеются отверстия для клапанов продувки. На боковой стенке камеры над верхним отверстием, соединяющим дымовую камеру и камеру сгорания, с внутренней стороны закреплена направляющая пластина. На этой же стенке с наружной стороны закреплен турбинный вытяжной вентилятор. На передней стенке дымовой камеры помещены двери с прорезиненными уплотнениями по периметру.

К измерительной камеры присоединена камера сгорания (рис. 2.1 б) объемом 3×10^{-3} м³, изготовленная из нержавеющей стали. Между дымовой камерой и камерой сгорания имеются два отверстия размерами 160×30 мм. Сбоку камеры сгорания расположено смотровое окошко из кварцевого стекла для наблюдения за характером горения образца при проведении испытаний. Внутренняя поверхность камеры сгорания покрыта асбестовыми пластинами толщиной 18 мм и алюминиевой фольгой. В камере сгорания закреплены держатель образца и закрытая электронагревательная панель, которая создает излучение теплового потока определенной плотности. Над держателем образца размещена газовая горелка для зажигания образца.

Для измерения оптической плотности дыма использовали упрощенную фотометрическую систему, состоящей из формирующего световой поток с постоянной интенсивностью светодиода, фотодиода и устройства цифровой индикации. Созданная установка определяет относительную величину коэффициента дымообразующей способности материала. Полученные таким образом величины можно сравнить между собой и выбрать наиболее подходящие составы композиции.

Одним из методов, дающих возможность исследовать образование летучих продуктов огнезащищенной древесины, является газохроматографический анализ. Наибольшее содержание летучих компонентов определяется в газообразных продуктах пиролиза

(термического разложения без доступа воздуха). Исследования проводились за описанной в [123] методикой. Для получения газообразных продуктов термической деструкции использовали специальное оборудование на базе трубчатой электрической печи с терморегулятором, которая обеспечивает температуру до 800°C с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

Анализ проб проводили на газовом хроматографе 6890 N фирмы Agilent.

Условия анализа:

- детектор - катарометр. Температура детектора 250°C;
- газ-носитель - гелий, расход 60 мл/мин;
- колонка - PLOT HP-MOLSIV, длиной 15 м. Программируемая температура колонки 50°C/мин от 50°C до 200°C;
- величина дозы 0,25 мл.

Расчет концентраций компонентов проводили методом нормирования площадей пиков. Образцы газов вводили непосредственно в дозатор хроматографа вытеснением из герметичных бутылок солевым раствором.

Кроме того, пожарную опасность эпоксиполимеров оценивали и по стандартным методикам [58, 126 – 132], которые приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Методы оценки показателей пожарной опасности эпоксиполимеров

№ п/п	Виды испытаний	ГОСТ (ДСТУ)
1	2	3
1	Кислородный индекс	ГОСТ 12.1.044, п. 4.14
2	Коэффициент дымообразования	ГОСТ 12.1.044, п. 4.18
3	Группа горючих и трудногорючих твердых материалов	ГОСТ 12.1.044, п. 4.3
4	Показатель токсичности продуктов горения полимерных материалов	ГОСТ 12.1.044, п. 4.20

Продолжение табл. 2.7

1	2	3
5	Теплота сгорания твердых веществ и материалов	ГОСТ 21261
6	Группа огнезащитной эффективности	ГОСТ 16363 – 98
7	Стойкость пластмасс к действию раскаленного стержня (жаростойкость)	ГОСТ 10456 – 80
8	Температура самовоспламенения	ГОСТ 12.1.044, п. 9
9	Температура воспламенения	ГОСТ 12.1.044, п. 4.7
10	Испытание раскаленной проволокой	ГОСТ 27483 – 87
11	Испытание игольчатым пламенем	ГОСТ 27484 – 87
12	Испытание горелкой Бунзена	ГОСТ 28157 – 89
13	Испытание на трекингостойкость	ГОСТ 27473 – 87

2.3.2. Методы исследования структуры и эксплуатационных свойств эпоксиполимеров

Изменение структуры модифицированных эпоксиполимеров изучали методом термомеханического анализа.

Исследования проводили на консистометре Хепплера при одноосном сжатии под нагрузкой 50Н. Скорость нагрева – 1,5-2°С/мин. Испытания осуществляли на цилиндрических образцах диаметром и высотой 10 мм. Измеряли деформацию, развивающуюся при нагревании образца.

По данным термомеханических исследований определяли температуру стеклования (T_c), равновесный модуль высокоэластичности (E_∞) и молекулярную массу фрагмента цепи между узлами сетки (M_c) следующим образом [133 – 135]: снимали термомеханические кривые в интервале температур, обеспечивающем выявление плато высокоэластической деформации, и определяли температуру выхода образца

в высокоэластическое состояние. При температуре на 20°C выше температуры выхода в высокоэластическое состояние образец термостатировали 20-30 минут и затем нагружали нагрузкой 30-60Н.

Снимали соответствующие приложенным нагрузкам величины высокоэластической деформации, на основании полученных данных строили зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$, где σ – напряжение, ε – относительная деформация.

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

где P – нагрузка, Н;

F – площадь образца, м²;

σ – напряжение, МПа.

Модуль высокоэластичности рассчитывали по формуле:

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

где E_{∞} – равновесный модуль высокоэластичности, МПа;

σ – напряжение, МПа;

ε_{∞} – величина относительной деформации в высокоэластическом состоянии, %.

Величину M_c рассчитывали по уравнению Уолла [134]:

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

где M_c – молекулярная масса фрагмента цепи между узлами сетки, кг/моль;

E_{∞} – равновесный модуль высокоэластичности, МПа;

ρ – плотность полимера, кг/м³;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

$T_{вз}$ – температура выхода в высокоэластическое состояние, К;

ν – структурный коэффициент, зависящий от природы и топологии сетки.

Одной из важнейших характеристик, определяющих возможность применения эпоксидных композиций в качестве защитных покрытий,

является сила адгезионного взаимодействия или адгезионная прочность на границе раздела полимер-подложка.

Определение адгезионной прочности эпоксиполимеров к стали 3 осуществляли методом нормального отрыва [136].

Физико-механические свойства эпоксиполимеров определяли по стандартным методикам [136 – 143], приведенным в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Методики определения свойств эпоксиполимеров

Наименование показателя	ГОСТ
Разрушающее напряжение: • при сжатии • при изгибе по Динстату • при равномерном отрыве	4651 – 82 17036 – 71 14760 – 69
Ударная вязкость по Динстату	4647 – 80
Прочность при ударе	4765 – 73
Эластичность при изгибе	6806 – 73 (СТ СЭВ 2546 – 80)
Определение адгезии методом решетчатых надрезов	15140 – 78 (СТ СЭВ 2545 – 80)
Твердость по маятниковому прибору	5233 – 89 (СТ СЭВ 6229 – 88)

2.3.3. Методы математической обработки результатов исследований

Для определения закономерностей изменений свойств эпоксиполимеров от состава и соотношения компонентов, а также для оптимизации исследуемых эпоксисинтетических композиций использовали полный факторный эксперимент (ПФЭ). Оптимальный состав

эпоксисаминной композиции оценивался значением какого-либо свойства, которое было выбрано в качестве выходной переменной (отклика) [144–146].

Задача исследования состоит в определении и анализе y как функции от следующих факторов:

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

где y — значение свойства эпоксиполимера;

C_A, C_B — содержание компонентов в композиции.

Уравнения регрессии, описывающие свойства эпоксидных композиций в зависимости от компонентного состава, были получены с помощью программы "PLAN", разработанной на кафедре информатики ХГТУСА, в виде:

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

где x_i, x_j — независимые переменные (факторы); b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} — коэффициенты регрессии.

Конструирование ортогонального плана второго порядка заключается в прибавлении экспериментальных точек к ядру полного факторного эксперимента (ПФЭ), и именно, к наращиванию точек, расположенных в центре плана (на нулевом уровне факторов) и на некотором расстоянии от центра (в так называемых «звездных точках»). В случае двух факторного эксперимента ($K=2$) при варьировании фактора на двух уровнях общее число опытов:

$n = 2^K + 2K + 1 = 9$, так как 2^K — число точек ядра ПФЭ, 2^K — число звездных точек и 1 — одна нулевая точка в центре плана.

Интервал варьирования выбирался в соответствии с существующей априорной информацией, а также на основании данных, полученных в ходе предварительного эксперимента. Кодирование факторов осуществлялось по формуле:

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

где x_i^0 — основной уровень i -го фактора;
 h_i — интервал варьирования того же фактора.

2.4. Предварительная оценка горючести и дымообразующей способности наполненных эпоксиполимеров

Как следует из литературного обзора, наилучшими методами снижения дымообразующей способности эпоксидных полимерных материалов являются методы, направленные на увеличение выхода коксоподобного остатка, что достигается применением стимуляторов коксообразования или их смесей со вспенивающими агентами, а также регуляторами структуры полимерной матрицы и пенококса. Наиболее перспективными стимуляторами коксообразования являются оксиды и соли металлов переходной валентности, а также комплексные металлсодержащие соединения.

Для изучения влияния различных классов металлсодержащих добавок на термостабильность эпоксидных полимеров, наполненных аммофосом, их термоокислительную деструкцию, горючесть и дымообразующую способность, был проведен ряд экспериментов на известных композициях пониженной горючести ЭБЖАМО-1 и ЭБОБ [122]. В качестве дымоподавляющих добавок в эпоксиполимер вводились одинаковые количества (10 масс.ч.) различных классов металлсодержащих соединений, описанных в подразделе 2.2.

Деструкция в подавляющем большинстве случаев сопровождается выделением летучих продуктов, вследствие чего происходит уменьшение массы исследуемых полимеров. Это явление лежит в основе различных видов термогравиметрического анализа (ТГА). Метод основан на определении потери массы полимерами в процессе их пиролиза с определенной измеряемой

скоростью вследствие испарения низкомолекулярных фрагментов цепи или газообразных продуктов [147].

Термоокислительную деструкцию изучали с помощью дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) методов анализа на дериватографе системы Ф. Паулик и Л. Эрдей (Венгрия) в интервале температур 20 – 600°C при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха. В эксперименте определяли такие характерные температурные точки, как температура начала разложения ($T_{н.р.}$), температурное положение амплитуды максимумов на кривой ДТА, скорость разложения ($\Delta m / \Delta \tau$), а также величину коксового остатка ($M_{к.о.}$) в пересчете на чистое связующее. По экспериментальным ТГ кривым рассчитывали формальные макроскопические характеристики процессов: – значения эффективной энергии активации ($E_{эф}$) с уточнением функции глубины превращения и порядка реакции (n) [148].

В результате дериватографических исследований были определены некоторые температурно-массовые характеристики и рассчитаны эффективные кинетические параметры процессов, которые представлены в табл. 2.9 и 2.10.

Таблица 2.9

Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процессов термоокислительной деструкции ЭБЖАМО-1 с металлсодержащими соединениями

Эпоксиполимер	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	$\dot{O}_{\max}^I, ^\circ\text{C}$	$\frac{\frac{\Delta m}{\Delta \tau}}{\frac{i\ddot{a}}{i\ddot{e}i}}$	n_1	$\frac{E'_{ef},}{\frac{\kappa Дж}{моль}}$	$\dot{O}_{\max}^2, ^\circ\text{C}$	$\frac{\frac{\Delta m}{\Delta \tau}}{\frac{i\ddot{a}}{i\ddot{e}i}}$	n_2	$\frac{E^2_{ef},}{\frac{\kappa Дж}{моль}}$	$M_{ко}, \%$
ЭБЖАМО-1	-	290	-	-	-	520	-	-	-	11
ЭБЖАМО-1+CuO	195	285	4,3	5,3	85,3	520	2,15	1	73,5	37,1
ЭБЖАМО-1+ZnO	210	280	3,45	5,5	72,4	550	2,15	1	109,7	39,9
ЭБЖАМО-1+V ₂ O ₅	185	260	3,8	5,6	70,4	525	3	1	89,1	36
ЭБЖАМО-1+CaCO ₃	200	275	4,15	5,4	77,5	525	2,55	1	72,45	34,8
ЭБЖАМО-1+Mn	180	285	4,25	4	63,8	540	2,15	1	86,95	34,6
ЭБЖАМО-1+(C ₆ H ₅) ₃ PbCl	185	280	5,5	3,3	70,23	540	3	1	129,9	34
ЭБЖАМО-1+(C ₆ H ₅) ₄ Sn	185	280	5,6	3,6	86,4	535	3,4	1	288,61	40,2

Таблица 2.10

Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процессов термоокислительной деструкции ЭБОБ с металлсодержащими соединениями

Композиция	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	$\dot{O}_{\max}^I, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta m}{\Delta \tau}, \frac{\dot{m}}{\dot{m}_0}$	n_1	$E'_{эф}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\dot{O}_{\max}^2, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta m}{\Delta \tau}, \frac{\text{мг}}{\text{ч}}$	n_2	$E_{эф}^2, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$M_{ко}, \%$
ЭБОБ	-	285	-	-	-	510	-	-	-	19
ЭБОБ+CuO	180	280	4,3	3,4	55,6	505	5,1	1	125,9	35,4
ЭБОБ+ZnO	190	270	4,25	4,8	69,4	535	2,55	1	85,03	33,7
ЭБОБ+V ₂ O ₅	195	285	3,4	3,9	50,58	540	2,2	1	69,54	35,4
ЭБОБ+CaCO ₃	185	275	6,8	4,4	107,1	555	3	1	167,8	32
ЭБОБ+Mn	180	285	5,5	3,6	77,5	545	2,1	1	97,85	34,8
ЭБОБ+(C ₆ H ₅) ₃ PbCl	180	285	5,1	2,3	47,6	510	2,13	1	54,5	30,6
ЭБОБ+(C ₆ H ₅) ₄ Sn	190	280	5,1	2,7	52,9	565	3	1	188,1	30,6

Из полученных результатов видно, что деструкция ненаполненных полимеров происходит в две стадии. Первая стадия соответствует интенсивному разложению полимера и связана в основном с термическими превращениями в полимерной цепи, сопровождается она сравнительно небольшим экзотермическим эффектом. Невысокое тепловыделение указывает на то, что в этом температурном интервале протекают преимущественно термические процессы и их связывают обычно с гомо- и гетеролитическим разрывом наименее слабых связей полимерной матрицы [120 – 121]. Потеря массы на этой стадии достигает 20 – 25%.

Вторая стадия – это термоокислительные процессы. На этой стадии теряется около 45% массы образца полимера. Большая энергия активации на второй стадии может свидетельствовать о том, что процесс термоокислительной деструкции закончился с образованием поризованного коксового остатка, который играет двойную роль: во-первых, создается теплоизоляционный барьер, что препятствует дальнейшему прогреванию полимера и, во-вторых, он же предотвращает выход продуктов пиролиза в подготовительную зону пламени.

Следует отметить, что добавки, используемые нами с целью снижения дымообразующей способности, влияют на скорость потери массы для разных эпоксиполимеров по-разному. Из табл. 2.9 и 2.10 видно, что одинаковое количество, например, оксидов металлов, влияет на выход карбонизованного остатка и потерю массы разных эпоксиполимеров не одинаково, как известно из литературного обзора, косвенным показателем уровня дымообразования может служить коксовый остаток эпоксиполимера и скорости потери массы образца. При этом наблюдается обратно пропорциональная зависимость. С этой точки зрения наиболее приемлемо использовать в качестве дымоподавителей оксиды металлов переходной валентности, таких как оксид цинка (II), оксид меди (II) и оксид ванадия (V). Эпоксиполимеры, содержащие в своем составе тетрафенилолово и трифенилсвинцхлорид, хотя и имеют удовлетворительные показатели

коксового остатка и потери массы, могут увеличивать токсичность композиции, поскольку содержат фенольную группу и хлор.

При дальнейших исследованиях были определены горючесть по кислородному индексу (КИ) эпоксиполимеров ЭБЖАМО-1 и ЭБОБ, наполненных оксидами вышеуказанных металлов, и их коэффициент дымообразования (D_m). Исследования проводились по ГОСТ 12.1.044 – 89 пп. 4.14 и 4.18 [58], а их результаты представлены в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Горючесть и дымообразующая способность эпоксиполимеров на основе ЭБЖАМО-1 и ЭБОБ с дымоподавляющими добавками

№	Композиция	КИ, %	D_m , м ² /кг (при горении)
1	ЭГ	18	552,61
2	ЭБЖАМО-1	24	882,97
3	ЭБЖАМО-1 + V ₂ O ₅	22,5	460
4	ЭБЖАМО-1 + ZnO	21,5	485
5	ЭБЖАМО-1 + CuO	24	480
6	ЭБЖАМО-1 + CaCO ₃	21,5	615
7	ЭБОБ	27	580
8	ЭБОБ + V ₂ O ₅	23,5	560
9	ЭБОБ + ZnO	22,5	680
10	ЭБОБ + CuO	25,5	480

Однако, как видно из табл. 2.11, введение в состав композиции дымоподавляющих добавок, приводит к увеличению горючести эпоксиполимеров.

Снижение пожарной опасности строительных конструкций эпоксидными композициями возможно при условии, если эти покрытия будут иметь не только пониженную дымообразующую способность, но и пониженную горючесть. Поэтому, нами были проведены исследования, направленные на получение эпоксидной композиции с максимальным значением кислородного индекса при использовании ранее изученных антипиренов и наполнителей [121, 149].

Для определения закономерностей направленного регулирования горючести наполненных эпоксидных композиций при изменении количества антипирена аммофоса (МАФ), наполнителей: активированной базальтовой чешуи (АБЧ) и воздушно-сухого железоалюминиевого оксида (ОЖАН) проводился полный факторный эксперимент.

Планирование, проведение и обработка результатов ортогонального композиционного плана эксперимента состоит из следующих обязательных этапов [150]: кодирование факторов; составление план-матрицы эксперимента; реализация плана эксперимента; проверка адекватности полиномиальной модели (регрессионный анализ).

Кодирование факторов. Номинальные значения факторов и интервалы их варьирования выбирались в соответствии с ранее проведенными экспериментальными исследованиями [121, 149]. Содержание антипирена аммофоса менее 17 масс.ч. не обеспечивает достаточного снижения горения эпоксидного полимерного материала, а введение его более 23 масс.ч. понижает водостойкость исследуемых материалов. Содержание наполнителя АБЧ менее 10 масс.ч. не обеспечивает снижение горючести (КИ) и стойкости к действию раскаленного стержня (жаростойкость), введение его более 20 масс.ч. приводит к чрезмерному повышению вязкости, что приводит к снижению технологических свойств. Введение наполнителя ОЖАН менее 10 масс.ч. не влияет на горючесть эпоксиполимеров, а введение его более 20 масс.ч. не оказывает влияния ни на горючесть, ни на технологические, ни на эксплуатационные свойства эпоксиполимеров. Таким образом, на основании данных предварительного эксперимента были выбраны технологически приемлемые номинальные значения факторов и интервалы их варьирования, которые представлены в табл. 2.12 и 2.13.

Таблица 2.12

Значение факторов и их интервалы варьирования для системы наполнителей
аммофос:ОЖАН

Факторы	Уровни варьирования		
Кодированные значения	-1	0	+1
Содержание аммофоса, масс.ч.	17	20	23
Содержание ОЖАН, масс.ч.	10	15	20

Таблица 2.13

Значение факторов и их интервалы варьирования для системы наполнителей
аммофос:АБЧ

Факторы	Уровни варьирования		
Кодированные значения	-1	0	+1
Содержание аммофоса, масс.ч.	17	20	23
Содержание АБЧ, масс.ч.	10	15	20

Основными функциями отклика являлась величина кислородного индекса эпоксиполимера, наполненного системами аммофос:ОЖАН и аммофос:АБЧ. Матрица планирования и результаты экспериментов представлены в табл. 2.14 и 2.15.

Таблица 2.14

Матрица планирования и результаты эксперимента при изучении зависимости кислородного индекса композиций от концентрации наполнителей аммофоса (x_1) (23 ± 3 масс.ч) и ОЖАН (x_2) (15 ± 5 масс.ч) при реализации ортогонального центрального композиционного плана второго порядка

Кодированные значения	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
Кислородный индекс, %		22	23	21	24	22,5	22,5	23	21,5	21,5

Таблица 2.15

Матрица планирования и результаты эксперимента при изучении зависимости кислородного индекса композиций от концентрации наполнителей аммофоса (x_1) (23 ± 3 масс. ч) и АБЧ (x_3) (15 ± 5 масс.ч) при реализации ортогонального центрального композиционного плана второго порядка

Кодированные значения	x_1	1	1	-1	-1	0	1	-1	0	0
	x_3	1	-1	1	-1	0	0	0	1	-1
	$x_1 x_3$	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0
Кислородный индекс, %		29,5	29	27	26,5	27,5	30,5	27	28	27,5

Оптимальный состав основы композиции выбирался по величине кислородного индекса КИ в зависимости от содержания наполнителей.

Эксперимент проводился в соответствии с принципами теории планирования эксперимента, а на основании полученных на практике результатов были построены уравнения регрессии. Для обработки результатов плана эксперимента была использована специализированная программа «PLAN» (приложение Б), что позволило значительно сэкономить время на обработку экспериментальных данных, оценить дисперсии коэффициентов и ошибок наблюдений, рассчитать доверительный интервал истинного значения коэффициентов, остаточную сумму квадратов, ряд соответствующих критериев (Фишера, Кехнера и т.д.) и построить квадратичные модели, адекватно описывающие влияние соотношения моноаммонийфосфата, активированной базальтовой чешуи и железоалюминиевых оксидов на горючесть эпоксиполимеров.

Расчет коэффициентов регрессии осуществляли по формуле:

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

где i – номер столбца в матрице планирования; x_{iu} – элементы i -того столбца.

Пользуясь формулой (2.1) и данными эксперимента (табл. 2.14 и 2.15) определили значения коэффициентов регрессии, которые представлены в табл. 2.16. Полученные уравнения регрессии имеют вид:

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

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

Таблица 2.16

Значение коэффициентов регрессии

Коэффициент регрессии	Значение коэффициентов регрессии	
	KI_1	KI_2
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

Для проверки значимости полученного коэффициента регрессии находим его дисперсию по формуле:

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

Дисперсия ошибок опыта определяется по формуле:

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

где m – число параллельных опытов; n – число независимых оценок дисперсии.

Коэффициент регрессии считается значимым, если выполняется неравенство:

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

где $t_{(0,05;f_y)}$ – 5 %-я точка распределения Стьюдента с f_y степенями свободы;
 Δb_i – доверительный интервал для коэффициента регрессии.

Проверка адекватности модели, соответствующей уравнению регрессии выполняем с помощью критерия Фишера. Адекватность обоснована, если выполняется неравенство:

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

где дисперсия адекватности $S_{\hat{a}\hat{a}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - y_{i\hat{a}\hat{a}})^2}{f_{\hat{a}\hat{a}}}$; $y_{i\hat{a}\hat{a}}$ – расчетное значение

отклика в i -том опыте; $F_{(0,05;3;9)}$ – критерий Фишера при 5%-ном уровне значимости; $f_{\hat{a}\hat{a}} = n - 0,5(k+2)(k+1)$ – число степеней свободы дисперсии адекватности $9 - 0,5(2+2)(2+1) = 3$; f_y – число степеней свободы при определении ошибки опыта.

Результаты статистического анализа полученных уравнений регрессии сведены в табл. 2.17.

Таблица 2.17

Статистический анализ уравнений регрессии

Расчетные величины	Значения расчетных величин	
	КИ ₁	КИ ₂
S_y^2	1,67	0,778
Δb_0	0,062	0,289
Δb_1	0,093	0,353
Δb_2	0,093	0,353
Δb_{11}	0,278	0,612
Δb_{22}	0,278	0,612
Δb_{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

Как видно из табл. 2.17 все уравнения регрессии адекватны экспериментальным данным при уровне значимости 0,05. Анализ табл. 2.15 и табл. 2.17 показал, что некоторые коэффициенты регрессии незначимы, так как накрываются доверительными интервалами и, следовательно, равны нулю.

После исключения незначимых коэффициентов уравнения регрессии имеют вид:

$$КИ_1 = 22,333 - 0,667 \cdot X_2 + 0,75 \cdot X_1^2 - 0,5 \cdot X_2^2 + 0,5 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (2.10)$$

$$КИ_2 = 28,056 + 1,417 \cdot X_1 + 0,25 \cdot X_3 + 0,583 \cdot X_1^2 - 0,417 \cdot X_3^2 \quad (2.11)$$

В общем случае, полученные квадратичные модели, представляют собой гиперплоскость в $(\hat{E} + 1)$ -мерном факторном пространстве. Использование пакета «Maple 7» позволило по выражениям (2.10, 2.11) построить поверхности отклика, которые дают возможность найти значение функции при изменении компонентного и концентрационного состава композиции (рис. 2.2).

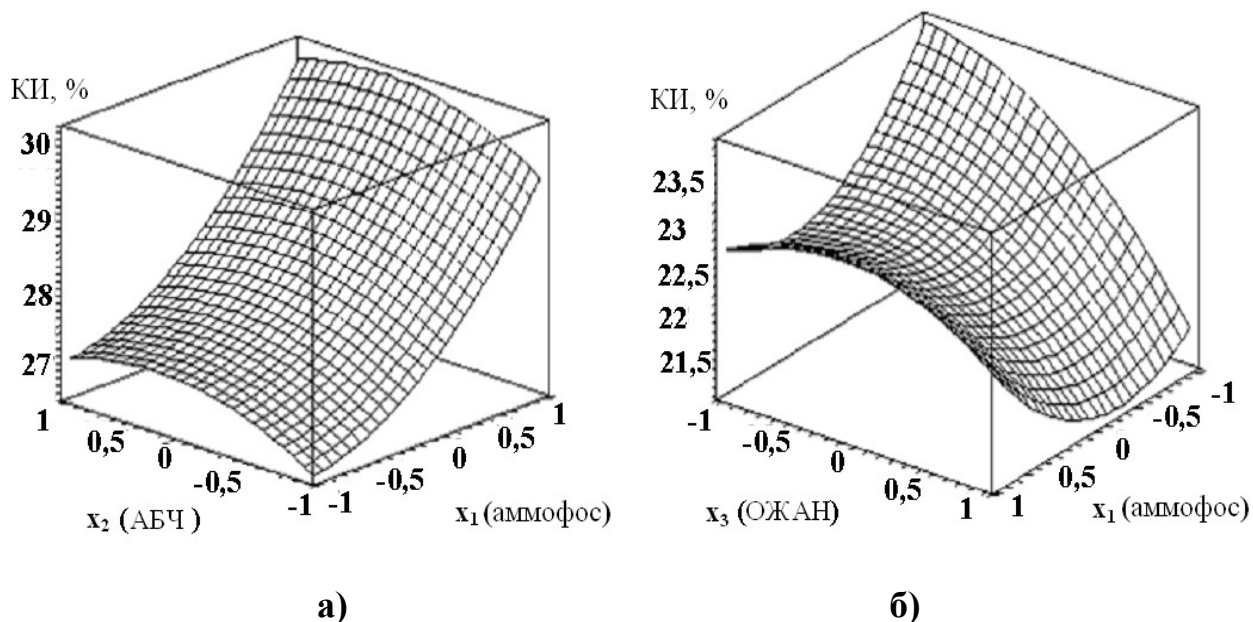


Рис. 2.2. Зависимость величины кислородного индекса КИ от содержания наполнителей АБЧ:аммофос (а) и ОЖАН:аммофос (б).

Как видно из рис. 2.2 и уравнений 2.10 и 2.11 лучшими показателями горючести по кислородному индексу обладает композиция, в которой в

качестве наполнителей использовались аммофос и АБЧ. С помощью вышеупомянутой специализированной программы «PLAN» было определено оптимальное по кислородному индексу содержание аммофоса и АБЧ в композиции для исследуемых пределов варьирования.

При переводе кодированных переменных факторов в натуральные оптимальное значение функции ($KI = 30,5\%$) получено при содержании аммофоса 23 масс.ч. и АБЧ – 16,5 масс.ч.

Эпоксидная композиция с оптимальным по кислородному индексу содержанием наполнителей аммофоса и АБЧ получила рабочее название ЭКПГ (эпоксидная композиция пониженной горючести).

На оптимальной по кислородному индексу композиции ЭКПГ проводились исследования влияния содержания дымоподавляющих добавок на горючесть и дымообразующую способность (при тлении) эпоксиполимеров.

Исследования проводились в соответствии с принципами теории планирования эксперимента, а на основании полученных при помощи описанной в 2.3 экспериментальной установки результатов [151] были построены графические зависимости оптической плотности дыма и кислородного индекса от содержания добавок (рис. 2.3).

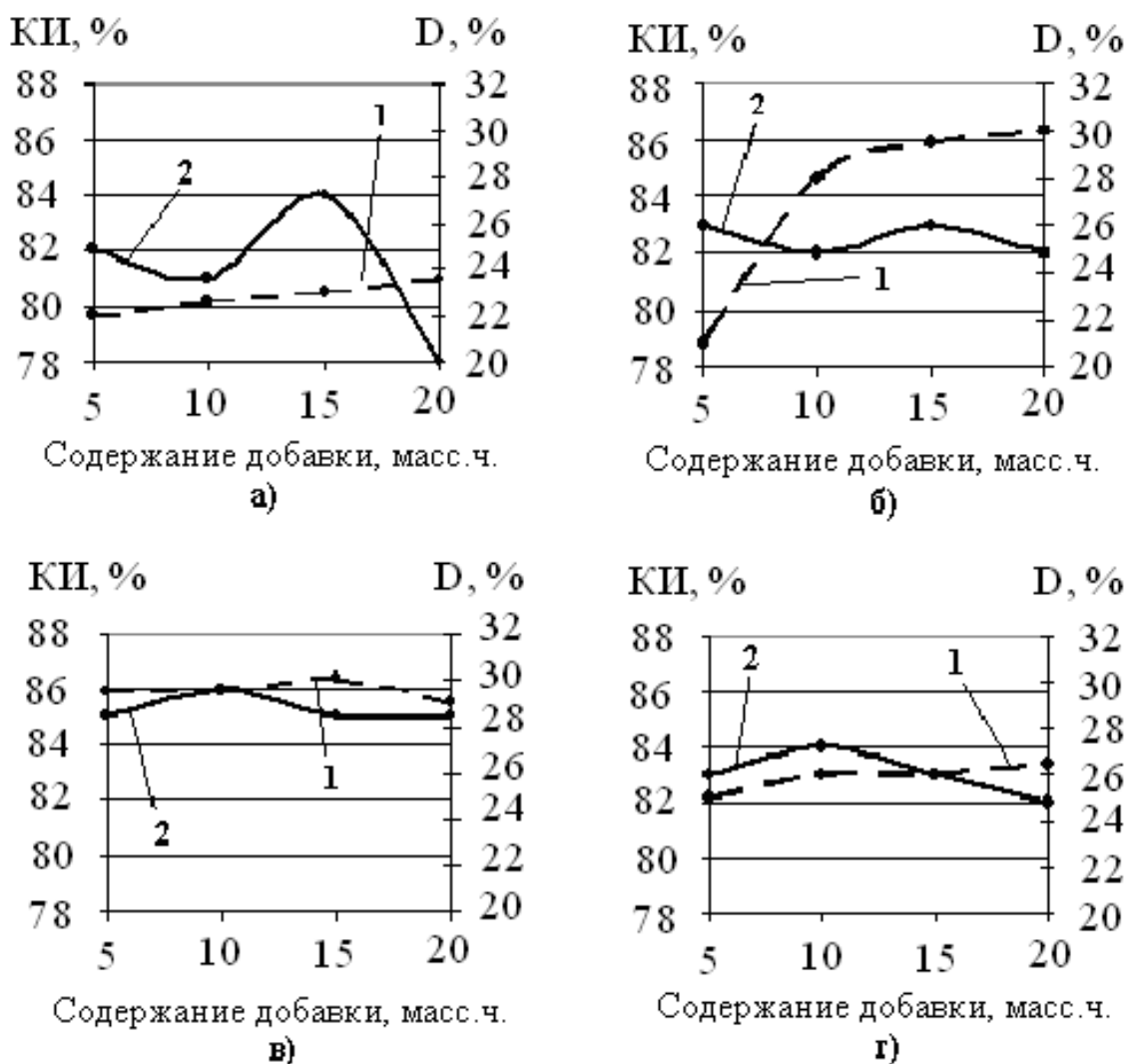


Рис. 2.3. Зависимость кислородного индекса КИ (1) и оптической плотности дыма D (2) эпоксиполимера ЭКПГ от содержания добавок ZnO (а), V₂O₅ (б), CuO (в) и бентонита (г).

Зависимость оптической плотности дыма и кислородного индекса эпоксиполимеров от содержания дымоподавляющих добавок, а также сравнение данных, полученных на экспериментальной установке и в результате испытаний по ГОСТ 12.1.044 – 89 [58], представлены в табл. 2.18.

Таблица 2.18

Зависимость дымообразующей способности и горючести от содержания
дымоподавляющих добавок

Композиция	D _m , м ² /кг		D, % (При тлении)	КИ, %
	При тлении	При горении		
ЭКПГ	1300	580	83	31
ЭКПГ+5 масс.ч. ZnO	-	-	82	22
ЭКПГ+10 масс.ч. ZnO	1370	710	81	22,5
ЭКПГ+15 масс.ч. ZnO	-	-	84	23
ЭКПГ+20 масс.ч. ZnO	-	-	78	23,5
ЭКПГ+1 масс.ч.бентонит	-	-	80	25,5
ЭКПГ+3 масс.ч.бентонит	-	-	78	25
ЭКПГ+5 масс.ч.бентонит	-	-	83	25
ЭКПГ+10 масс.ч.бентонит	1200	620	85	25,5
ЭКПГ+5 масс.ч. CuO	-	-	85	29,5
ЭКПГ+10 масс.ч. CuO	1040	480	86	29,5
ЭКПГ+15 масс.ч. CuO	-	-	85	30
ЭКПГ+20 масс.ч. CuO	-	-	85	29
ЭКПГ+5 масс.ч. V ₂ O ₅	-	-	83	21
ЭКПГ+10 масс.ч. V ₂ O ₅	1310	600	82	28
ЭКПГ+15 масс.ч. V ₂ O ₅	-	-	83	29,5
ЭКПГ+20 масс.ч. V ₂ O ₅	-	-	82	30

Как видно из рис. 2.3 и табл. 2.18, с точки зрения горючести и дымообразующей способности наиболее приемлемой является добавка оксида меди (II). С помощью программы «PLAN» и полученных на практике значений рассчитали уравнения регрессии зависимости оптической плотности дыма при тлении (D) и горючести по кислородному индексу (КИ) эпоксиполимера от содержания оксида меди (II) – X₄.

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

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

Уравнения регрессии зависимости оптической плотности дыма при тлении (D) и горючести по кислородному индексу (КИ) эпоксиполимера от содержания оксида цинка (II) – X_5 , оксида ванадия (V) – X_6 и бентонита – X_7 имеют вид:

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

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

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

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

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

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

Оптимальное по оптической плотности дыма содержание оксида меди (II) получили с помощью программы «PLAN». При переводе кодированных переменных факторов в натуральные оптимальное значение функции ($D = 85,3\%$) получено при содержании добавки в количестве 5 масс.ч.

2.5. Выводы.

1. В результате теоретического анализа механизмов дымообразования полимеров при горении показано, что наилучшими методами снижения дымообразующей способности эпоксидных полимерных материалов являются методы, направленные на увеличение выхода коксового остатка и окисление продуктов деструкции, что достигается в результате применения стимуляторов коксообразования или их смесей со вспенивающими агентами, а также регуляторами структуры полимерной матрицы и пенококса.
2. Для проведения предварительных исследований создана

экспериментальная установка для определения относительной величины дымообразования материалов при тлении и горении.

3. Установлено, что для эпоксиполимеров содержащих фосфор, в качестве дымоподавляющих добавок эффективнее всего использовать оксиды металлов переходной валентности, такие как оксид цинка (II), оксид меди (II) и оксид ванадия (V). Определено оптимальное по кислородному индексу ($KI = 30,5 \%$) содержание наполнителей аммофоса (23 масс.ч.) и активированной базальтовой чешуи (16,5 масс.ч.) в эпоксиполимере пониженной горючести, а также оптимальное по оптической плотности дыма ($D = 85,3 \%$) содержание дымоподавляющей добавки оксида меди (II) (5 масс.ч.).

РАЗДЕЛ 3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ГОРЮЧЕСТЬ, ДЫМООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ

Для управления процессами замедления горения и дымообразования необходимо понимание общих закономерностей физико-химического процесса превращения исходного и модифицированного полимерного материала в конечные продукты сгорания.

Однако кинетика и механизм процесса разложения и газификации, в частности эпоксиполимеров в присутствии металлсодержащих добавок в условиях повышенных температур в большинстве случаев не установлены [152]. На чем сходятся все исследователи, так это на том, что образование горючих газов обусловлено протеканием одновременно термического и термоокислительного разложения полимерного материала при горении [99].

Поэтому необходимо проведение экспериментальных исследований по изучению влияния металлсодержащих добавок на процессы превращения в конденсированной фазе эпоксиполимеров в условиях термического и термоокислительного воздействия.

3.1. Влияние дымоподавляющих добавок на процессы термической и термоокислительной деструкции эпоксиполимеров и состав продуктов горения

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденные моноцианэтилдиэтилентриамином марки УП-0633М. В качестве модифицирующей добавки использовали глицидиловый эфир полиоксипропилентриола марки Лапроксид 503 (ГЕПТ-2), для обеспечения биоцидных свойств эпоксидных связующих применяли водный раствор

полигексаметиленгуанидин фосфата (ПГМГ-Ф) марки Гембар-2. Для снижения горючести использовались моноаммонийфосфат – аммофос (МАФ), активированную базальтовую чешую (АБЧ) – композиция ЭБОБ, или железо-алюминиевые оксиды (ОЖАН) – композиция ЭБЖАМО. Для регулирования дымообразующей способности применялись тетрафенилолово, трифенилсвинцхлорид, кальцит, оксид ванадия (V), оксид меди (II), оксид цинка (II), марганец и бентонит, обработанный катионноактивным ПАВ. Отверждение проводили за следующим режимом: 24 часа при комнатной температуре и термообработка при 80°C в течении 4 часов [153, 154].

Деструкция в большинстве случаев сопровождается выделением летучих продуктов, вследствие чего происходит уменьшение массы исследуемых полимеров. Это явление лежит в основе разных видов термогравиметрического анализа (ТГА). Метод основан на определении потери массы полимерами в процессе их пиролиза с определенной измеряемой скоростью вследствие испарения низкомолекулярных фрагментов цепи или газообразных продуктов [147].

Термоокислительную деструкцию изучали с помощью дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) методов анализа на дериватографе системы Ф. Паулик и Л. Эрдей (Венгрия) в интервале температур 20 – 600°C при скорости нагревания 10 град/мин в атмосфере воздуха, а термическую деструкцию – в атмосфере азота. При проведении эксперимента определяли такие характерные температурные точки, как температура начала разложения ($T_{нр.}$), температурное положение амплитуды максимумов на кривой ДТА, скорость разложения ($\frac{\Delta m}{\Delta \tau}$), а также величину коксового остатка ($M_{ко.}$). По экспериментальных ТГ кривым рассчитывали формальные макроскопические параметры процессов: – значения эффективной энергии активации ($E_{эф}$) с уточнением функции глубины разложения и порядка реакции (n) [148].

Кривые термоокислительного разложения композиций без добавок и с металлсодержащими добавками приведены на рис. 3.1 – 3.5, и при термической деструкции – на рис. 3.6 – 3.10. Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процесса термической и термоокислительной деструкции представлены в табл. 3.3–3.4.

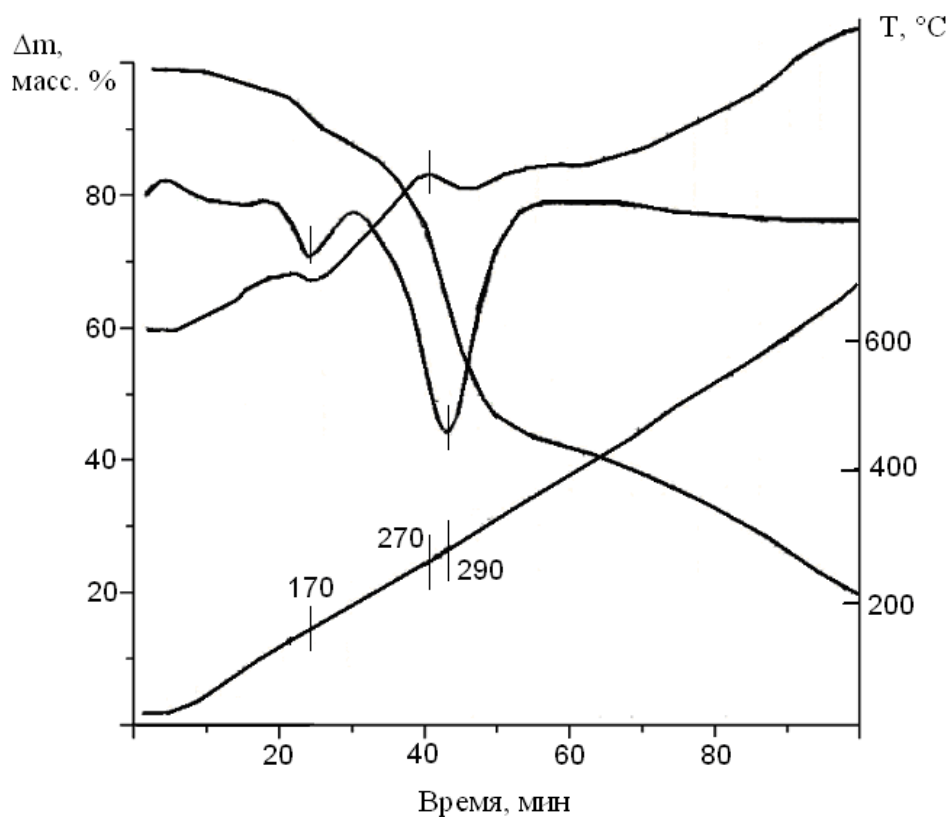


Рис. 3.1. Кривые ДТА и ТГ при термической деструкции эпоксиполимера ЭКПГ без добавок

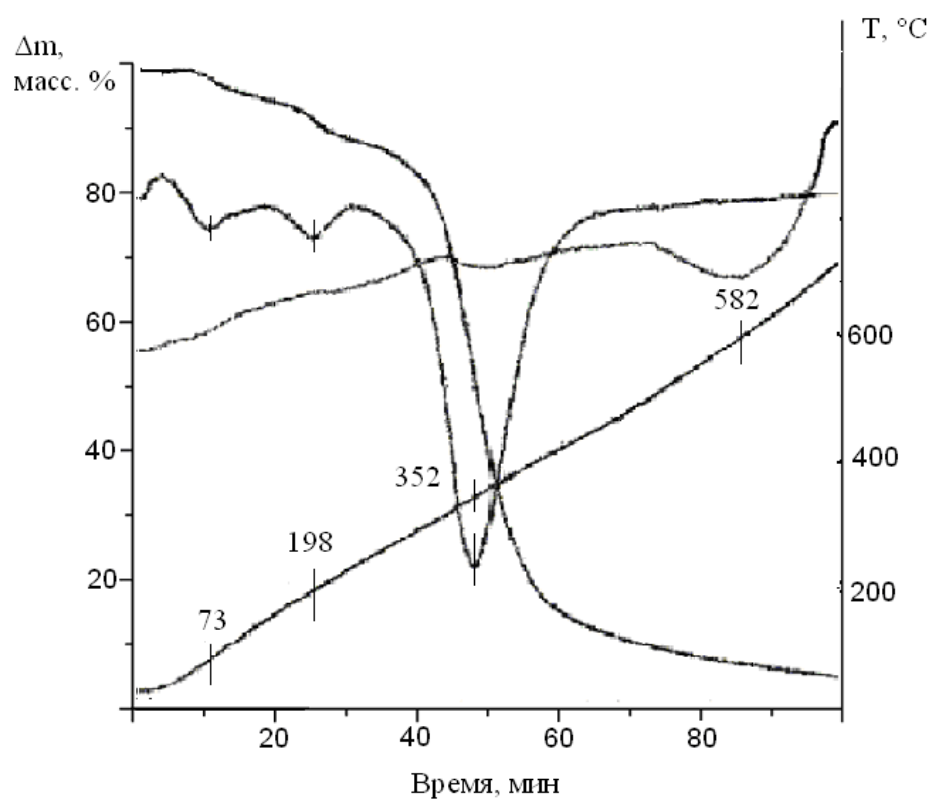


Рис. 3.2. Кривые ДТА и ТГ при термической деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой ZnO (10 масс.ч.).

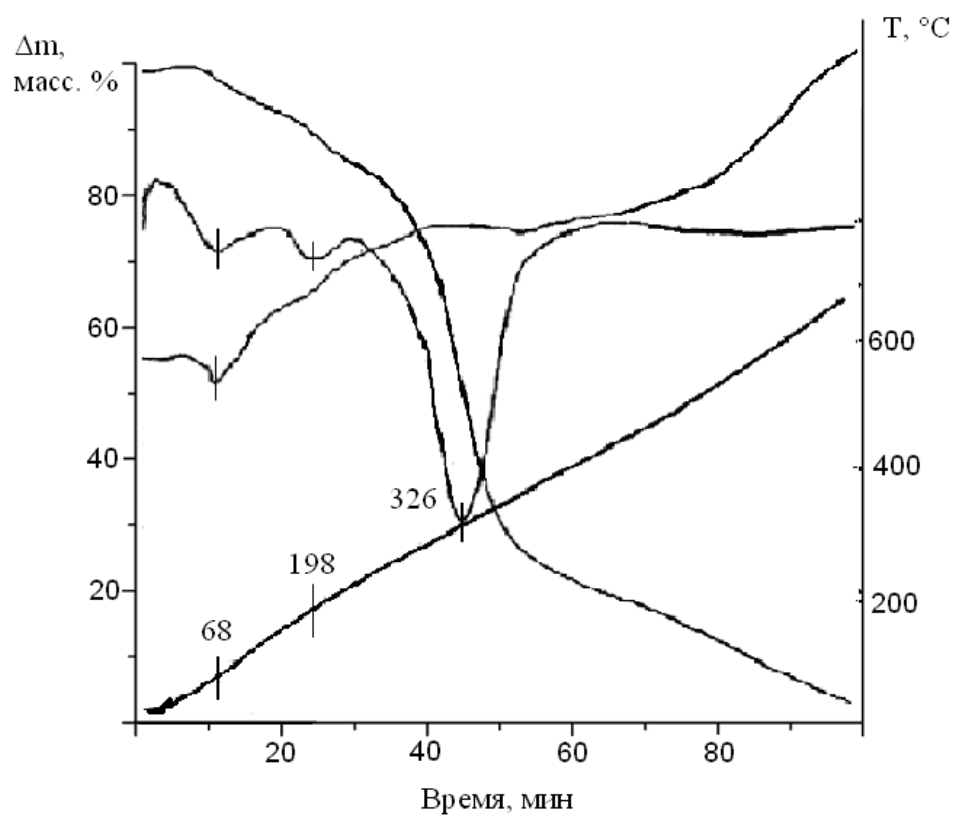


Рис. 3.3. Кривые ДТА и ТГ при термической деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой V_2O_5 (10 масс.ч.).

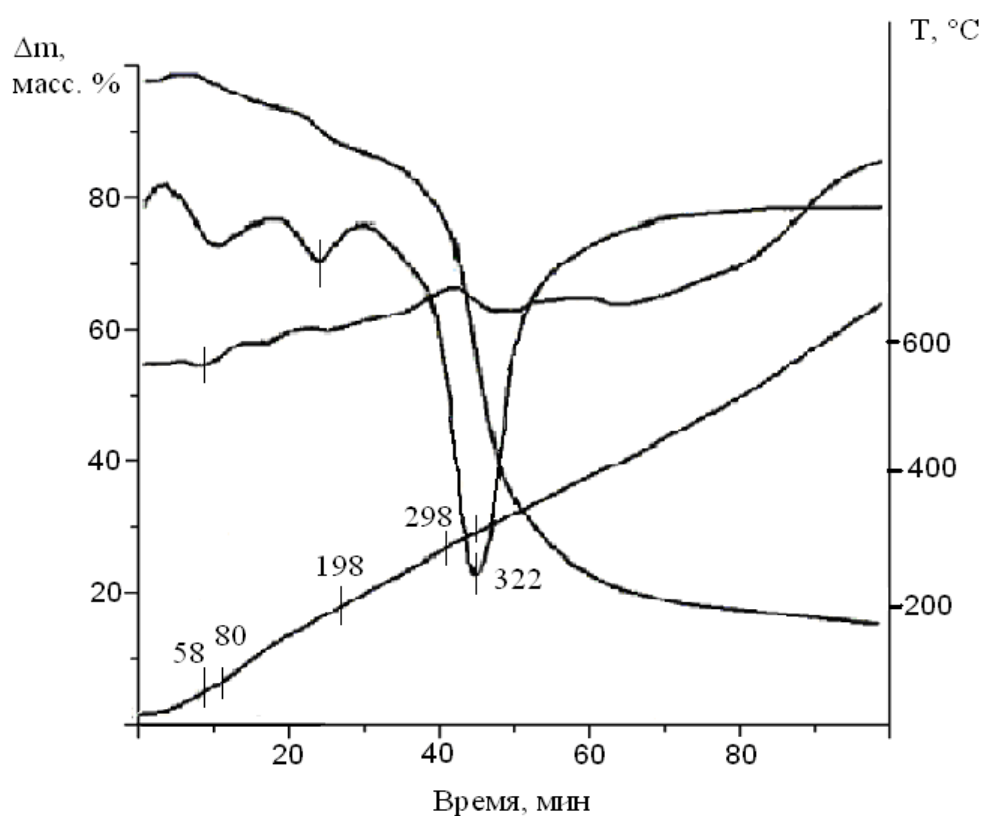


Рис. 3.4. Кривые ДТА и ТГ при термической деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой CuO (10 масс.ч.).

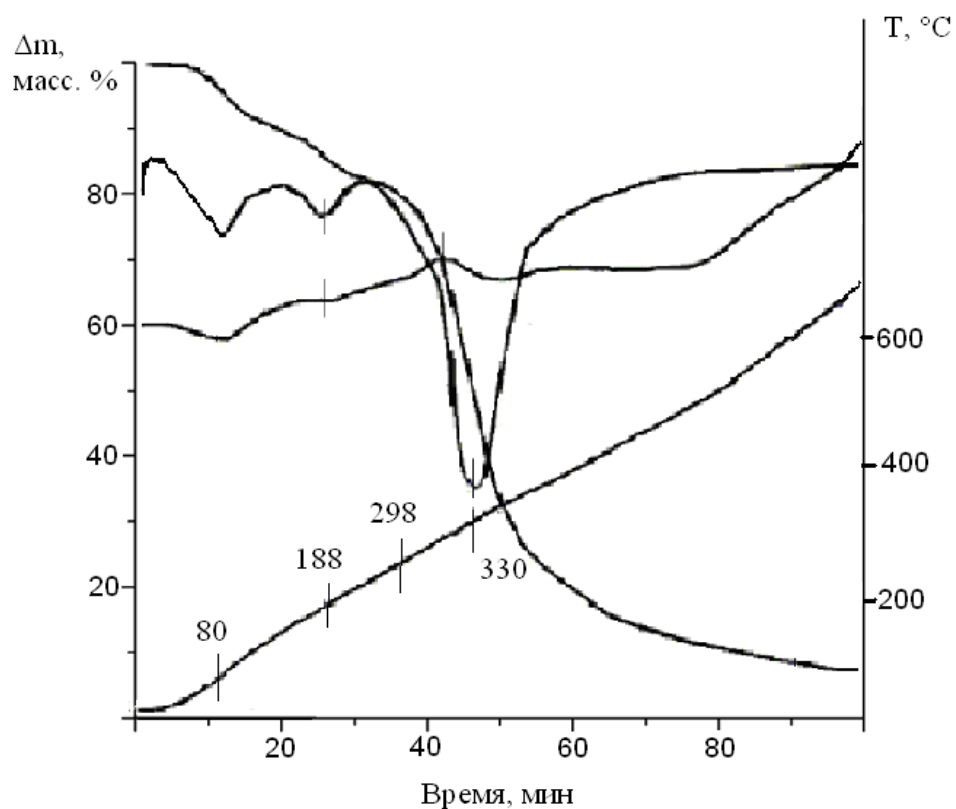


Рис. 3.5. Кривые ДТА и ТГ при термической деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой бентонита (10 масс.ч.).

Таблица 3.1

Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процесса термической деструкции ЭКПГ с дымоподавляющими добавками

Композиция	$T_{п.р.}, ^\circ C$	$T'_{max}, ^\circ C$	$\frac{\Delta m}{\Delta \tau}, \frac{i\ddot{a}}{i\dot{e}i}$	n_1	$E'_{ef}, \frac{kJ}{моль}$	$M_{ко}, \%$
ЭКПГ	135	290	6,1	1	40,67	27,1
ЭКПГ+CuO	140	322	11,7	1	64,06	16,6
ЭКПГ+ZnO	155	352	16,02	1	88,19	6,3
ЭКПГ+V ₂ O ₅	120	326	9,83	1	45,39	6,9
ЭКПГ+бентонит	85	330	11,6	1	78,93	8,3

Таблица 3.2

Характерные параметры термогравиметрической кривой ЭКПГ с металлсодержащими добавками (по 10м.ч.) (деструкция в атмосфере азота)

Параметры термогравиметрической кривой	ЭКПГ + добавка (10 масс.ч.)				
	ЭКПГ	ЭКПГ +CuO	ЭКПГ +ZnO	ЭКПГ +V ₂ O ₅	ЭКПГ +бентонит
Температура разложения:	135	140	155	120	85
τ_0	185	200	215	198	132
τ_{10}	315	325	350	312	310
τ_{50}					
Потеря массы при определенной температуре:					
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

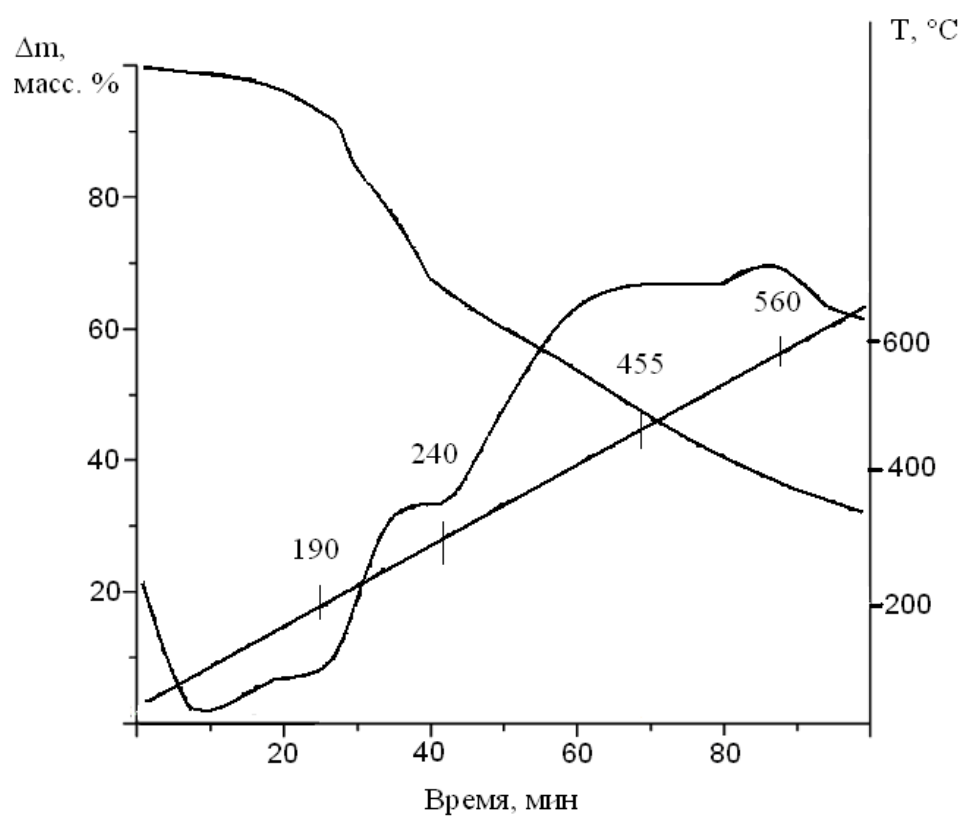


Рис. 3.6. Кривые ДТА и ТГ при термоокислительной деструкции эпоксиполимера ЭКП без добавок

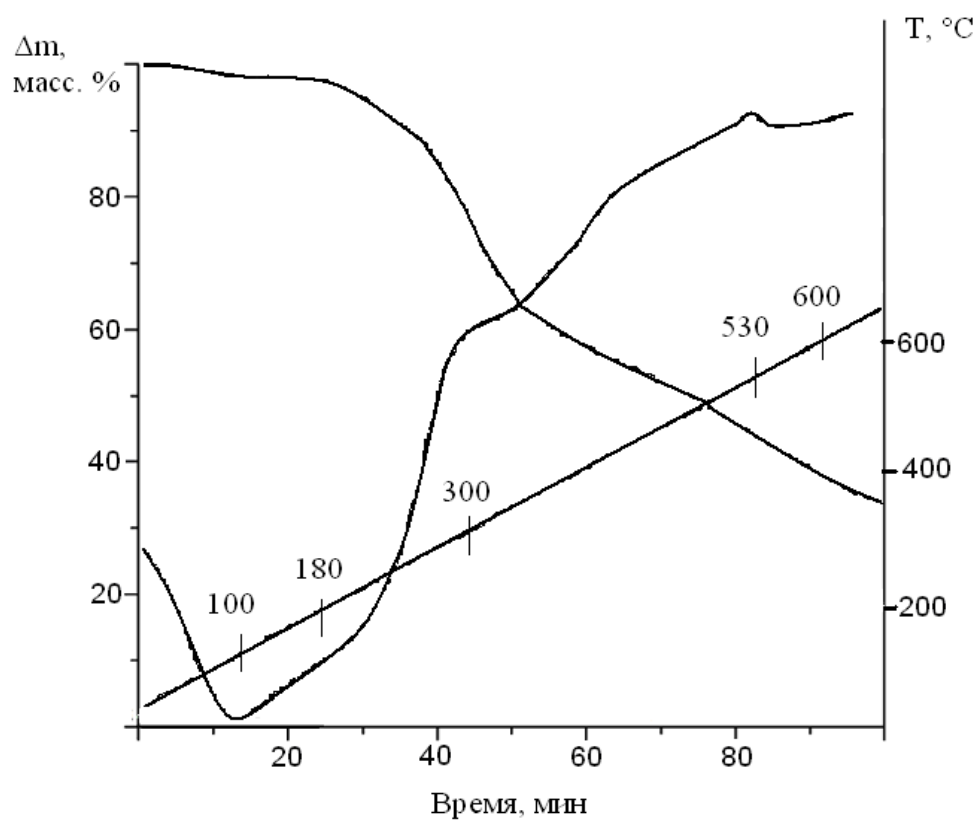


Рис. 3.7. Кривые ДТА и ТГ при термоокислительной деструкции эпоксиполимера ЭКП с добавкой ZnO (10 масс.ч.).

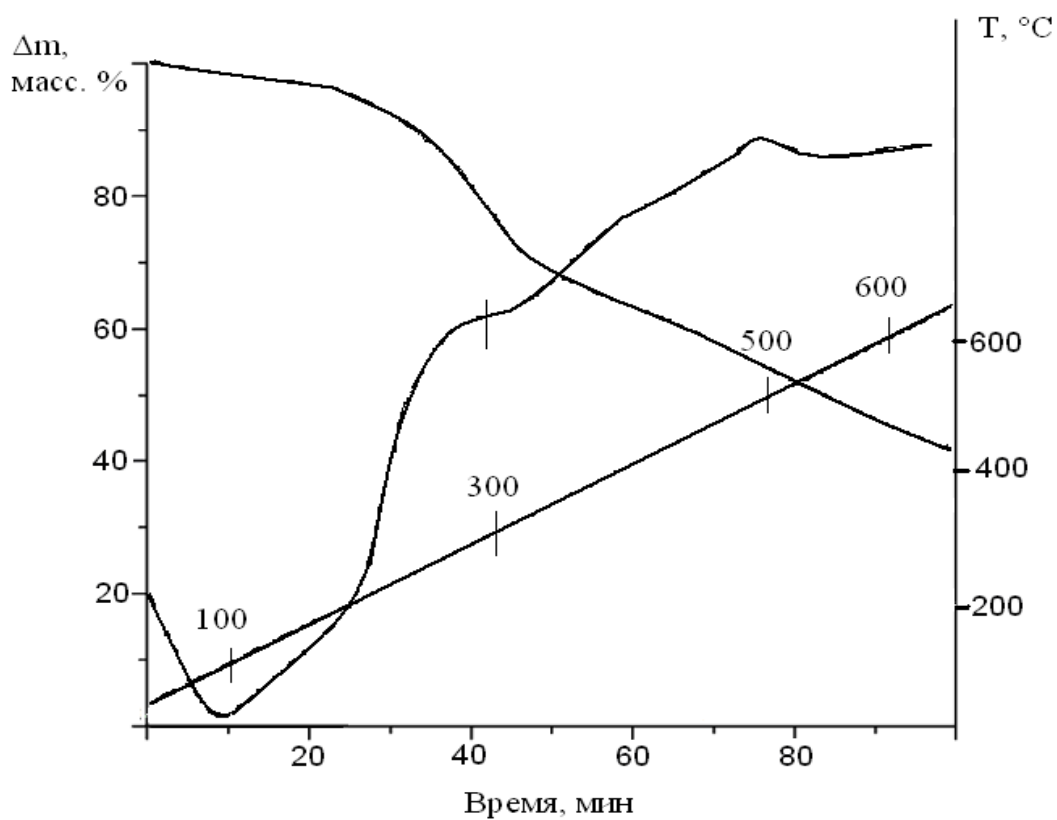


Рис. 3.8. Кривые ДТА и ТГ при термоокислительной деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой V_2O_5 (10 масс.ч.).

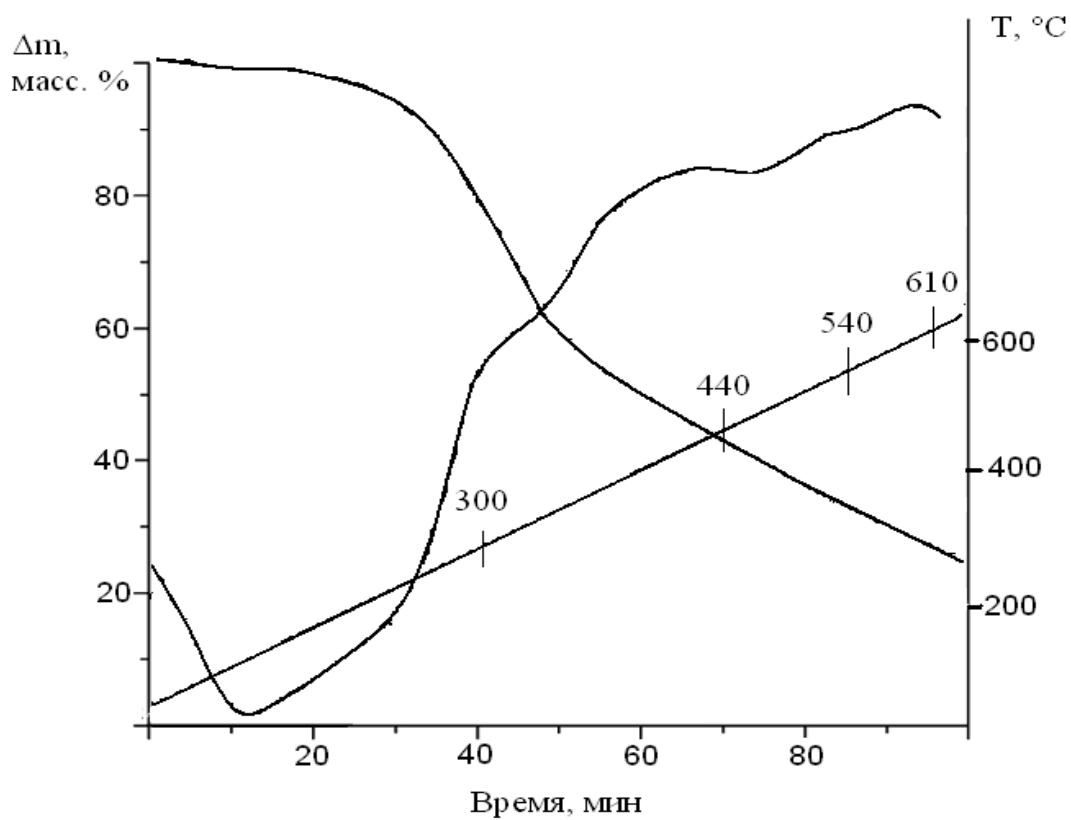


Рис. 3.9. Кривые ДТА и ТГ при термоокислительной деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой CuO (10 масс.ч.).

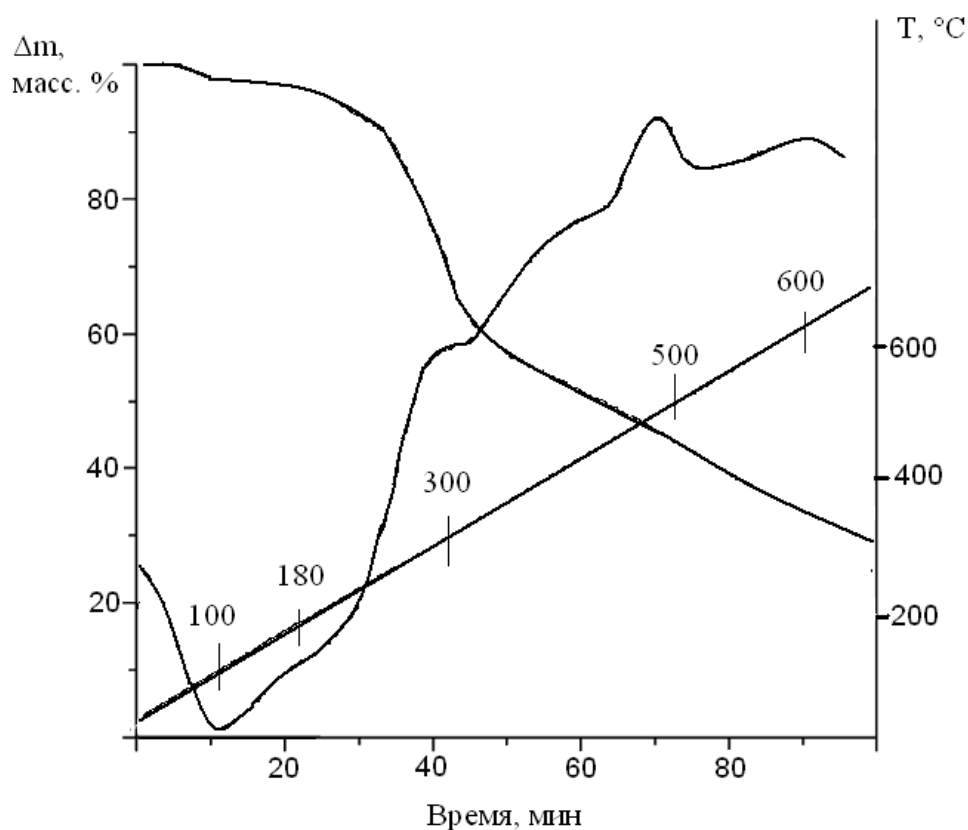


Рис. 3.10. Кривые ДТА и ТГ при термоокислительной деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой бентонита (10 масс.ч.).

Таблица 3.3

Горючесть, температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процессов термоокислительной деструкции ЭКПГ с металлсодержащими добавками (по 10м.ч.)

Композиция	$T_{\text{нр.}}, ^\circ\text{C}$	$T'_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta m}{\Delta \tau}, \frac{\text{мг}}{\text{мин}}$	n1	$E'_{\text{эф}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T^2_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta m}{\Delta \tau}, \frac{\text{мг}}{\text{мин}}$	n2	$E^2_{\text{эф}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$M_{\text{ко}}, \%$
ЭКПГ	190	285	13,4	2,2	62,6	430	5,6	1	41,7	29,8
ЭКПГ + CuO	195	285	8,89	2,9	52,3	455	6,7	1	78	35,2
ЭКПГ + ZnO	190	305	7	2,2	45,9	530	3,5	1	102,1	36,4
ЭКПГ + V ₂ O ₅	190	290	8,3	3	61,8	505	4,1	1	67,95	44,8
ЭКПГ + бентонит	180	255	7,78	4,4	52,5	480	3,2	1	29,5	35,2

Таблица 3.4

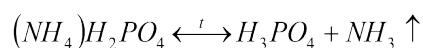
Характерные параметры термогравиметрической кривой композиции ЭКПГ с добавками при термоокислительной деструкции

Параметры ТГ кривой	Композиция ЭКПГ + добавка (10масс.ч.)				
	ЭКПГ	ЭКПГ +CuO	ЭКПГ +ZnO	ЭКПГ +V ₂ O ₅	ЭКПГ +бентонит
Температура разложения:					
τ_0	190	195	190	190	180
τ_{10}	240	250	250	245	235
τ_{50}	455	480	530	550	435
Потеря массы при температуре:					
B_{573}	65,6	73,7	74,1	77,2	70
B_{673}	52,9	53,6	56,3	63,8	52,8
B_{773}	39,6	44,1	45,8	55,2	43,8
B_{873}	29,8	35,2	36,4	44,8	35,2

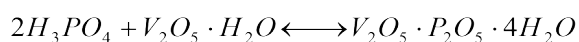
По данным исследований дериватограмм термического разложения исходной эпоксидной композиции в атмосфере азота (рис. 3.1) видно, что наибольшая потеря массы проходит в одну стадию в интервале температур 230 – 330°C с максимальной скоростью 6,1 мг/мин (при температуре 290°C) и сопровождается относительно небольшим вначале экзотермическим, а потом эндотермическим эффектами. Затем, вплоть до 450°C скорость потери массы замедляется, и эта стадия характеризуется небольшим тепловыделением, а начиная с 450°C опять происходит увеличение скорости потери массы до 0,95 мг/мин, сопровождаемая сильным экзотермическим эффектом.

Форма кривых ДТА свидетельствует о протекании в интервале температур от 200 до 600°C преимущественно экзотермических процессов, которые характерны для карбонизирующихся полимеров при термической деструкции в инертной среде, благодаря реакциям конденсации, рекомбинации и структурирования продуктов разложения в конденсированном фазе.

В результате термодеструкции образца исходного полимера выход карбонизированного остатка при 600°C составляет 27,1 %. На начальной стадии процесса термодеструкции на кривых ДТА для всех испытанных образцов наблюдаются эндотермические тепловые эффекты, которые связаны с испарением воды и на этой стадии теряется около 3-5 % массы. Эндотермический пик на ДТА кривых в районе 60–80°C относится по видимому к процессу плавления (испарения) фосфата полигексаметиленгуанидина (Гембар). На этой стадии наиболее интенсивно теряют воду образцы, наполненные бентонитом (рис. 3.5). дальнейшее повышение температуры приводит к процессу плавления и разложения аммофоса при температуре 150–190°C, сопровождающийся эндотермическим пиком при 170°C (рис.3.1) в соответствии со схемой:



Введение в полимер бентонита и оксида меди (II) приводит к смещению пика на ДТГ кривой при разложении в сторону больших температур на 18° и при введении оксида цинка (II) и оксида ванадия (V) на 28° с одновременным снижением интенсивности пиков скорости разложения. При этом в случае с оксидом меди (II), бентонитом или оксидом ванадия (V) пик ДТА кривой значительно уменьшается, а при введении оксида цинка (II) практически сглаживается. Из этого следует, что эндотермические процессы разложения аммофоса компенсируются экзотермическими реакциями взаимодействия продуктов разложения аммофоса с добавками: учитывая химическую природу добавок, можно предположить образования солеобразных соединений гидрофосфатов и ортофосфатов цинка и меди и донорно-акцепторного взаимодействия сильнокислотных Льюистских центров. Al_2O_3 на поверхности бентонита и оксида ванадия (V) с аминами. Имеются такие сведения о возможности протекания реакции по следующей схеме [155–157]:



Дальнейшее повышение температуры приводит к протеканию основного процесса деструкции исходного полимера (рис. 3.1), где в интервале 230 – 330°C теряется до 40% массы. Эта стадия проходит с максимальной скоростью 6,1 мг/мин в области 290°C (табл. 3.1) и сопровождается заметным сперва экзотермическим, затем эндотермическим тепловым эффектом. Процесс характеризуется невысокой эффективной энергией активации равной 40,7 кДж/моль.

Низкое значение энергии активации процесса термодеструкции обусловлено каталитическим влиянием образующейся в результате разложения аммофоса ортофосфорной кислоты. Как отмечено в ряде работ [32, 49, 76] в присутствии ортофосфорной кислоты и продуктов ее превращения, облегчаются пиролитические реакции дегидрирования и дегидратации, которые могут привести к вторичным реакциям структурирования.

Действительно, форма кривых ДТА в этом температурном интервале указывает на то, что до 290°C наряду с разрывом связей в основной цепи и образованием газообразных продуктов (эндотермический эффект) протекают экзотермические реакции (с максимумом на ДТА кривой при 270°C), к которым можно отнести реакции дегидроконденсации, циклизации, рекомбинации и структурирования продуктов разложения в конденсированной фазе. Эти реакции обычно способствуют процессам карбонизации.

Введение металлсодержащих добавок также значительно изменяет ход основной стадии термодеструкции. Происходит смещение максимума потери массы на ДТГ кривой (рис. 3.2–3.5) на 30–60°C в область более высоких температур, при этом возрастает скорость разложения в точке перегиба в 1,5–2,5 раза (табл.3.1). Наблюдаемые изменения также обусловлены кислотно-основными свойствами дисперсного наполнителя в исходном состоянии и изменением их поверхностных свойств в результате взаимодействия с продуктами разложения компонентов материала на

границе раздела фаз, а именно их взаимодействия с ортофосфорной кислотой. Наибольший стабилизирующий эффект при термодеструкции наблюдается при введении оксида цинка. В его присутствии обнаружено увеличение энергии активации процесса от 40,7 кДж/моль (исходный образец) до 88,2 кДж/моль (табл. 3.1). Наблюдаемый эффект можно объяснить способностью оксида цинка (II) нейтрализовать ортофосфорную кислоту с образованием очень стойкого к термическим превращениям фосфата цинка (температура плавления $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ около 900°C). Кроме того, кривая ДТА (рис. 3.2) в присутствии оксида цинка (II) в отличие от исходного образца имеет сглаженный характер вплоть до 500°C .

Как видно из табл. 3.1 при введении V_2O_5 наблюдается наименьший стабилизирующий эффект, такое поведение можно объяснить тем, что V_2O_5 хотя и относится к амфотерным оксидам, но обладает преимущественно кислотными поверхностными свойствами [152]. Кроме того, оксид ванадия (V) в присутствии кислот является сильным окислителем; что может служить дополнительным дестабилизирующим фактором при термодеструкции полимера в отсутствие кислорода воздуха. Об этом свидетельствуют формы ДТА (рис. 3.3), где почти на всем протяжении процесса наблюдается преимущественно затяжной экзотермический тепловой эффект без особых всплесков пиков.

Относительно высокую термостабилизирующую роль бентонита ($E'_{\text{эф}}=78,9$ кДж/моль) можно отнести за счет того, что поверхностные кислотные центры бентонита блокированы четвертичным аммониевым основанием, и поэтому не оказывают заметного влияния на термодеструкцию полимера вплоть до 500° (кривая ДТА, рис. 3.5). Кроме того, дополнительным стабилизирующим фактором могут выступить такие высокоосновные примеси в бентоните как MgO и CaO (около 5%), способные нейтрализовать кислые продукты разложения эпоксиполимерного композиционного материала.

Что касается CuO, то эта добавка также повышает энергию активации основного процесса термодеструкции исходного полимера, однако значительно в меньшей степени, чем ZnO, что по всей видимости связано с невысокой термической стойкостью фосфата меди по сравнению с фосфатом цинка [155 – 157]. Как видно из кривых ДТГ (рис. 3.1, 3.4) максимум скорости разложения в присутствии CuO сдвинут на 30° в низкотемпературную область по сравнению с образцом, наполненным ZnO.

При дальнейшем повышении температуры характер и последовательность тепловых эффектов для каждого образца имеют свои особенности. И, наконец, сильное влияние на термодеструкцию проявляют химические поверхностные свойства добавок.

В высокотемпературной области от 350 до 600°C скорость потери массы исходного образца замедляется и этот процесс сопровождается повышением тепловыделения, что свидетельствует о продолжении реакций структурообразования нелетучих продуктов деструкции – карбонизированный остаток при 600°C составляет (табл. 3.1) 27 %.

Из табл. 3.1 и деривотограмм (рис. 3.2–3.5) видно, что при введении всех без исключения добавок уменьшается выход карбонизированного остатка при термодеструкции и эта величина зависит от характера и величины тепловых эффектов. Как правило, с повышением экзотермического теплового эффекта, растет выход карбонизированного остатка, за исключением образца наполненного V₂O₅, который обладает высокой окисляющей способностью особенно в кислой среде и при высоких температурах, может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях [152] с нелетучими продуктами деструкции, приводящие к снижению коксового остатка.

Таким образом, по усилению эффекта стабилизации эпоксидной композиции пониженной горючести по отношению к термической деструкции изученные добавки можно расположить в следующей последовательности:



Они совпадают с уменьшением основности оксидов и с нейтрализующей способностью кислых продуктов деструкции. Обнаружено, что выход карбонизованного остатка при термодеструкции эпоксидных композиций в зависимости от химической природы добавки увеличивается в следующем ряду:



Исследование влияния металлсодержащих добавок на процессы термоокислительной деструкции эпоксиполимера в присутствии кислорода воздуха представлен на рис. 3.6 – 3.10 и в табл. 3.3 – 3.4. В отличие термодеструкции, ТГА кривая исследованных полимеров при термоокислительной деструкции имеет более сложный вид и на них можно отметить две стадии потери массы. Первая стадия потери массы проходит при температурах 250 – 350°C и вторая, менее выраженная, в интервале 400 – 520°C. Потеря массы исходного полимера на первой стадии при термоокислительной деструкции происходит в том же температурном интервале, что и при термодеструкции, но, с большей (в 2 раза) скоростью и большей (в 1,5 раза) энергией активации процесса (табл. 3.3 и табл. 3.4) и с меньшей (на 10 %) потерей массы образца. Высокотемпературная стадия термоокислительной деструкции проходит с невысокой энергией активации (41,7 кДж/моль). Выход твердого остатка исходного полимера при 600°C немного больше, чем при термодеструкции и составляет 29,8%.

Влияние металлсодержащих добавок на термоокислительную деструкцию также зависит от их кислотно-основных свойств, но это влияние менее заметно, чем при термической деструкции. Проследим это влияние на скорость потери массы, сдвиг по температурной шкале максимальной скорости потери массы, величину эффективной энергии активации и величину выхода твердого остатка.

В ряду ZnO, бентонит, CuO, V₂O₅ уменьшается основность оксидов и увеличивается электронно-акцепторная и протодонорная способность оксидов. Оксиды, стоящие в начале ряда обладают основными свойствами и

способны нейтрализовать каталитическое влияние ортофосфорной кислоты на процессы термоокислительной деструкции, об этом свидетельствует тенденция к вырождению эндотермического пика на ДТА кривой в области 180-190°C, соответствуют разложению аммофоса при введении ZnO, бентонита, и CuO. Вследствие этого снижается скорость максимальной потери массы на первой стадии процесса с 13,4 мг/мин для исходного полимера до 8,9 мг/мин (CuO), 7,8 мг/мин (бентонит) и 7,0 мг/мин (ZnO). Как видим, с увеличением основности оксидов замедляется скорость разложения полимера и в такой же последовательности снижается энергия активации процесса (табл. 3.3) термоокислительной деструкции. При термодеструкции аналогичных композиций как видели раньше (табл. 3.1) наблюдалась термостабилизирующая зависимость.

В присутствии преимущественно кислотного V₂O₅ на ДТА кривой (рис. 3.8) наблюдается смещение эндотермического пика, соответствующего температурное разложение аммофоса, на 40°C в высокотемпературную область, что является положительным фактором с точки зрения эффективности антипиренов в соответствии с известным эмпирическим правилом [99] о сближении температуры разложения потенциального антипирена и температуры точки максимальной скорости разложения полимера до 30-60°C. В отличие от основных оксидов при введении V₂O₅ практически не приводит к изменению потери массы и энергии активации основного процесса (табл. 3.3.) термоокислительной деструкции исходного полимера. Данное обстоятельство может служить основаниям для предположения о незначительном различии в уровне горючести исходного полимера и наполненного V₂O₅, хотя на этой стадии у последнего заметно ниже скорость разложения и выход летучих продуктов деструкции (на 12%).

Высокотемпературная стадия проходит в более широком температурном интервале (360 – 600°C) на ДТА кривой для всех образцов наблюдаются значительные экзотермические эффекты по сравнению с начальной стадией, которые указывают на то, что здесь протекают

преимущественно окислительные процессы связанные с выгоранием нелетучих продуктов с учетом кислорода воздуха, в отличие от термодеструкции, где максимальные тепловые эффекты начинались при температуре 450 – 500°C и были связаны с окислительно-восстановительными реакциями с участием оксидов металлов переменной валентности, в окислительной атмосфере они начинаются на 100° раньше.

Высокотемпературный процесс окисления в значительной степени определяет огнезащитные свойства исследованных материалов. Как правило, чем меньше величина теплового эффекта и больше величина коксового остатка, тем эффективнее материал. Как видно из рис. 3.6 – 3.10, наименьший тепловой эффект наблюдается в исходного полимера, а именно во всем интервале температур (400 – 600°C) экзотермические пики сглажены и наблюдается небольшой всплеск при 550°C, при этом максимальная скорость потери массы происходит при 430°C (табл. 3.3). При введении металлосодержащих добавок наблюдается увеличение экзотермических пиков, при этом пики максимальной скорости потери массы сдвигаются в область более высоких температур. Причем наблюдается такая закономерность – чем больше основность оксида, тем больше сдвиг T_2 в высокотемпературную область, тем меньше скорость потери массы и тем больше энергия активации процесса (за исключением бентонита).

Из табл. 3.3 видно также, что несмотря на различное влияние на температурно-массовые характеристики процесса в присутствии основных оксидов наблюдается одинаковый выход коксового остатка, который составляет 35 – 36% при 600°C и эта величина возросла по сравнению с исходным образцом на столько, на сколько увеличилась процентная концентрация добавки в композиции.

При введении кислотного оксида V_2O_5 (рис. 3.8) уменьшается величина теплового эффекта процесса и значительно возрастает коксовый остаток почти до 45%.

По мнению некоторых исследователей [27], нельзя экстраполировать данные термического анализа (ТГА, ДТА) полимеров в области высоких температур поверхности, наблюдаемых при горении полимеров. Поэтому нами проведены исследования линейного пиролиза в результате воздействия на образцы разогретого до 950°C селитового стержня. Скорость линейного пиролиза эпоксиполимера оценивали по средней скорости потери массы. Представляло также интерес сравнить скорость разложения эпоксиполимеров, полученные ранее обычным термическим методом и методом линейного пиролиза. На рис. 3.11 показана зависимость скорости потери массы эпоксидной композиции ЭКПГ в условиях линейного пиролиза от содержания дымоподавляющих добавок. Из представленных данных видно, что при введении ZnO скорость разложения монотонно понижается с увеличением концентрации добавок, а при введении CuO проходит через небольшой максимум при этом абсолютные значения незначительно отличаются от скорости разложения исходного образца.

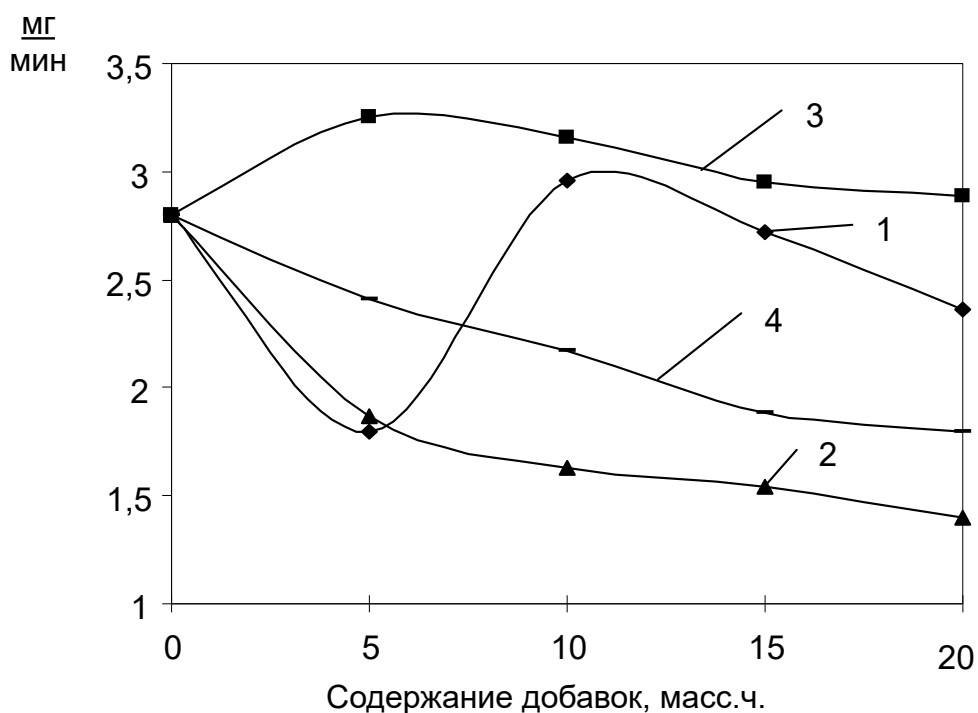


Рис. 3.11. Зависимость скорости потери массы эпоксидной композиции ЭКПГ в условиях линейного пиролиза от содержания дымоподавляющих добавок V₂O₅(1), ZnO (2), CuO (3) и бентонита (4).

Влияние кислотно-основных свойств добавок на скорость разложения, полученные при изучении термоокислительного разложения эпоксиполимеров при более низких температурах и линейного пиролиза, удовлетворительно коррелируют между собой (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Скорость разложения при термоокислительной деструкции и линейном пиролизе эпоксидных композиций.

Композиция	Температура, °C		Скорость разложения, мг/мин	
	Термоокислительная деструкция	Линейный пиролиз на воздухе	Термоокислительная деструкция	Линейный пиролиз на воздухе
ЭКПГ	420 – 440	950	5,6	168,0
ЭКПГ+CuO	445 – 465	950	6,7	189,6
ЭКПГ+ZnO	520 – 540	950	3,5	97,8
ЭКПГ+V ₂ O ₅	495 – 515	950	4,1	177,6

Наблюдаемое изменение скоростей при термоокислительной деструкции и линейного пиролиза свидетельствует об аналогичном влиянии кислотно-основных свойств оксидов на превращения эпоксидных композиций в исследуемых условиях нагрева, а именно с уменьшением основности оксидов увеличивается скорость разложения эпоксиполимера.

Для более полного понимания химических процессов происходящих при термическом и термоокислительном превращении эпоксиполимеров в карбонизованные продукты влияние различных добавок на эти процессы необходимо знать состав летучих продуктов деструкции. В зависимости от наличия тех или иных добавок в исходном полимере изменяется ход пиролитических реакций, выход карбонизованного остатка и состава летучих продуктов.

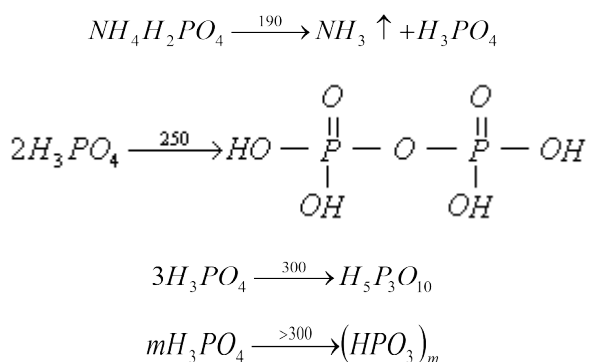
Ранее нами проведены исследования определения состава летучих продуктов разложения в режиме тления и горения эпоксиполимера в присутствии аммофоса, аммофоса и железоксидного наполнителя (аналога активированной базальтовой чешуи, на поверхности которой концентрируются преимущественно оксиды железа в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ форме, стойкая к действия ортофосфорной кислоты) представлена в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Состав продуктов горения

Компонент	Определение количества продуктов горения, мг/г					
	При 400 °С			При 750 °С		
	ЭП	ЭП: аммофос	ЭП: аммофос: ОЖАН	ЭП	ЭП: аммофос	ЭП: аммофос: ОЖАН
Оксид углерода	91,3	58,3	58,3	65,4	89,3	89,3
Диоксид углерода	229,3	215,5	215,5	371,7	398,6	398,6
Углеводороды насыщенные, C ₁ – C ₁₀	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
Алифатические амины	0,02	0,03	0,03	-.	-	0,06
Сосна, смолистый остаток, конденсат	-	-	277,6	-	-	389,8
Потеря массы, %	83,5 ± 7,1	84,5 ± 8,1	67,3 ± 6,1	90,5 ± 6,5	88,9 ± 7,2	88,9 ± 8,4

Из табл. 3.6 видно, что в режиме тления при введении аммофоса заметно снижается содержание оксида углерода, и немного диоксида углерода, что свидетельствует о повышении термоокислительной стабильности эпоксиполимера, оксид железа Fe_2O_3 не влияет на выход CO и CO_2 , но почти на порядок снижает содержание бензола, который является одним из основных источников дымов. Это очевидно связано с тем, что при введении Fe_2O_3 увеличивается термоокислительная стабильность эпоксидной матрицы и при $400^\circ C$ еще не затрагивается деструкции дифенилолпропанового фрагмента сетчатого полимера. Наличие в продуктах термоокислительной деструкции значительного количества не окисленных алифатических углеводородов в присутствии аммофоса еще раз свидетельствует о его термостабилизирующей функции, которые многие авторы связывают с образованием полифосфорных кислот из ортофосфорной кислоты по следующей схеме:



Образованные полифосфорные кислоты образуют стеклоподобный или вязкий расплавленный поверхностный слой, который является физическим барьером для переноса тепла и кислорода к полимеру и диффузии продуктов деструкции.

Снижение содержания кислородсодержащих соединений (ацетон), говорит о том, что фосфорная кислота способствует реакциям дегидратации. Оксид железа незначительно влияет на выход летучих продуктов деструкции (за исключением бензола) следовательно, хотя он и относится к основным

оксидам, не взаимодействует с ортофосфорной кислотой и не снижает ее термостабилизирующую функцию.

Учитывая результаты исследований термо- и термоокислительной деструкций и анализа продуктов деструкции модифицированных аммофосом, ОЖАН и АБЧ эпоксидных композиций можно отметить, что до 400°C наблюдается образование преимущественно алифатических углеводородов, кислородсодержащих соединений (формальдегид, ацетон), алифатических аминов, оксидов азота и эти процессы проходят при невысоких эффективных энергиях активации. Так, $E_{эф}$ брутто-процесса летучих продуктов термодеструкции составляет 40,6 кДж/моль, а при термоокислительной – 62,6 кДж/моль (по данным ТГА) в интервале 280 – 320°C. Относительно низкие значения $E_{эф}$ указывают на радикально-цепной механизм деструкции и инициируется распадом гидроперекисей, которые образуются на стадии их синтеза, хранения и отверждения эпоксидных композиций. На этой стадии деструкция эпоксидной матрицы связана с разрушением кислородсодержащих и азотсодержащих группировок, таких как $C_{\beta}-C_{\alpha}N$, $C-O$, $C-N$, $C_{\beta}-C_{\alpha}O$.

Наиболее сложными по характеру протекания реакций являются процессы деструкции протекающие выше 350–400°C. На этом этапе происходит интенсивный разрыв всех связей основной цепи эпоксиполимера, приводит к образованию большого числа низкомолекулярных продуктов, конденсирующихся при комнатной температуре (табл. 3.6), а также газообразных веществ. Газообразные продукты частично образуются в результате разрушения ароматических ядер. Особенно это видно при введении в композицию оксидов ZnO и CuO , где при термоокислительной деструкции в интервале температур 450–530°C эффективные энергии активации достигают значений 102 кДж/моль и 78 кДж/моль соответственно. Однако, как видно из табл. 3.6, часть ароматических соединений в виде бензола попадает в газовую фазу, что является одной из основных причин повышения дымообразования в режиме горения (750°C).

С целью снижения дымообразования необходимо подобрать эффективные регуляторы дымообразования, которые при этом не повышают горючесть эпоксидных композиций и не снижают другие эксплуатационные свойства.

Для предварительной оценки влияния оксидов металлов переменной валентности на состав летучих продуктов деструкции древесины, покрытой эпоксидной композицией, модифицированной ZnO , CuO , V_2O_5 , газохроматографические исследования по методике описанной в работе [123].

В результате термической деструкции образцов без доступа воздуха были идентифицированы летучие продукты, которые представлены в табл.3.7.

Таблица 3.7

Количественный состав летучих продуктов термической деструкции древесины

Компонент	Содержание компонентов в летучих продуктах деструкции, % об.			
	сосновая древесина			
	необработанная	обработанная композицией		
		ЭКПГ+CuO	ЭКПГ+ZnO	ЭКПГ+V ₂ O ₅
CO	39,08	15,60	18,07	20,21
CO ₂	51,93	35,90	29,47	40,33
CH ₄	6,05	3,42	4,23	1,77
C ₂ H ₆ +C ₂ H ₄	0,45	0,54	0,60	0,48
C ₃ H ₈	0,19	0,21	0	0,18
C ₃ H ₆	0,32	-	-	-
H ₂	0,73	0,68	0,59	0,19
O ₂	0,26	-	-	-
N ₂	0,99	43,65	47,04	36,84

Как видно из табл. 3.7, после пиролиза необработанной и обработанной древесины покрытиями на основе эпоксидной композиции, содержащими аммофос и АБЧ с различными оксидами металлов, смеси продуктов деструкции существенно отличаются содержанием азота, и горючих газов и соотношением CO_2 и CO и их суммарным количеством. При введении оксидов металлов прежде всего изменилось соотношение CO_2 к CO в пользу первого. Это свидетельствует о том, что в присутствии оксидов металлов ускоряются процессы окисления CO до CO_2 , при чем наибольшая окисляющая способность наблюдается для CuO , что является положительным фактором с точки зрения снижения токсичности летучих продуктов деструкции. Кроме того, в присутствии оксидов металлов наибольшее содержание N_2 наблюдается в случае CuO , который как известно является катализатором при реакции дегидрогенизации, дегидрополимеризации, дегидрополиконденсации при повышенных температурах. Как видно из табл. 3.7 в продуктах пиролиза отсутствует бензол, что, по-видимому, связано с невысокой температурой процесса пиролиза. В присутствии CuO наблюдается максимальный суммарный выход негорючих газообразных продуктов термической деструкции в виде N_2 и CO_2 .

Установлено, что с уменьшением основности оксидов увеличивается скорость термоокислительной деструкции, как при объемном, так и в условиях линейного пиролиза.

На основании исследования состава продуктов деструкции эпоксидной композиции пониженной горючести (ЭКПГ) установлен некоторое увеличение содержания бензола в режиме, пламенного горения, что будет способствовать увеличению дымообразования.

Для подавления образования бензола (источника дыма) необходимо повысить количество и качество коксового остатка или перевести бензол в более горючее состояние, или катализировать его гетерогенное окисление. Учитывая проведенные исследования, очевидно, что с этой точки зрения эффективнее использовать V_2O_5 и CuO .

3.2. Влияние добавок на воспламенение, дымообразующую способность и горючесть эпоксиполимеров

Горение полимерных систем может возникнуть в результате экзотермической самоускоряющейся реакции окисления, протекающей в конденсированной фазе, гетерогенной реакции на поверхности или экзотермической реакции газообразных продуктов разложения полимеров с газообразным окислителем. Зарождение и возникновение горения обычных полимерных материалов в тривиальных условиях эксплуатации осуществляется чаще всего в результате газофазного воспламенения горючих продуктов термической и термоокислительной деструкции полимерной матрицы.

Однако до настоящего времени теория газофазного воспламенения и горения полимеров не разработана. Эта проблема весьма сложна из-за того, что до сих пор не ясна химия высокотемпературных процессов разложения, особенно карбонизирующихся полимеров. Одномерные модели воспламенения основаны на многих допущениях, в том числе на постоянстве свойств конденсированных веществ и газообразных компонентов. Как видно из литературного обзора, не вполне ясны и процессы, протекающие при горении и дымообразовании эпоксиполимеров. Поэтому в данном разделе рассмотрим экспериментальные результаты определения таких характеристик газофазного воспламенения, как температуры самовоспламенения ($T_{с.в.}$) и вынужденного воспламенения ($T_{в.в.}$), величины кислородного индекса (КИ) и коэффициента дымообразования (D_m) эпоксидных композиций в зависимости от химической природы металл содержащих добавок.

Температуру воспламенения и самовоспламенения эпоксиполимеров, их дымообразующую способность и горючесть по величине кислородного индекса определяли в соответствии с ГОСТ 12.1.044 – 89 [58].

Представляет также интерес совместно сравнить влияние добавок на $T_{с.в.}$, $T_{в.в.}$, D_m и КИ и на температурно-массовые характеристики при термической и термоокислительной деструкции наполненных полимеров.

Результаты исследования влияния металлсодержащих добавок в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. исходной композиции, на температуру воспламенения и самовоспламенения, коэффициент дымообразования и на величину кислородного индекса представлены в табл. 3.8. Там же представлены данные о влиянии добавок на скорость разложения, выход коксового остатка (по данным ТГА) при термической и термоокислительной деструкции и сумма негорячих газообразных продуктов ($\Sigma(N_2+CO_2)$) пиролиза эпоксидных композиций с добавками.

Таблица 3.8

Влияние металлсодержащих добавок на показатели пожарной опасности и температурно-массовые характеристики композиции ЭКПГ

Композиция	$T_{в.в.},$ °C	$T_{с.в.},$ °C	$D_m, \text{м}^2/\text{кг}$		КИ, %	$T_{1\text{max}},$ (при ТОД)		$T_{2\text{max}},$ (при ТОД)		КО, % (при ТД)	$\Sigma(\text{N}_2+\text{CO}_2)$
			При тлении	При горении		$\frac{\Delta m}{\Delta t},$ $\frac{\text{мг}}{\text{мин}}$	$E_{\text{эф}}$	$\frac{\Delta m}{\Delta t}$	$E_{\text{эф}}$		
ЭКПГ	305	525	1300	580	31	13,4	62,6	5,6	42	27,1	-
ЭКПГ+ZnO	325	525	1370	710	23	7,0	45,9	3,5	102	6,3	76,5
ЭКПГ+бентонит	305	535	1200	620	26	7,8	52,5	3,2	30	8,3	-
ЭКПГ+CuO	305	545	1040	480	29	8,9	52,3	6,7	78	16,6	79,6
ЭКПГ+V ₂ O ₅	305	535	1310	600	28	8,3	61,79	4,1	68	6,9	77,1

Перед тем как показать результаты исследований, необходимо отметить, что дымообразование и горючесть обычно находятся в обратнопропорциональной зависимости, если эти процессы не связаны с каталитическим влиянием активных дымоподавителей или антипирена на указанные характеристики полимеров. Это в большей степени относится к металлсодержащим добавкам, относящихся к переходным металлам.

Как видно из табл. 3.8, температура вынужденного воспламенения почти у всех эпоксиполимеров имеет одинаковое значение и мало зависит от химической природы добавок. Исключение составляет эпоксиполимер с ZnO, при введении которого $T_{в.в.}$ возрастает на 20° , что, как видно из табл. 3.8, связано с наименьшей скоростью разложения данной композиции при термоокислительной деструкции в низкотемпературной области.

Для осуществления газофазного самовоспламенения большое значение имеет скорость образования горючих продуктов, их диффузия в окружающую среду и скорость их окисления. Как известно, для обычных полимеров с увеличением скорости образования горючих продуктов температура самовоспламенения снижается, однако, как видно из табл. 3.8, для эпоксидных композиций наполненных металл содержащими добавками наблюдается противоположная зависимость, а именно с увеличением скорости потери массы и скорости окисления конденсированной фазы при термоокислительной деструкции, температура самовоспламенения композиций возрастает. Так как в исследуемых эпоксиполимерах нет антипирогенных элементов работающих в газовой фазе, то это можно объяснить только изменением соотношения продуктов деструкции в сторону образования большого количества негорючих газов (N_2 , CO_2). Как это видно из табл. 3.8, по эффективности повышения температуры самовоспламенения эпоксидной композиции металлсодержащие оксиды можно расположить в следующей последовательности:



и эта последовательность совпадает с увеличением количества негорючих газов в продуктах термической деструкции древесины, обработанной модифицированными эпоксиполимерами составами.

Из табл. 3.8 видно, что основные оксиды по эффективности снижения дымообразования при тлении и горении располагаются в такой же последовательности:



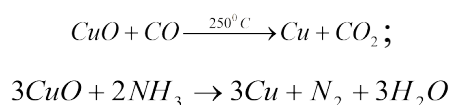
И эта последовательность совпадает со снижением основности оксидов. В такой же последовательности находится увеличение величины кислородного индекса композиции. Кислотный оксид V_2O_5 , не смотря на то, что значительно увеличивает выход коксового остатка при термоокислительной деструкции, не оказывает заметного влияния на дымообразование и величину кислородного индекса по сравнению с эпоксиполимером без добавки.

Особенно интересно то, что при термодеструкции эпоксидной композиции, содержащей исследуемые оксиды, наблюдается обратно пропорциональная зависимость между коэффициентом дымообразования и коксовым остатком при пиролизе. Причем в присутствии кислорода воздуха эта зависимость не соблюдается из-за ингибирующего влияния O_2 на термоокислительные процессы композиции с пониженной горючестью.

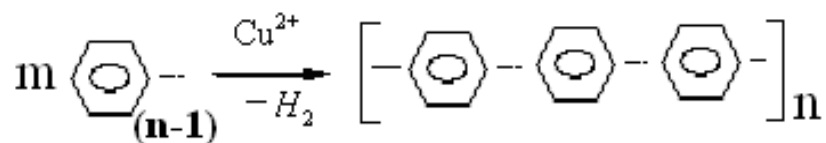
Таким образом, по сравнению с другими добавками, наиболее эффективной дымоподавляющей добавкой, не повышающей горючести эпоксиполимера, является CuO . Это связано с тем, что CuO обеспечивает меньшее снижение коксового остатка при термодеструкции, высокую скорость выгорания нелетучих продуктов деструкции при высоком выходе карбонизованного остатка, а также большее количество негорючих газообразных продуктов термодеструкции.

В литературе отсутствуют данные о механизме дымоподавления в эпоксиполимерах при введении CuO .

Снижение дымообразующей способности эпоксиполимерных композиций пониженной горючести в присутствии CuO можно объяснить возможным его влиянием на снижение концентрации бензола в продуктах деструкции эпоксиполимеров. Можно предположить несколько путей уменьшения концентрации бензола, основного дымообразователя, один из путей, описанных в литературе, обусловлен адсорбцией бензола на чистой, неокисленной поверхности меди, с потерей ароматичности бензола [147]. Этот механизм вполне реален в силу того, что CuO легко восстанавливается при повышенных температурах в присутствии CO, NH₃ по следующей схеме:



Другой путь может быть связан с каталитическим влиянием оксида меди в виде иона Cu²⁺ (в кислой среде) на реакцию дегидрополиконденсации бензола с образованием полипарафенилена по схеме:



эти реакции ведут к повышению коксового остатка и уменьшению содержания бензола в продуктах горения и тления

В случае использования ZnO явно наблюдается антагонизм металл- и фосфорсодержащих веществ обусловленный образованием соответствующего фосфата Zn₃(PO₄)₂, скорость диффузии которого из зоны пиролиза в поверхностную зону не большая и поэтому не обеспечивает рост углеродных слоев на поверхности горящего полимера. В присутствии ZnO наблюдается самое низкое вспучивание полимера при воздействии теплового потока (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Зависимость кратности вспучивания эпоксиполимера от природы и содержания добавок

Композиция	Содержание добавок, масс. ч.				
	0	5	10	15	20
ЭКПГ+ZnO	17	14,7	11,7	10,3	9
ЭКПГ+бентонит	17	20,3	-	-	-
ЭКПГ+CuO	17	18,3	18,7	18,3	18,7
ЭКПГ+V ₂ O ₅	17	19,7	19,3	16,7	14,3

Как видно из табл. 3.8, введение в состав эпоксиполимера металлсодержащих добавок (кроме ZnO) повышают кратность вспучивания эпоксиполимера при воздействии на него теплового потока, что объясняется вышеприведенными выводами при изучении термоокислительной деструкции, а именно – кратность вспучивания коррелирует со скоростью разложения модифицированных эпоксиполимеров при термоокислительной деструкции, что в свою очередь объясняется кислотно-основными свойствами добавок.

3.3. Изучение технологических и эксплуатационных свойств исследуемых эпоксиполимеров

Как известно эксплуатационные характеристики эпоксиполимеров в значительной степени определяются технологическими свойствами полимерного связующего, процессами структурирования, адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз полимер-твердое тело, межмолекулярным взаимодействием и другими факторами [158 – 161].

Введение наполнителей, как правило, оказывает существенное влияние на процессы структурирования, хим- и водостойкость, адгезионно-прочностные, реологические свойства и структуру эпоксиполимеров [162].

Однако при решении вопросов, связанных с созданием трудногорючих, композиционных материалов практически отсутствуют данные о влиянии дисперсных минеральных наполнителей на эксплуатационные свойства эпоксиполимеров.

3.3.1. Изучение термомеханических свойств эпоксиполимеров с пониженной дымообразующей способностью

В результате исследования горючести, технологических свойств разработаны эпоксиаминные композиционные материалы, которые характеризуются пониженной горючестью и дымообразующей способностью. Для дальнейшего исследования огнебиозащитных материалов следует изучить структуру наполненной полимерной сетки. Природа добавок, вводимых в полимерную матрицу, влияют на процесс формирования сетчатого эпоксиполимера и, следовательно, на его структуру и весь комплекс эксплуатационных характеристик [46]. Для эпоксиполимеров изменение температуры стеклования может происходить в любую сторону в зависимости от комплекса физических, физико-химических, химических взаимодействий, действующих на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Более полную информацию о структуре наполненной полимерной сетки дает величина модуля упругости в высокоэластическом состоянии, а также концентрация узлов химической сетки или обратной ее величины молекулярной массы межузлового фрагмента M_c , которую определяют по результатам термомеханических исследований.

Изучено влияние наполнителей различной природы (АБЧ, ОЖАН, МАФ) на структурные параметры полимерной сетки рис. 3.12 и в табл. 3.10.

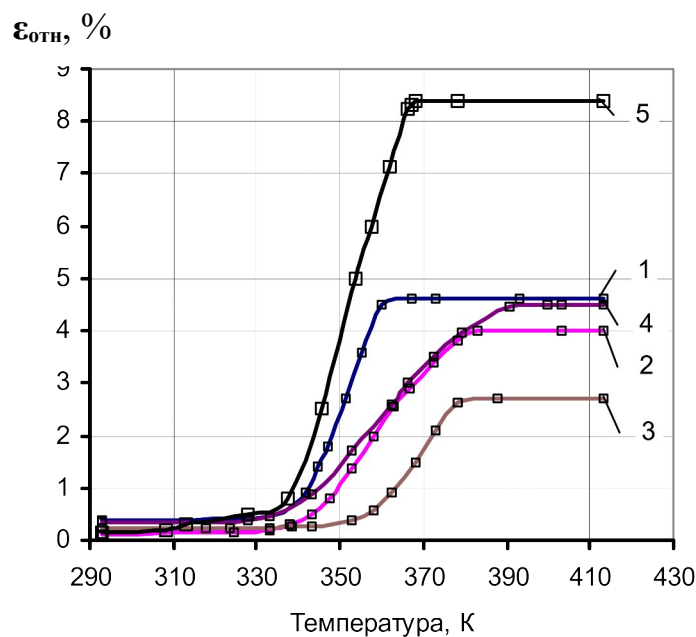


Рис. 3.12. Термомеханические кривые эпоксиполимеров: ненаполненная композиция (1), композиции при введении 15 масс.ч. наполнителя: МАФ (2), ОЖАН (3), АБЧ (4) масс.ч. и совместное введение МАФ и АБЧ (23:15) (5)

Таблица 3.10

Физические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров в зависимости от природы наполнителей

Состав композиции, масс.ч.	T_c , К	ΔT ($T_{вэ}-T_c$), К	$\epsilon_{отн}$, %	E_{∞} , Мпа	M_c , кг/моль
Ненаполненная (ЕП)	338	28	4,6	8,48	280,8
МАФ:АБЧ=23:15	338	29	8,4	4,50	1210,0
(ЕП):МАФ=15	343	53	4,0	9,04	277,5
(ЕП):ОЖАН=15	357	25	2,6	14,07	117,5
(ЕП):АБЧ=15	338	55	4,5	8,67	333,4

Как видно из представленных данных, введение антипирирующей добавки МАФ и термообработанной чешуи АБЧ практически не влияет на T_c наполненного эпоксиполимера. Наполнители АБЧ и МАФ в свою очередь характеризуется наибольшим интервалом перехода наполненного полимера в

высокоэластическое состояние (ΔT), это свидетельствует о более сильном адсорбционном взаимодействии на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Как видно из табл. 3.10. при использовании МАФ длина межузлового фрагмента мало изменяется, а при введении поверхностно активного АБЧ его величина увеличивается почти в 1,2 раза, при введении ОЖАН эта величина уменьшается в 2,3 раза.

Известно, что если есть сильные связи полимера и наполнителя, межфазный слой имеет более высокую температуру стеклования T_g и температура стеклования композиции будет выше. Эта закономерность наблюдается при введении наполнителя ОЖАН в количестве 15 масс.ч. в полимерную матрицу.

Введение совместного сочетания МАФ и АБЧ приводит к значительному повышению величины относительной деформации в высокоэластическом состоянии. Молекулярная масса сегмента повышается в 4 раза по сравнению с ненаполненной композицией и в 3,6 раза по сравнению с другими наполнителями.

Цель данной диссертационной работы является создание эпоксиполимеров пониженной горючести и дымообразующей способности, поэтому термомеханические свойства наполненных эпоксиполимеров далее изучались в зависимости от природы вводимой дымоподавляющей добавки. Данные представлены на рис. 3.13.

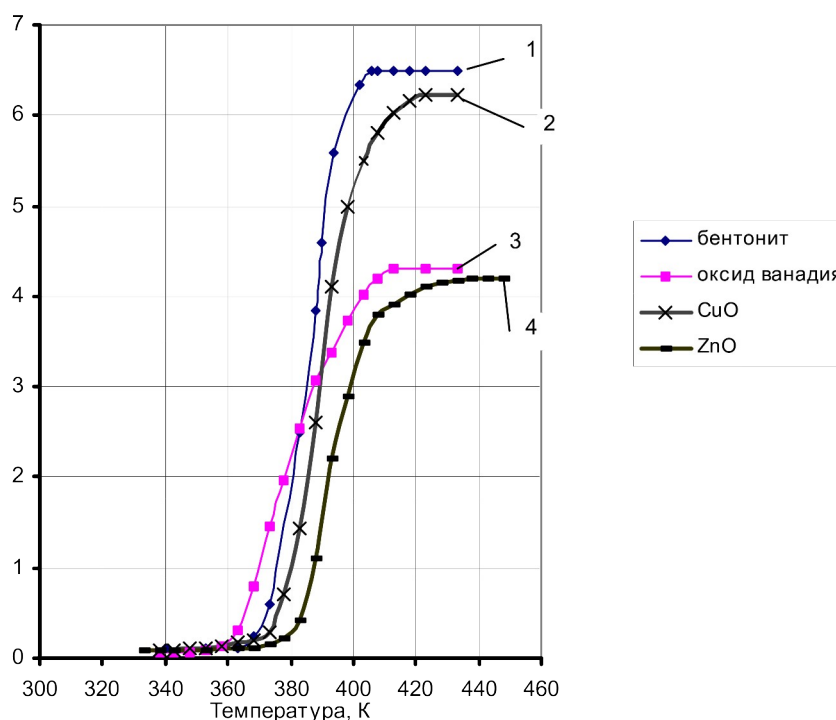
$\epsilon_{отн}, \%$ 

Рис. 3.13. Термомеханические кривые эпоксиполимеров в зависимости от природы вводимой добавки (10 масс.ч.): бентонит (1), CuO (2), V₂O₅ (3), ZnO(4).

Как видно из рис. 3.13, в рассматриваемых системах, при совместном использовании антипирена, наполнителя АБЧ и дымоподавляющей добавки, T_c почти всех композиций выше T_c ненаполненной композиции, при этом образуется полимер с более сшитой структурой. Введение в полимерную матрицу дымоподавляющих добавок значительно повышают молекулярную массу межузлового фрагмента M_c и температуру области перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Физические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров представлены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Физические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров в зависимости от содержания дымоподавляющих добавок

Состав композиции, масс.ч.	T_c , К	ΔT ($T_{вэ}-T_c$), К	$\epsilon_{отн}$, %	E_∞ , МПа	M_c , кг/моль
ЭКПГ+10 масс.ч. бентонита	374	43	6,5	9,0	742,0
ЭКПГ+10 масс.ч. CuO (ЭКПДГ)	377	46	6,2	9,0	775,7
ЭКПГ+10 масс.ч. V ₂ O ₅	362	60	4,3	14,0	509,1
ЭКПГ+10 масс.ч. ZnO	381	51	4,2	16,0	440,3

Для установления зависимости между горючестью, дымообразующей способностью, структурными характеристиками и эксплуатационными свойствами эпоксиполимеров изучены также некоторые прочностные показатели: разрушающее напряжение при изгибе ($\sigma_{изг}$), ударная вязкость (α). Сводные данные представлены в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Свойства и структурные параметры эпоксиполимеров с добавками

Композиция	Содержание добавки, мас.ч.		КИ, %	Оптическая плотность дыма, %	$\sigma_{изг}$, МПа	a , кДж/м ²	$\Delta m/\Delta \tau$, мг/м	T_c , К	ε_{∞} , %
ЭКПГ	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 ₂ O ₅	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	-	-
	бентонит	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

Установлено, что совместное введение в полимерную матрицу антипирирующей добавки МАФ, термообработанной чешуи АБЧ и дымоподавляющей добавки в разной степени влияет на T_c эпоксиполимеров. Различное сочетание действующих элементов МАФ:АБЧ и МАФ:ОЖАН позволяет регулировать физические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров.

3.3.2. Исследование влияния дымоподавляющих добавок на адгезионно-прочностные показатели эпоксиполимеров

При получении композиций, предназначенных для защиты строительных конструкций, решающим фактором является адгезионная прочность полимерного связующего с подложкой. Учитывая полученные возможности регулирования межфазного взаимодействия в эпоксидных наполненных композициях, молекулярной подвижности цепей полимера, представляло интерес исследование влияния дымоподавляющих добавок на адгезионную прочность эпоксидных огнезащитных композиций.

Предварительные исследования показали, что адгезионная прочность клеевого шва эпоксидной композиции и сухой деревянной поверхности больше когезионной прочности деревянной подложки (разрушение происходит по телу древесины). Поэтому изучение прочности адгезионных соединений, образованных сухой поверхностью древесины с эпоксидной композицией, невозможно.

Чтобы облегчить задачу, для исследований адгезионной прочности эпоксидных композиций в качестве подложки использовали стальную подложку из стали Ст3 [136], обладающую более высокой поверхностной энергией. На рис. 3.14 и в табл. 3.13 представлены результаты влияния дымоподавляющих добавок на адгезионную прочность эпоксиполимеров к стали Ст3.

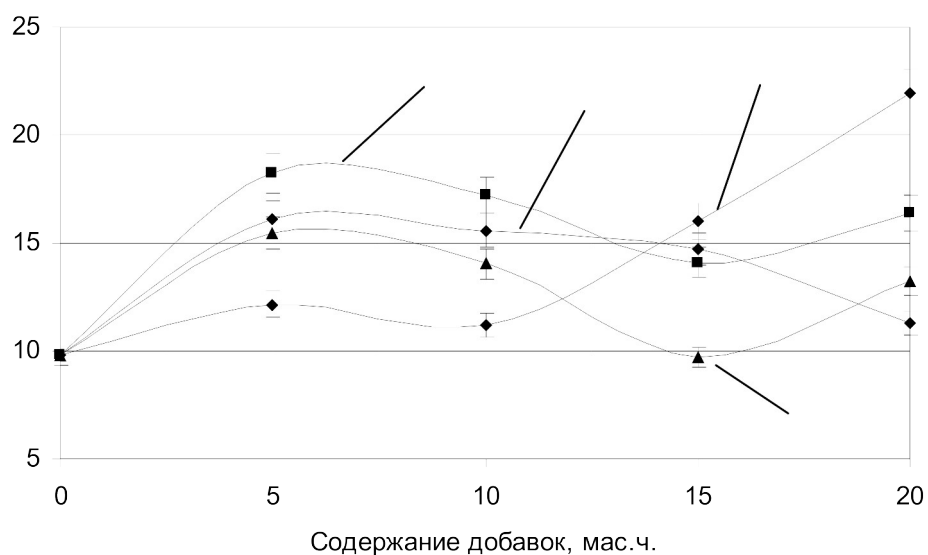
$\sigma_{отр}$, МПа

Рис. 3.14. Зависимость величины адгезионной прочности при отрыве ($\sigma_{отр}$) эпоксидного покрытия ЭКПГ от содержания дымоподавляющих добавок: V_2O_5 (1), ZnO (2), CuO (3) и бентонита (4).

Таблица 3.13

Влияние дымоподавляющих добавок на адгезионную прочность
эпоксиполимера ЭКПГ к стали Ст3

Композиция	$\sigma_{отр}$, МПа				
	Количество добавки, м.ч.				
	0	5	10	15	20
ЭКПГ+ZnO	9,86	18,24	17,23	14,12	16,41
ЭКПГ+ V_2O_5	9,86	15,47	14,04	9,74	13,24
ЭКПГ+CuO	9,86	12,17	11,17	16,02	21,92
ЭКПГ+бентонит	9,86	16,14	15,58	14,73	11,28

Из представленных данных видно, что все дымоподавляющие добавки повышают адгезионную прочность в разной степени. Введение малого количества добавок до 5 масс.ч. приводит к резкому увеличению

адгезионной прочности: ZnO в 1,8 раз, V₂O₅ и бентонит – в 1,6 раз, CuO – в 1,2 раза. Дальнейшее увеличение содержания добавок от 5 до 15 масс.ч. приводит к снижению адгезионной прочности (кроме CuO). Наполнение полимерной матрицы дымоподавляющими добавками (кроме бентонита) от 15 до 20 масс.ч. приводит также увеличению адгезионной прочности в 1,3 – 2,1 раза по сравнению с ненаполненной композицией. Введение 20 масс.ч. бентонита практически не влияет на адгезионную прочность ненаполненной эпоксидной композиции.

Исследовались также изменения показателя ударной вязкости α и разрушающего напряжения при изгибе $\sigma_{изг}$ [139 – 140] эпоксиполимера ЭКПГ от содержания добавок оксида цинка (II), оксида ванадия (V), оксида меди (II) и бентонита (рис. 3.15).

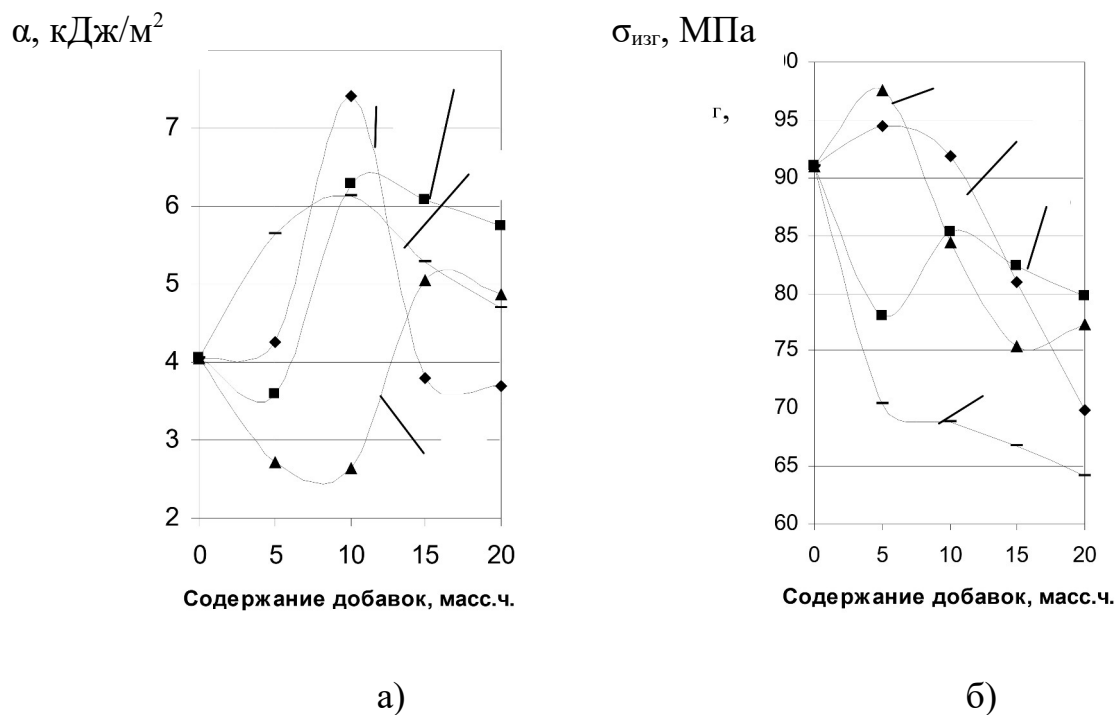


Рис. 3.15. Изменение показателя ударной вязкости α (а) и разрушающего напряжения при изгибе $\sigma_{изг}$ (б) эпоксиполимера ЭКПГ в зависимости от содержания добавок V₂O₅ (1), ZnO (2), CuO (3) и бентонита (4).

Из полученных данных видно, что меняя компонентный состав композиции можно в широких пределах уменьшать горючесть, дымообразующую способность, регулировать технологические свойства и структуру эпоксидных композиций.

3.4. Выводы

1. Показано, что стойкость к термическому и термоокислительному разложению эпоксиполимеров в присутствии оксидов металлов зависит от их кислотно-основных свойств и связана с их способностью к нейтрализации кислых продуктов разложения. С увеличением основности оксидов увеличивается стойкость к термической деструкции, повышается скорость разложения и уменьшается выход карбонизованного остатка эпоксиполимера. При термоокислительной деструкции эпоксиполимер в присутствии оксидов металлов наблюдается обратная зависимость – с увеличением основности снижается энергия активации и скорость разложения.
2. Установлено, что при термической деструкции эпоксиполимера с металлсодержащими добавками максимальный выход коксового остатка (17 %) обеспечивается в присутствии низкоосновного оксида меди (II), а при термоокислительной деструкции – при введении кислотного оксида V_2O_5 (45 %).
3. Установлено, что по эффективности повышения температуры самовоспламенения эпоксиполимеров, модифицированных оксидами металлов их можно расположить в последовательности



совпадающей с увеличением концентрации негорючих газов при термодеструкции, а эффективность снижения дымообразования и

горючести эпоксиполимеров возрастает с уменьшением основности оксидов.

4. Выявлено, что в присутствии оксидов металлов с ростом коксового остатка эпоксиполимера при термодеструкции в инертной среде уменьшается коэффициент дымообразования.
5. Установлено, что обработка древесины огнезащитными эпоксиполимерами изменяет состав газообразных продуктов деструкции древесины в сторону увеличения выхода негорючих газообразных продуктов N_2 и CO_2 . Максимальный выход негорючих газов при деструкции древесины наблюдается в образцах, обработанных эпоксиполимером с дымоподавляющей добавкой оксида меди.
6. Установлено, что наиболее эффективной дымоподавляющей добавкой в составе эпоксиполимера является CuO , обеспечивающий повышение $T_{с.в.}$ на $20^\circ C$ в сравнении с эпоксиполимером без добавки, повышенный коксовый остаток ($KO = 16,6 \%$) при пиролизе в инертной среде по сравнению с эпоксиполимерами с другими добавками, высокую скорость выгорания нелетучих продуктов деструкции ($8,9 \text{ мг/мин}$) с образованием максимальной концентрации негорючих газообразных продуктов ($79,6 \%$).
7. Введение в полимерную матрицу дымоподавляющих добавок значительно повышают молекулярную массу межузлового фрагмента M_c и температуру области перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

РАЗДЕЛ 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТЫ ЭПОКСИДНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ С ПОНИЖЕННОЙ ДЫМООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Создание полимерных материалов пониженной горючести и дымообразующей способности является сложной комплексной задачей. При ее решении необходимо учитывать не только эффективность антипиренов, достижения заданного уровня пожаробезопасности материалов, но и влияние всех используемых веществ на технологические и эксплуатационные свойства материалов, соблюдение санитарно-гигиенических требований, доступность и стоимость компонентов.

Не существует универсальных антипиренов и дымоподавляющих добавок, обладающих всем комплексом свойств, удовлетворяющих всевозможным требованиям современного строительства. Известны антипирены и дымоподавляющие добавки общего назначения или только определенного вида материалов, или даже для конкретной композиции.

Значительную роль приобретают комплексные исследования, направленные на улучшение указанных свойств огнезащитных эпоксидных покрытий. Это достигается путем разработки и создания новых высокоэффективных, более экономичных композиционных составов с применением в качестве наполнителей аммофоса и базальтовой чешуи, а в качестве дымоподавляющей добавки оксидов металлов.

Повышение пожарной безопасности строительных конструкций достигается за счет применения материалов пониженной горючести, снижения их коэффициента дымообразования. Это достигается созданием на поверхности конструкций теплоизоляционных преград (экранов), которые позволяют замедлить прогрев, препятствуют термическому разложению древесины, воспламенению, горению и распространению пламени.

4.1. Определение огнезащитной эффективности эпоксидной композиции с пониженным дымообразованием и горючестью для древесины

Широкое применение в современном строительстве различных типов покрытий для огнезащиты древесины вызывает необходимость определения их огнезащитной эффективности.

Оценка огнезащитной эффективности средств огнезащиты древесины осуществляется согласно ГОСТ 16363 – 98 [127]. Сущность метода заключается в определении потери массы образцами древесины, обработанными испытываемыми покрытиями или пропиточными составами при огневом испытании в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла.

Для определения эффективности огнезащитного действия разработанного материала в качестве покрытий по древесине, испытывали образцы сосны размером 150×60×30 мм покрытые эпоксидной композицией с пониженным дымообразованием и горючестью – ЭКПДГ (приложение В). В результате испытаний потеря массы испытуемых образцов составляла в среднем 2,21 %, что соответствует I группе огнезащитной эффективности для древесины.

Сравнительная оценка эффективности огнезащиты разработанной композиции ЭКПДГ и некоторых известных покрытий приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Результаты испытаний по определению огнезащитной эффективности
материалов

Покрытие	Потеря массы после испытаний, (Δm), %	Группа огнезащитной эффективности
1	2	3
Краска «Termal»	12,0	II
Краска «Betolux»	7,0	I
Краска «Zinolylt»	8,6	I
Покрывающий состав «Vinha»	11,6	II
Эмаль ПФ-114 (белая)	7,6	I
Эмаль ПФ-114 (черная)	10,6	II
Паста «ОПК»	5,45	I
Паста «ВПМ-2»	5,45	I
ЭБЖАМО-1	16,2	II
ЭБОБ	3,7	I
ЭКПДГ	2,21	I

Из таблицы 4.1. видно, что потеря массы разработанного покрытия после испытаний на огнезащитную эффективность в 1,7 раза меньше по сравнению с известной композицией ЭБОБ и в 7,3 раза – по сравнению с композицией ЭБЖАМО-1.

Огнезащитная эффективность покрытия в первую очередь будет зависеть от характеристик вспученного коксового слоя, основной характеристикой которого является кратность вспучивания. Введение в состав эпоксиполимера дымоподавляющих добавок по разному влияет на этот показатель. Результаты испытаний влияния дымоподавляющих добавок на кратность вспучивания эпоксиполимера ЭКПГ показаны в табл. 4.2 и на рис. 4.1.

Таблица 4.2

Влияние содержания дымоподавляющих добавок на кратность вспучивания эпоксиполимера ЭКПГ.

Эпоксиполимер	Кратность вспучивания при содержании добавок, масс.ч.						
	0	1	3	5	10	15	20
ЭКПГ+ZnO	17	-	-	14,7	11,7	10,3	9
ЭКПГ+V ₂ O ₅	17	-	-	19,7	19,3	16,7	14,3
ЭКПГ+CuO	17	-	-	18,3	18,7	16,3	18,7
ЭКПГ+бентонит	17	20	20,7	20,3	-	-	-

Как видно из табл. 4.2, введение в состав эпоксиполимера дымоподавляющих добавок (кроме оксида цинка (II)), приводит к увеличению кратности вспучивания при воздействии теплового потока.

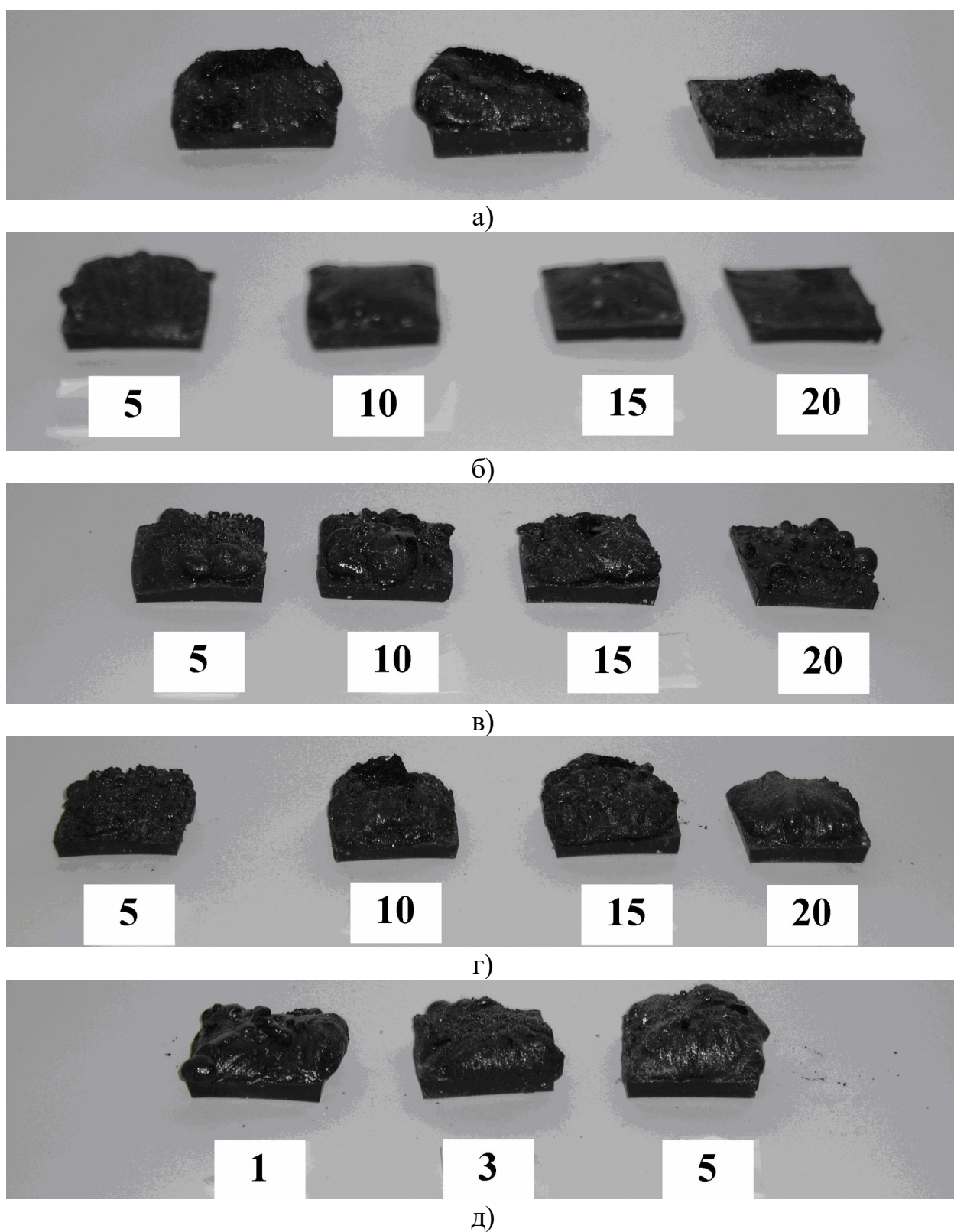


Рис. 4.1. Образцы эпоксиполимера ЭКПГ с различным содержанием дымоподавляющих добавок: без добавок (а), ZnO (б), V_2O_5 (в), CuO (г) и бентонита (д).

Эффективность огнезащиты древесины определяется уровнем ее огнезащитной способности и обуславливается разложением компонентов под воздействием температуры с поглощением тепла и образованием негорючих газов, изменением характера процессов термического разложения материалов в направлении образования кокса, замедлением процессов окисления в газовой и конденсированной фазах [124].

Для определения количественного и качественного состава продуктов пиролиза древесины проводят газохроматографические исследования. Результаты газохроматографического анализа полученных горючих газовых смесей показаны в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Количественный и качественный состав газообразных продуктов термической деструкции древесины

Компонент	Содержание компонентов в летучих продуктах деструкции, % об.	
	сосновой древесины	сосновой древесины обработанной композицией ЭКПДГ
CO	39,08	15,60
CO ₂	51,93	35,90
CH ₄	6,05	3,42
C ₂ H ₆ +C ₂ H ₄	0,45	0,54
C ₃ H ₈	0,19	0,21
C ₃ H ₆	0,32	не обнаружено
H ₂	0,73	0,68
O ₂	0,26	не обнаружено
N ₂	0,99	43,65

По результатам процесса пиролиза древесины сосны можно утверждать, что значительную пожарную опасность представляют горючие

газовые смеси водорода с метаном и окислителем, которые образуются в процессе разложения древесины под воздействием тепла.

Как видно из таблицы, после пиролиза необработанной и обработанной древесины разработанными покрытиями на основе эпоксидианового олигомера, смеси продуктов деструкции существенно отличаются по содержанию азота и количеством горючих газов. После обработки древесины композицией ЭКПДГ в продуктах пиролиза количество горючих газов уменьшилось 1,6 раза, оксида углерода – в 1,5 раза, количество азота увеличилось в 43 раза.

О снижении горючести обработанных деревянных конструкций можно судить по соотношению горючих и негорючих газов в продуктах деструкции материала. О снижении дымообразующей способности – по количеству оксида углерода (СО).

Таким образом, разработанная композиция ЭКПДГ по результатам испытаний ГОСТ 16363 – 98 [127] позволяет обеспечить I группу огнезащитной эффективности для древесины при потере массы образца 2,21%.

4.2. Изучение пожарной опасности разработанных эпоксидных композиций по стандартам для электротехнических изделий

По статистическим данным, источником зажигания в 35 % случаев пожаров является тепловые проявления электрической энергии. В связи с этим представляло интерес провести испытания пожарной опасности разработанного материала по стандартам для электротехнических изделий.

Испытания по определению температуры воспламенения от раскаленной проволоки проводились согласно ГОСТ 27483 – 87 [129]. За температуру воспламенения принимается температура на 25°C больше от максимальной температуре, при которой не происходит возгорания трех

испытываемых образцов. Под возгоранием образца принимают продолжительность его самостоятельного горения больше 5 с.

Испытание игольчатым пламенем проводили по ГОСТ 27484 – 87 [130]. Цель испытаний – подтвердить, что при определенных условиях пламя горелки не вызовет воспламенения образца или горючий элемент, который может быть воспламенен от пламени горелки, имеет ограниченные время горения и степень повреждения, а также не способствует распространению загорания, вызванного открытым пламенем или отделением от него горящих и раскаленных частиц. Согласно ГОСТ 27484 – 87 [130] образец считается прошедшим испытание если он не воспламенился; если пламя, горящие или раскаленные частицы, отделявшиеся от образца при испытании, не способствовали распространению загорания на окружающие элементы или на слой под образцом, а также если по истечении времени приложения пламени горелки к образцу отсутствовало его свечение или открытое пламя; если продолжительность самостоятельного горения не превышала 30 с.

Испытания на трекингостойкость проводили по ГОСТ 27473-87 [132]. Данный метод позволяет определить относительное сопротивление твердых электроизоляционных материалов образованию токопроводящих мостиков при напряжениях до 600 В. В процессе испытаний на поверхности образца размерами 15×15×3 мм размещают 2 платиновых электрода на расстоянии 4 мм друг от друга, на электроды подают ток. После этого капли электролита наносят на поверхность образца до тех пор, пока не произойдет замыкания в результате образования токопроводящего мостика или пока не будет нанесено 50 капель. В результате этих испытаний определяют сравнительный индекс трекингостойкости (СИТ) и глубину эрозии. За СИТ принимается напряжение, если при напряжении меньшем на 25 В, 5 образцов выдерживают 100 капель электролита. Глубина эрозии измеряется на пяти образцах, испытанных под напряжением, соответствующим СИТ.

Класс горючести определяли в результате испытаний горелкой Бунзена по ГОСТ 28157-89 [131]. Испытания проводят на пяти образцах, имеющих

форму брусков длиной (125 ± 5) , шириной 10–13 и толщиной 1–13 мм. Сущность метода заключается в определении времени горения и тления вертикально закрепленного образца. По стойкости к горению вертикально закрепленные образцы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1 и ПВ-2 (пламя горелки является источником воспламенения вертикально закрепленного образца). Материалы, отнесенные к категории ПВ-0, должны удовлетворять следующим требованиям:

- время горения образца не должно превышать 10 с после каждого приложения пламени;
- суммарное время горения серии из пяти образцов после двукратного приложения пламени не должно превышать 50 с;
- ни один образец не должен гореть или тлеть до зажима;
- гигроскопическая хирургическая вата, находящаяся на расстоянии 300 мм под образцом, не должна воспламеняться падающими частицами вещества;
- ни один образец не должен гореть и тлеть более 30 с после второго удаления пламени.

Полученные в результате испытаний данные представлены в табл. 4.4. Для сравнения были выбраны ненаполненная композиция ЭГ и композиции пониженной горючести: ЭПГ-1, содержащая 26 масс. % брома [25].

Таблица 4.4

Показатели пожарной опасности эпоксиполимеров

Показатели пожарной опасности (ГОСТ, ДСТУ)	Эпоксиполимеры		
	ЭГ	ЭКПДГ	ЭПГ-1
Испытания по определению температуры воспламенения от раскаленной проволоки, °С (ГОСТ 27483 – 87)	725	700	930
Испытание игольчатым пламенем (ГОСТ 27484 – 87): продолжительность самостоятельного горения, с	Полное сгорание образца	4,1	3
Испытания на трекингостойкость (ГОСТ 27473-87): • глубина эрозии, мм • индекс трекингостойкости	0,5 СИТ-600-0,5	1,2 СИТ-325(300)-1,2	1,4 СИТ-600-1,4
Испытания горелкой Бунзена и определения класса горючести (ГОСТ 28157-89)	ПГ 3-75	ПВ-0	ПВ-0

В результате испытаний эпоксиполимеров по стандартам для электротехнических изделий установлено, что использование эпоксидного покрытия ЭКПДГ, в сравнении с ЭГ, позволяет снизить время самостоятельного горения образца до 4,1 секунды при испытании игольчатым пламенем и перевести материал из группы ПГ-3-75 (ЭГ) в группу ПВ-0 при испытании горелкой Бунзена.

Разработанная композиция ЭКПДГ имеет достаточный уровень пожарной безопасности для применения ее в изделиях электротехнического назначения. При этом, разработанная композиция дает возможность отказаться от применения галогенов и понизить дымообразующую способность изделий этого класса.

4.3. Определение индекса потенциальной опасности эпоксиполимеров

В работах [163, 164] авторы предлагают использовать результаты комплексной оценки пожарной опасности и токсикометрии материалов для определения индекса потенциальной опасности по следующей формуле:

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

где PHI – индекс потенциальной опасности;

$W_{\max}$ – максимальный процент потери массы на любом 100-градусном участке кривой «температура-потеря массы»;

D_m – удельная оптическая плотность дыма;

ΔH_c – теплота сгорания;

KI – кислородный индекс;

$T_{\max}$ – температура, соответствующая максимальной потере массы;

H_{CL50} – показатель токсичности продуктов горения.

Поэтому нами был проведен расчет индекса потенциальной опасности эпоксиполимеров на основе результатов определения пожарной опасности и токсичности.

Исходные данные для расчета, полученные в результате экспериментальных исследований, представлены в табл. 4.5. Для сравнительной оценки пожарной опасности были выбраны следующие композиции: ненаполненная композиция ЭГ и композиции пониженной горючести: ЭПГ-1, содержащая 26 масс. % брома, и ЭПГ-2 – 3,5 масс. % фосфора [25].

Таблица 4.5

Пожарная опасность и токсичность эпоксиполимеров

Показатель (ГОСТ, ДСТУ)	Эпоксиполимеры			
	ЭГ	ЭКПДГ	ЭПГ-1	ЭПГ-2
1	2	3	4	5
Группа трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов (ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.3)	горючий, средней воспламеняемости			
Кислородный индекс, КИ, % (ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.14)	19	29	27	29
Нижняя теплота сгорания, ΔH_c , кДж/кг (ГОСТ 21261)	31590	23500	21240	28140
Коэффициент дымообразования, D_m , м ² /кг, (ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.18):				
• при тлении	1307,5	1040	1249	1339
• при горении	552,61	480	901	487
Максимальный процент потери массы, W_{max} , % (по данным термогравиметрического анализа):				
• при тлении $T_{max} = 400^\circ\text{C}$	46,0	46,4	40	35,5
• при горении $T_{max} = 600^\circ\text{C}$	99,8	64,8	83	75

Продолжение табл. 4.5

1	2	3	4	5
Показатель токсичности продуктов горения, H_{CL50} , г/м ³ (ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.20): • при 400°С • при 750°С	66,2 72,4 умеренно -опасные	91,2 74,9 умеренно -опасные	81,4 98,1 умеренно -опасные	70,7 72,3 умеренно -опасные
Индекс потенциальной опасности РНІ: • при тлении • при горении	2244 1450	637 385	717 687	969 561

Как видно из представленных данных видно, что все композиции относятся к группе горючих материалов средней воспламеняемости и их применение позволяет получить «самозатухающие» полимерные материалы с КИ > 27–29%.

Введение в состав композиции ЭКПДГ оксида меди (II) приводит к значительному снижению коэффициента дымообразования по сравнению с бромсодержащей композицией ЭПГ-1 в 1,2 раза при тлении и в 1,9 раза – при горении. При сравнении с ненаполненной ЭГ композицией коэффициент дымообразования снижается в 1,2 раза при горении, а при тлении – в 1,3 раза. Если сравнивать с ЭПГ-2, то снижение дымообразования наблюдается только при тлении в 1,3 раза.

По показателям токсичности покрытие ЭКПДГ относится к классу умеренно-опасных материалов.

Снижение коэффициента дымообразования покрытия ЭКПДГ приводит к уменьшению индекса потенциальной опасности в 1,4-3,6 раза при горении и 1,1-3,4 – при тлении по сравнению с композициями ЭГ, ЭПГ-1 и ЭПГ-2.

Таким образом, при наборе соответствующих статистических данных по различным полимерным материалам и определив индекс потенциальной опасности можно описывать их реальное поведение в условиях пожара.

4.4. Разработка технической документации на предложенную огнезащитную композицию ЭКПДГ

Практическое применение разработанной композиции ЭКПДГ требует составления технических условий и технологической инструкции (приложения Д и Ж).

4.4.1. Составление проекта технических условий на эпоксидную композицию с пониженными дымообразованием и горючестью

Составление проекта технических условий (ТУ) на эпоксидную композицию с пониженными дымообразованием и горючестью (ЭКПДГ) проводилось совместно с ООО «РОСТА» в г. Харьков. При составлении ТУ руководствовались ДСТУ 1.3 [165] и КНД 50-009 [166].

Разработанные технические условия распространяются на эпоксидную композицию с пониженными дымообразованием и горючестью – «ЭКПДГ», применяемую в строительстве.

Эпоксидная композиция представляет собой двухкомпонентную систему на основе эпоксидиановой смолы, состоящую из наполненной смоляной части и аминного отвердителя. В качестве наполнителей используется аммофос (МАФ) ГОСТ 18918-73, активированная базальтовая чешуя (АБЧ) ТУ У 24.3-31292535-001.2002, оксид меди (II) ТУ 6-09-02-421-87 и биоцидная добавка «Гембар» ТУ У 24.2-21643506.002.97.

Покрытие изготавливают в виде двух компонентов: полуфабрикатов покрытия и отвердителей, поставленных комплектно. Перед применением в

полуфабрикат покрытия вводят отвердитель из расчета на 100 частей полуфабриката покрытия – 20 частей отвердителя по массе.

Состав может наноситься кистью, валиком при температурах от 5°C до 40°C и относительной влажности воздуха не выше 70%.

Основными потребителями являются строительные организации различных форм собственности, производящие огнезащитные работы и имеющие лицензии Управления Государственной пожарной охраны МЧС Украины.

Эпоксидная композиция с пониженным дымообразованием и горючестью - «ЭКПДГ» (далее «композиция») должна соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по технологической инструкции, утвержденной в установленном порядке.

Композиция должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 4.6.

Для разбавления покрытия ЭКПДГ до рабочей вязкости 20-30 с. по вискозиметру ВЗ-4 при $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ применяют растворитель Р-5 по ГОСТ 7827-74.

При работе с композицией и ее компонентами следует обеспечить безопасные для работающих условия в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88.

При работе с композицией необходимо придерживаться требований НАПБ А.01.001 – 04 «Правила пожарной безопасности в Украине».

Производственные помещения должны отвечать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 – 91, иметь эффективную приточно-вытяжную вентиляцию по ГОСТ 12.4-021, СНиП 2.04.05, горячую и холодную питьевую воду по ГОСТ 2874.

Электрооборудование, перемешивающие устройства должны быть исполнены во взрывобезопасном исполнении, в соответствии с ГОСТ 12.2.003.

Таблица 4.6

Технологические и эксплуатационные свойства ЭКПДГ

Наименование	Норма	Метод анализа
Покрытие в неотвержденном состоянии должно удовлетворять следующим требованиям:		
Внешний вид	однородная пастообразная масса черного цвета, без посторонних включений.	По п. 6.2
Жизнеспособность при температуре 20÷25°C, ч	1,0÷1,5	ГОСТ 20835-75
Время высыхания до степени 3 при температуре 20±2°C, ч	12	ГОСТ 19007-73
Условная вязкость полуфабриката по вискозиметру ВЗ-4 при 20,0 ± 0,5°C, с	20-30	ГОСТ 8420-74
Покрытие в отвержденном состоянии должна удовлетворять следующим требованиям:		
Группа огнезащитной эффективности	I группа	ГОСТ 16363
Величина кислородного индекса, %, не менее	29	ГОСТ 12.1.044
Стойкость пленки при 20 ±2 °C к действию воды, ч, не менее	24	ГОСТ 21064
Адгезионная прочность методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	ГОСТ 15140
Твердость покрытия по маятниковому прибору, условные единицы, не менее	0,55-0,7	ГОСТ 5233
Коэффициент дымообразования, м ² /кг: • при горении • при тлении	480 1040	ГОСТ 12.1.044
Устойчивость к воздействию плесневых грибов, балл, не более	2	ГОСТ 9.048 - 9.049-75

К самостоятельной работе с химическими веществами допускаются лица не моложе 18 лет, которые прошли медицинский осмотр согласно приказа МЗ Украины № 45 от 31.03.94 г.

Гигиенические требования к технологическому процессу, методам охраны окружающей среды регламентируется ГОСТ 12.3.002, ГОСТ 12.2.003, ГОСТ 12.1.005.

При работе с композицией необходимо руководствоваться правилами обращения с компонентами состава.

4.4.2. Составление технологического регламента изготовления эпоксидной композиции с пониженным дымообразованием и горючестью

До начала работ проверяют качество исходных материалов и их соответствие стандартам и техническим условиям. При необходимости сушат наполнитель МАФ при температуре $55 \div 60^\circ\text{C}$. Остаточная влажность наполнителя АБЧ и оксида меди (II) должна быть не более 1%, а МАФ – 0,5%. Остальные материалы не требуют специальной подготовки.

Приготовление покрытия может осуществляться механическим способом или вручную.

Рецептура композиции, масс. ч.:

Эпоксидная смола ЭД-20	100
Гембар	2
Олигоэфиртриэпоксидный олигомер марки Лапроксид-503 (ГЭПТ-2)	5
Моноцианэтилдиэтилен триамин марки УП-0633 М	20
Активированные базальтовые чешуйки (АБЧ)	15
Моноаммонийфосфат (МАФ)	23
Оксид меди (II)	10

В соответствии с рецептурой дозирование количества эпоксидной смолы с температурой $30\div 40^{\circ}\text{C}$, Гембар и Лапроксид-503 вливают в подходящую чистую и сухую емкость, смешивают с помощью механической мешалки (электродрель с насадкой). Полученную однородную смесь переливают в мешалку, загружают наполнители АБЧ, МАФ, оксид меди (II) и перемешивают до полной однородности. Дозирование наполнителей производится по массе с плотностью $\pm 1,5\%$. Готовую смоляную часть выгружают в бидоны и маркируют.

Отвердитель моноцианэтилдиэтилентриамин марки УП-0633М смешивают со смоляной частью непосредственно перед применением. Приготовленный компаунд выдерживают на воздухе в течении 15 мин. Для удаления пузырей воздуха, образовавшихся при перемешивании.

Количество рабочего состава покрытия определяется возможностью его использования в течение $40\div 60$ мин при температуре $20\div 25^{\circ}\text{C}$.

Покрытие изготавливают в виде двух компонентов: полуфабрикатов покрытия и отвердителей, поставляемых комплектно. Перед применением в полуфабрикат покрытия вводят отвердитель из расчета на 100 частей полуфабриката покрытия – 20 частей отвердителя по массе.

4.5. Расчет себестоимости композиции ЭКПДГ

Эпоксидная композиция с пониженными дымообразованием и горючестью (ЭКПДГ) внедрена в производство ООО «РОСТА» (г. Харьков) (приложение 3). На предприятии ООО «РОСТА» спроектирована линия производства эпоксидной композиции ЭКПДГ с пониженными уровнями горючести и дымообразующей способности с производительностью 2 000 т/год.

Для производства эпоксидной эмали будут использоваться сырьевые материалы выпускаемые промышленностью Украины.

Калькуляция себестоимости продукта на 1 т эмали приведена в табл.

4.7.

Таблица 4.7

Калькуляция себестоимости продукта на 1 т

Статья расходов	Величина на единицу, грн
1. Материальные затраты	
1.1 Сырье и материалы	13461,00
2. Энергозатраты	
2.1 Электроэнергия	188,60
2.2 Вода	2,40
ИТОГО	13652,00
3. Оплата труда	
3.1 Основная заработная плата основных производственных, вспомогательных рабочих, руководителей и специалистов	50,32
3.2 Отчисление в государственный пенсионный фонд	1,89
3.3 Отчисление на государственное социальное страхование	0,24
3.4 Отчисление в фонд страхования по безработице	0,09
ИТОГО условно переменные затраты	13704,54
4. Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования	19,87
5. Общепроизводственные расходы	20,30
6. Общехозяйственные расходы	39,04
7. Прочие расходы	
7.1 Коммунальный налог	0,04
ИТОГО производственная себестоимость	13783,79
8. Внепроизводственные расходы	217,59
ИТОГО полная себестоимость	14001,38
12. Отпускная цена	17501,73

Одним из наиболее распространенных огнезащитных покрытий, применяемым для защиты древесины является огнезащитное покрытие «Эндотерм 400202», выпускаемое НПП «Спецматериалы» (г. Донецк). Сравнительные показатели качества покрытия «Эндотерм 400202» и эпоксидной композиции с пониженным дымообразованием и горючестью – ЭКПДГ, приведены в табл. 4.8. В таблице также показаны свойства наиболее близких по составу композиций: ЭГ, ЭБЖАМО и ЭБОБ.

Таблица 4.8

Показатели качества композиции ЭКПДГ и других известных покрытий.

Показатель качества	Эпоксиполимер				
	ЭГ	ЭБЖАМО	ЭБОБ	ЭКПДГ	Эндотерм 400202
1	2	3	4	5	6
Цвет	Бело-желтый	Коричневый	Коричневый	Черный	Белый
Жизнеспособность при температуре 20÷25°C, ч	2,0	1,5	1,0 -1,5	1,0÷1,5	-
Время высыхания до степени 3 при температуре 20±2°C, ч	12	12	12	12	5
Условная вязкость полуфабриката по вискозиметру ВЗ-4 при 20,0 ± 0,5°C, с	20-30	20-30	20-30	20-30	-
Группа огнезащитной эффективности по древесине: - при расходе, кг/м ² - потере массы, %	-	II 1,2 16,2	I 1,2 3,7	I 1,2 2,21	I 0,3 -
Величина кислородного индекса, %, не менее	19	34	25,5	29	-

Продолжение таблицы 4.8

1	2	3	4	5	6
Показатель токсичности продуктов горения, H_{CL50} , г/м ³ : - при 400°С - при 750°С	66,2 72,4	102,5 51,7	- -	91,2 74,9	- -
Адгезионная прочность методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	1	1	1	1
Эластичность при изгибе, мм	40	50	50	50	40
Твердость покрытия по маятниковому прибору, условные единицы, не менее	-	-	-	0,55-0,7	-
Коэффициент дымообразования, м ² /кг: - при горении - при тлении	553 1308	823 974	560 1280	480 1040	- -
Устойчивость к воздействию плесневых грибов, балл, не более	5	5	2	2	-

Продолжение таблицы 4.8

1	2	3	4	5	6
Коэффициент вспучивания, не менее	-	-	15	20	10
Условия эксплуатации	-	-	При температурах от-20 до+80°С.	При температурах от-20 до+80°С.	В закрытых помещениях (при отсутствии воздействия атмосферных осадков, прямого солнечного излучения и отсутствие конденсации влаги). При температурах от-20 до+50°С.
Срок эксплуатации, лет	5	10	10	10	5-15
Индекс потенциальной опасности РНІ					
• при горении	1142	1007	-	637	-
• при тлении	2606	286	-	385	-
Цена на 1 м ²	14	35	18	18	25

Как видно из табл. 4.8, разработанная эпоксидная композиция ЭКПДГ имеет пониженный коэффициент дымообразующей способности при сравнении с известными композициями подобного состава. При этом горючесть ЭКПДГ остается сравнительно низкой ($KИ = 29 \%$). Применение композиции для защиты древесины позволяет обеспечить I группу огнезащитной эффективности согласно ГОСТ 16363 – 98. Пониженный коэффициент дымообразования и пониженная горючесть позволяют снизить индекс потенциальной опасности композиции при горении по сравнению с известной ЭБЖАМО на 35%.

4.6. Выводы

1. Совместное применение в качестве наполнителей аммофоса, активированной базальтовой чешуи и дымоподавляющей добавки оксида меди (II) позволяет получить «самозатухающее» эпоксидное покрытие ($KИ = 29\%$) с коэффициентом дымообразования равным 480 (1040) $\text{м}^2/\text{кг}$ при горении (тлении), что в 1,2 (1,9) раза ниже известной бромсодержащей композиции пониженной горючести ЭПГ-1.
2. В результате исследований разработанной огнезащитной композиции установлено, что по эффективности огнезащиты покрытие ЭКПДГ соответствует I группе огнезащитной эффективности для древесины, а потеря массы испытуемых образцов составляет в среднем 2,21 %, что в 2 раза меньше по сравнению с пастой «ВПМ-2» и в 5,4 раза – по сравнению с краской «Termal».
3. Уменьшение коэффициента дымообразования позволяет уменьшить индекс потенциальной опасности в 1,4-3,6 раза при горении и 1,1-3,4 – при тлении по сравнению с ненаполненной, бром содержащей и фосфор содержащей композициями .

4. В результате испытаний эпоксиполимеров по стандартам для электротехнических изделий установлено, что использование эпоксидного покрытия ЭКПДГ, в сравнении с ЭГ, позволяет снизить время самостоятельного горения образца до 4,1 секунды при испытании игольчатым пламенем и перевести материал из группы ПГ-3-75 (ЭГ) в группу ПВ-0 при испытании горелкой Бунзена.
5. Разработанная композиция ЭКПДГ имеет достаточный уровень пожарной безопасности для применения ее в качестве электроизоляционного материала. При этом, разработанная композиция дает возможность отказаться от применения галогенов, понизить дымообразующую способность изделий электротехнического назначения.

ВЫВОДЫ

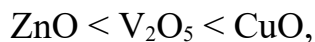
В работе получены научно обоснованные результаты, которые в совокупности и в результате теоретических и экспериментальных исследований позволяют решить важную научно-практическую задачу разработки эпоксидных композиций пониженной горючести и дымообразующей способности для повышения эффективности противопожарной защиты древесины.

1. В диссертации представлено теоретическое обобщение механизмов дымообразования при горении полимеров и новое решение научной практической задачи снижения пожарной опасности древесины благодаря использованию эпоксидных композиций с пониженной дымообразующей способностью, модифицированных фосфоразотсодержащими добавками в сочетании с оксидами переходных металлов.
2. Показано, что с увеличением основности оксидов увеличивается стойкость к термической деструкции эпоксиполимера, повышается скорость разложения и уменьшается выход карбонизированного остатка. При термоокислительной деструкции наблюдается обратная зависимость, т.е. с увеличением основности оксидов снижается энергия активации и скорость разложения эпоксиполимера.
3. Установлено, что определяющее влияние на снижение дымообразования и горючесть эпоксиполимеров в присутствии оксидов переходных металлов зависит от их кислотно-основных свойств и их способности к нейтрализации кислых продуктов деструкции. Эффективность оксидов металлов возрастает с уменьшением их основности и располагается в ряд:



4. Установлено, что повышение огнезащитных свойств эпоксиполимеров связано с повышением температуры их самовоспламенения и зависит от свойств применяемых дымоподавляющих добавок. По

эффективности используемые оксиды металлов можно расположить в последовательности



совпадающей с увеличением концентрации негорючих газов при термодеструкции. Эффективность снижения дымообразования и горючести эпоксиполимеров в присутствии оксидов металлов возрастает с уменьшением основности оксидов.

5. Установлено, что наиболее эффективной дымоподавляющей добавкой среди оксидов металлов является оксид мели (II), позволяющий снизить на 20 – 25% коэффициент дымообразования, повысить на 40°C температуру самовоспламенения и более чем в 2,5 раза величину коксового остатка при пиролизе в инертной среде по сравнению с другими добавками, обеспечить высокую скорость выгорания не летучих продуктов деструкции с образованием максимальной концентрации негорючих газообразных продуктов.
6. Показано, что совместное применение в качестве наполнителей аммофоса, активированной базальтовой чешуи и дымоподавляющей добавки оксида меди (II) позволяет получить «самозатухающую» эпоксидную композицию (КИ = 29 %) и уменьшенным до 25 % коэффициентом дымообразования. Это позволяет уменьшить индекс потенциальной опасности в 1,4-3,6 раза при горении и 1,1-3,4 – при тлении по сравнению с ненаполненной, бромсодержащей и фосфоразотсодержащей композициями.
7. Определена пожарная опасность эпоксиполимеров по стандартам для электротехнических изделий и установлено, что использование разработанного эпоксидной композиции ЭКПДГ, в сравнении с ненаполненной композицией позволяет снизить время самостоятельного горения образца до 4,1 секунды при испытании игольчатым пламенем и перевести материал из группы ПГ-3-75 в группу ПВ-0 при испытании горелкой Бунзена.

8. Установлено, что эпоксидная композиция с пониженным дымообразованием при ее нанесении обеспечивает I группу огнезащитной эффективности для древесины с потерей массы образца 2,21 %. Разработано проект технических условий (ТУ У 02071174.034–2006) и технологическая инструкция, которые на изготовление и применение ЭКПДГ. Результаты работы внедрены ООО «РОСТА» (г. Харьков) в качестве огнезащитного покрытия для древесины, что позволило снизить пожарную опасность объектов предприятия, и в учебный процесс Университета гражданской защиты Украины.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Про пожежну безпеку: Закон України від 17.12.93 // Відомості Верховної ради України – 1999. – №20–21. – С. 190.
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. Биоцидные 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. – 240 с., (Серия «Пожарная безопасность предприятия»).
18. Пат. 7851 А Украины, МПК С 04 В 7/14. Огнезащитный состав / Крикунов Г.Н., Беликов А.С., Залуний 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., Бесшапошникова 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, МПК⁷ 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; Опубл. 15.08.2000.
24. Пат. 2224775 Россия, МПК⁷ С 09 D 5/18. Огнезащитная вспучивающая краска / Заваткин С.С., Фалора В.Н., Владиславлева Е.Ю. (Украина); №20031109227/04; Заявл. 17.04.2003; Опубл. 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 снжения 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. Головненко, 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, Rpozygocky 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 stucznych, kanerukow i dумы. Stan akletuany i perspectiwy zozwoju. // Chemik. – 1999. – 52. – № 7. – С. 167–172.
40. Weil Edward B., Leuchik Sergey V. , Ravey Maney , Zhu Weiming A survey of recent progress in phosphorusbased flame retardant`s and some mode of action studies // Pap. 14th International Conference of phosphorus

- Chemistry (14th – ICPC). – Cincinnati, Ohio. – July 12–17, 1998. Phosph., Sulfur and Silicon and Relate. Elem. 1999. – 144–146. – С. 17–20.
41. Boryniec Stefan, Rpyzocky 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. / ПДАБА. – 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

- смола // 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 пластоизолов // 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., Смехов 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, МКЛ³ 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, МКЛ³ 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, МКЛ³ 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, МКЛ³ 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; Оpubл. 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., Лятчев 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 эпоксифазазеновые 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. Über die 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 Междунар. 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 элементоорганических 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 / Яковлєва 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, МПК⁷ С 09 К 21/14. SUMITOMO BAKELITE CO. Ltd. №00118672.5; Заявл. 29.08.2000; Оpubл. 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 Flammenschutzmittel 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: Типогр. «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, МПК⁷ С 09 К 21/12. Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Hara Yoshifusa, Namura Ken, Nishimura Takashi, Matsumoto Nobuo. №99938583.4; Заявл. 23.08.1999; Опубл. 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 металлосодержащих 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. ДБН В.1.1 – 7 – 2002 Пожарная опасность объектов строительства.
110. ДСТУ Б В.2.7–19–95 (ГОСТ 30244) Матеріали будівельні. Методи випробування на горючість.
111. ДСТУ Б В.1.1–2–97 (ГОСТ 30402) Матеріали будівельні. Метод випробувань на займистість.
112. ДСТУ Б В.2.7–70–98 (ГОСТ 30444) Будівельні матеріали . Метод випробувань на поширення полум'я.
113. Кулев Д.Х. Полимерные материалы с пониженной горючестью и дымообразующей способностью // Пласт. массы. – 1985. – № 10. – С. 51-52.
114. 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.
115. Огнестойкие эпоксидные композиции / Дарбонян Э.Г., Мацоян М.И. Сданян А.А. и др. // Армянский химический журнал. - 1983. – Т.36, №4.-С. 263-269.
116. Снижение пожарной опасности противокоррозионных покрытий. Козлов А.А., Фомичева Н.А., Малашкин С.Е. и др. - М.: НИИТЭХИМ, 1989.-29 с
117. Рубан Л.В., Заиков Г.Е. Роль интумесценции в проблеме огнезащите полимеров II Пласт. массы. - 2000. -№1.-С.39-43.
118. Огнестойкие композиции на основе эпоксидных смол. Обзона информация // Серия: Эпоксидные смолы и материалы на их основе. – М.: НИИТЭХим. – 1979. – 27 с.

119. 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.
120. 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.
121. 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.
122. 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.
123. Жартовський В.М., Цапко Ю.В. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія та практика. – Київ, 2006. – 248 с.
124. Paulik F., Paulik K., Erdey L. Derivatografy. A complex method in thermal analysis. – Talanta, 1966, vol. 13, №10 – pp. 1405 – 1430.
125. 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.
126. ГОСТ 21261-91. Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

127. ГОСТ 16363 – 98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств.
128. ГОСТ 10456 – 80. Пластмассы. Метод определения поведения при контакте с раскаленным стержнем.
129. ГОСТ 27483 – 87. Испытания на пожароопасность. Методы испытаний. Испытания нагретой проволокой.
130. ГОСТ 27484 – 87. Испытания на пожароопасность. Методы испытаний. Испытания горелкой с игольчатым пламенем.
131. ГОСТ 28157 – 89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению.
132. ГОСТ 27473 – 87. Материалы электроизоляционные твердые. Метод определения сравнительного и контрольного индексов трекинговой стойкости во влажной среде.
133. Тризно М.С., Беляев Ю.П., Вашевко 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.
134. Парамонов Ю.М., Вашевко 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.
135. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии // Ж. прикл. химии. – 1987. – №9. – С. 1957 – 1961.
136. ГОСТ 14760–69. Клеи. Определение адгезионной прочности методом равномерного отрыва.
137. ГОСТ 4651 – 82. Пластмассы. Метод испытания на сжатие.
138. ГОСТ 4648-71*. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

139. ГОСТ 4647 – 80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.
140. ГОСТ 4765 – 73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.
141. ГОСТ 6806 – 73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.
142. ГОСТ 15140 – 78. Материалы лакокрасочные. Метод определения адгезии.
143. ГОСТ 5233 – 89. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору.
144. 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.
145. Саутин С.М. Планирование эксперимента в химической технологии. – М., 1984. – 56 с.
146. Браунли К.А. Статическая теория и методология в науке и технике. – М.: Наука, 1977. – 408 с.
147. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1989. – 192с.
148. Яковлева Р.А., Дмитрієва Н.В. Надання вогнестійкості деревині покриттями на основі епоксиполімерів // Науковий вісник УкрНДІПБ. – Київ. – №1. – 2005. – С. 63 – 65.
149. 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.
150. Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – Киев: Техніка, 1975 – 168 с.

151. 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.
152. Моделирование горения полимерных материалов / В.К.Булгаков, В.И. Кодолов, А.М. Липанов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
153. 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.
154. 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.
155. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т.; Т. 1: Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 540 с.
156. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч.; Ч. 2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1998. – 620 с.
157. 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.
158. Куличихин С.Г. Реокинетика процессов отверждения эпоксидных олигомеров // Проблемы тепло- и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах. – Минск, 1983. – С. 88-89.
159. Малкин А.Я. Изменение реологических свойств в процессах образования и превращения полимеров // Успехи химии. – 1981. – Т. L, вып. I. – С. 137 – 160.

160. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
161. Смирнов Ю.Н., Джавадян Э.А., Голодкова Ф.М. // Высокомолекулярные соединения. – 1998. – Том 40, №6. – 1031 с.
162. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988. – 340 с.
163. 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.
164. Шафран Л.М., Гудович О.Д., Харченко І.О., Бут В.П. Аналітичні дослідження методів визначення токсичності продуктів горіння речовин та матеріалів.// Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2004, №1 (9). – С. 38 – 54.
165. ДСТУ 1.3 – 1993. Державна система стандартизації України. Порядок розроблення, побудови, викладу, оформлення, погодження, затвердження, позначення та реєстрації технічних умов.
166. Типова побудова технічних умов. Методичні вказівки: КНД 50–009–1993. – К., 1993. (Держстандарт України).