

УДК 614.841

ПАСТУХОВ П.В., ЛАВРЕНЮК О.І., МИХАЛІЧКО Б.М.  
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

## ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ САМОЗГАСАЮЧИХ ЕПОКСИАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

**Мета.** Метою роботи є розробка модифікованих купрум (II) карбонатом самозгасаючих епоксиамінних композицій та виявлення впливу антипірену на експлуатаційні властивості матеріалів, одержаних на їх основі.

**Методика.** Для визначення основних експлуатаційних характеристик матеріалів на основі епоксиамінних композицій в роботі застосовували сучасні експериментальні методи досліджень: твердість зразків оцінювали за конічною точкою текучості за допомогою консистометра Хеплера, міцність на розрив – на розривній випробувальній машині зі сталюю швидкістю деформування, водостійкість – ваговим методом.

**Результати.** В результаті проведених досліджень встановлено, що купрум(II) карбонат позитивно впливає на експлуатаційні властивості матеріалів на основі епоксиамінних композицій. Зокрема, такі фізико-механічні параметри як поверхнева твердість та міцність на розрив зростають, а водостійкість практично не змінюється. Найкращі експлуатаційні характеристики притаманні композиціям при еквімолекулярному співвідношенні компонентів.

**Наукова новизна.** Запропоновано новий перспективний спосіб зниження пожежонебезпеки епоксиамінних композицій, що передбачає одержання самозгасаючих матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками.

**Практична значимість.** Внаслідок проведених досліджень розроблено нові полімерні композиції, які можуть бути використані для виготовлення захисних покриттів, наливних підлог, герметиків, шпаклівок, компаундів різноманітного призначення. Оптимізовано склад, розроблено технологічні умови одержання та затверднення таких композицій. Встановлений взаємозв'язок між складом композиції та експлуатаційними характеристиками.

**Ключові слова:** самозгасаючі епоксиамінні композиції, поверхнева твердість, міцність на розрив, водостійкість.

**Вступ.** Аналіз застосування епоксидних композиційних матеріалів в найрізноманітніших галузях промисловості підтверджує їхню унікальність. У всіх випадках застосування епоксиолімерів в промисловості і будівництві відіграють конструкційні характеристики матеріалів на їх основі. Це не лише механічні показники, але й опір дифузійній проникності, деструктивній дії зовнішніх агресивних середовищ. Надзвичайно актуальною проблемою для епоксидних, втім як і для більшості інших полімерів, є горючість [1].

Найпоширенішим методом зниження горючості полімерів є застосування інертних чи реакційно здатних антипіренів [2]. Втім, в останні роки спостерігається тенденція до зниження об'єму використання інертних антипіренів в зв'язку з притаманними їм недоліками. Це насамперед їх сильний вплив на фізико-механічні і фізико-хімічні властивості композиційних полімерних матеріалів, схильність низькомолекулярних антипіренів до міграції на поверхню, здатність екстрагуватися із матеріалу водою, миючими засобами. Тому на все більшу увагу заслуговують антипірени реакційноздатного типу, які,

завдяки наявності функцій цих груп в молекулярній структурі сполук, вступають в реакції з макромолекулами полімерів.

**Постановка завдання.** В попередніх дослідженнях [3-5], ґрунтуючись на структурно-хімічному аналізі координаційних можливостей сполук *d*-металів та аміних затвердників, було передбачено перспективність застосування сполук купруму, та зокрема купрум(II) карбонату, як реакційноздатного антипірену нітрогенумісних епоксиполімерів. Встановлено, що введення купрум(II) карбонату в епоксиамінні композиції призводить до підвищення їх термостійкості, зниження температур займання та самозаймання, а також швидкості поширення полум'я. Доведено, що такого ефекту досягнуто завдяки зв'язуванню негорючої неорганічної солі з горючим аміном-затвердником міцними координаційними зв'язками типу Cu–N в комплекс. Завдяки виділенню негорючих газів (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) при розкладі антипірену в умовах горіння горюча суміш розбавляється до негорючих концентрацій, що супроводжується самозгасанням композиції. Отримані результати покладено в основу розробки модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксиамінних композицій.

Однак при виборі антипірену, попри бажану високу ефективність в зниженні горючості, доступність і дешевизну, необхідно враховувати його токсичність, мутагенний, канцерогенний та інші шкідливі впливи на організм людини як вихідних речовин, так і їх продуктів розкладу і згоряння. Важливим фактором, що часто обмежує використання деяких антипіренів, є негативний їх вплив на експлуатаційні характеристики матеріалу, технологічні параметри його одержання та переробки у виробі.

Тому метою роботи є виявлення впливу купрум(II) карбонату на експлуатаційні характеристики епоксиамінних полімерів.

**Результати дослідження.** В якості зв'язуючого для одержання композиції використовували епоксиданову смолу марки ЕД-20 з вмістом епоксидних груп до 22%, в'язкістю при 25°C – 12...18 Па·с, як аміний затвердник – поліетиленполіамін з густиною 1±0,05 г/см<sup>3</sup> та затверджувальною здатністю відносно ЕД-20 не менше 60 хвилин. Для зниження горючості, в якості антипірену застосовували купрум(II) карбонат.

Композицію готували так: у змішувач вносили необхідну кількість смоли ЕД-20 та купрум(II) карбонату і перемішували впродовж 5-10 хв. Потім додавали затвердник та продовжували перемішувати до утворення однорідної композиції. Готову композицію заливали у форми та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. до повного затверднення.

Критеріями оцінки експлуатаційних характеристик епоксиамінних композицій були вибрані поверхнева твердість, міцність на розрив та водостійкість. Важливість вибору даних показників полягає у тому, що вони можуть бути кількісними критеріями для знаходження оптимального кількісного складу композиції.

Твердість зразків оцінювали за кінчною точкою текучості. Поверхневу твердість полімеру визначали на консистометрі Хеплера втискуванням у зразок сталевого конуса з кутом 53°08' при навантаженні 50 Н впродовж 60 с. Міцність на розрив визначали згідно з ГОСТ 11262-80. Водостійкість композицій оцінювали ваговим методом за зміною маси полімерних плівок після їх витримки протягом певного часу в дистильованій воді. Вивчали зміну властивостей епоксиамінних композицій залежно від вмісту антипірену.

Полімерні матеріали в процесі експлуатації неминуче піддаються зовнішнім механічним впливам. Одним з найважливіших показників експлуатаційних властивостей матеріалів є твердість. Недостатня твердість призводить до втрати механічної стійкості матеріалу. Загальновідомим є той факт, що менш тверді полімерні матеріали мають меншу стійкість до абразивного зношування. З іншого боку формування надто твердих матеріалів, що супроводжується утворенням жорсткої структури із значними внутрішніми напруженнями відображається у невисоких показниках ударної в'язкості. Тому лише матеріали зі збалансованим поєднанням твердості та еластичності, стійкості до дії ударних навантажень та адгезійної міцності можуть бути довговічними та надійними в експлуатації.

Експериментально встановлено (табл. 1), що введення навіть невеликої кількості купрум(II) карбонату (5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) призводить до зростання поверхневої твердості епоксидних композицій. Найвищими значеннями поверхневої твердості характеризуються композиції з вмістом антипірену 80 мас.ч. Значення поверхневої твердості для такої композиції підвищується на 23% в порівнянні з вихідною композицією. Очевидно, завдяки зв'язуванню купрум(II) карбонату з нітрогенумісним затвердником епоксидних композицій в процесі формування тривимірної структури, відбувається ущільнення просторової сітки. Це призводить до зниження кінетичної рухливості між вузлами сітки, що відображається у вищих значеннях поверхневої твердості.

Аналіз результатів вимірювань міцності на розрив (табл. 1) показав, що купрум(II) карбонат суттєво впливає на цей показник. Встановлено, що при вмісті купрум(II) карбонату 20-40 мас.ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20 міцність на розрив композиції відповідає максимальним значенням. Таку кореляцію значень міцності пояснюють оптимальним співвідношенням інгредієнтів композиції та остаточним формуванням її тривимірної ґратки, що добре узгоджується з літературними даними [6]. Можна припустити, що при великому вмісті купрум(II) карбонату (80 мас. ч.) частина його хімічно зв'язується, а решта виступає в ролі наповнювача. При зростанні вмісту антипірену понад 40 мас.ч. відбувається поступове перенаповнення системи та погіршення структуроутворення композита. Ймовірно, умови взаємодії макромолекул зв'язного з наповнювачем погіршуються, внаслідок чого зменшується товщина межових прошарків [7], що запобігає формуванню ґраткових структур наповнювача у композиті, а відповідно, і зменшується когезійна міцність матеріалу. Крім того, в таких композиціях кількість рідкої фази недостатня для рівномірного змочування усіх частинок, вміст полімеру в поверхневих шарах незначний, що теж є причиною зменшення міцності.

Таблиця 1

**Фізико-механічні властивості епоксидних композицій**

Показник	Вміст антипірену, мас.ч.				
	0	5	20	40	80
Поверхнева твердість, МПа	129,74	142,35	155,24	157,67	159,95
Міцність на розрив, МПа	9,74	10,25	18,23	16,34	10,46

Важливою характеристикою в процесі експлуатації полімерних композиційних матеріалів є стійкість до руйнування водою. Хоча водостійкість епоксидних композицій на пряму залежатиме від співвідношення компонентів, на неї певним чином впливатимуть і умови структурування. Між кількістю гідрофільних фрагментів, що не взяли участь в утворенні просторової сітки, і водостійкістю існує тісний кореляційний зв'язок. Наявність полярних функційних груп (залишкових амінних або епоксидних груп, які в силу дифузійних чи стехіометричних затруднень не про взаємодіяли, вторинних гідроксильних груп, що утворилися внаслідок взаємодії епоксидних і амінних фрагментів) сприятиме притягуванню молекули води, що в свою чергу, негативно відобразиться на водостійкості композиції.

Контакт полімеру з водою зазвичай призводить до набрякання полімеру, внаслідок чого може змінитися форма виробу і знизитися його міцність. Під час витримки полімерних виробів у водному середовищі відбувається адсорбція середовища на поверхні полімеру, дифузія його в об'ємі полімеру, хімічна взаємодія з нетривкими зв'язками, вимивання та розчинення незв'язаних і низькомолекулярних складових. Водопоглинання може призвести також до розпаду хімічних зв'язків в молекулі полімеру. Слідом за молекулами води в полімер дифундують корозійноактивні йони. Оскільки більшість агресивних середовищ є водними розчинами електролітів, то дослідження дифузії води через полімерний матеріал представляє великий інтерес.

Результати визначення водостійкості епоксидних композицій наведені в табл. 2.

Таблиця 2

**Водостійкість епоксидних композицій**

Показник	Вміст антипірену, мас.ч.				
	0	5	20	40	80
Водопоглинання за 24 год.,%	0,026	0,024	0,018	0,023	0,023
Рівноважне водопоглинання, %	0,8	0,8	0,6	0,7	0,7

За першу добу експозиції зразків у воді приріст маси не перевищував 0,03 %. Протягом наступних 10-20 діб швидкість сорбції води епоксидними плівками зменшувалася, а після 25-31 доби витримки настало так зване рівноважне поглинання, коли кількість сорбованої води відповідала кількості десорбованої та втраті маси полімеру. Порівняльний аналіз отриманих результатів водопоглинання дозволяє зробити висновок, що водостійкість купрумвмісних композицій є задовільною.

**Висновок.** Отож ефективність застосування в якості антипірену купрум(II) карбонату полягає не лише в спроможності стрімко знижувати пожежну небезпеку нітрогенвмісних епоксиолімерів. Завдяки винятковій схильності до комплексоутворення купрум(II) карбонат спроможний вбудовуватися в структуру полімеру, що забезпечує збереження на належному рівні експлуатаційних характеристик матеріалів на основі епоксидних композицій. Встановлено, що найкращі показники притаманні композиціям з еквімолекулярним співвідношенням компонентів.

### Список використаної літератури

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / Хозин В.Г. – Казань: ПИК Дом печати, 2004. – 446с.
2. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Асеева Р.М., Заиков Г.Е. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
3. Пат. 109187 UA, МПК С 08 L 63/00, С 08 К 3/10, С 09 К 21/00. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю // Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. – № а201311816; Заявл. 07.10.2013; Опубл. 27.07.2015. Бюл. №14. – 2 с.
4. H.Lavrenyuk, O.Mykhalichko, B.Zarychta, V.Olijnyk, B.Mykhalichko A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties // J. Mol. Str. – 2015. – № 1095. – P. 34-41.
5. H.Lavrenyuk, V.Kochubei, O.Mykhalichko, B.Mykhalichko A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulphate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites // FireSJ – 2016. – Vol.80. – P. 30-37.
6. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров.-М.: Химия, 1974.-391с.
7. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях // Физическая химия полимерных композиций / Липатов Ю.С. – К.: Наукова думка, 1974. – С.3-17.

### ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ САМОЗАТУХАЮЩИХ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПАСТУХОВ П.В., ЛАВРЕНЮК Е.И., МЫХАЛИЧКО Б.М.

*Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности*

**Цель.** Целью работы является разработка модифицированных купрум (II) карбонатом самозатухающих эпоксиаминных композиций и выявление влияния антипирена на эксплуатационные свойства материалов, полученных на их основе.

**Методика.** Для определения основных эксплуатационных характеристик материалов на основе эпоксиаминных композиций в работе применяли современные экспериментальные методы исследований: твердость образцов оценивали за конической точкой текучести с помощью консисометра Хэплера, прочность на разрыв – на разрывной испытательной машине с постоянной скоростью деформирования, водостойкость – весовым методом.

**Результаты.** В результате проведенных исследований установлено, что купрум (II) карбонат позитивно влияет на эксплуатационные свойства материалов на основе эпоксиаминных композиций. В частности, такие физико-механические параметры как поверхностная твердость и прочность на разрыв растут, а водостойкость практически не изменяется. Наилучшие эксплуатационные характеристики присущи композициям при эквимолекулярном соотношении компонентов.

**Научная новизна.** Предложен новый перспективный способ снижения пожароопасности эпоксиаминных композиций, что предусматривает получение самозатухающих материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

**Практическая значимость.** В результате проведенных исследований разработаны новые полимерные композиции, которые могут быть использованы для изготовления защитных покрытий, наливных полов, герметиков, шпаклевок, компаундов различного назначения. Оптимизирован состав, разработаны технологические условия получения и



отверждения таких композиций. Установлена взаимосвязь между составом композиции и эксплуатационными характеристиками.

**Ключевые слова:** самозатухающие эпоксиаминные композиции, поверхностная твердость, прочность на разрыв, водостойкость.

## PERFORMANCE PROPERTIES OF MATERIALS ON THE BASIS OF THE SELF-EXTINGUISHING EPOXY-AMINE COMPOSITES

PASTUHOV P.V., LAVRENYUK O.I., MYKHALICHKO B.M.

*L'viv State University of Life Safety*

**Purpose.** The elaboration of the self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper (II) carbonate as well as the influence studying of the fire retardant onto performance properties of the materials obtained on their base have been the work purpose.

**Methodology.** For determination of the fundamental performance characteristics of the materials on the bases of epoxy-amine composites, we have applied in this work the up-to-date techniques of the experimental research *viz.* a surface hardness has been estimated by means of a conical point of a flow using the Hepler's consistometer, a rupture strength has been done on the tensile testing machine with the constant strain rate, a water resistance has been determined by weight method.

**Findings.** At the results of the carried out investigations, we have ascertained that copper (II) carbonate favorably influences the performance properties of the materials on the bases of epoxy-amine composites. Specifically, such physical-mechanical parameters as a surface hardness and rupture strength increase whereas a water resistance does not change practically. The enhanced performance characteristics are peculiar to the composites having equimolar ratio of ingredients.

**Originality.** We have proposed a new promising way for the decrease of a fire risk of the epoxy-amine composites that assumes the obtaining of the self-extinguishing materials with enhanced performance characteristics.

**Practical value.** Owing to the carried out investigations, the advanced polymeric composites have been elaborated. These materials can be used for the making of the protective coatings, pouring floors, sealants, putties, and compounds with the various purposes. We have optimized a composition, elaborated the standard specification of the preparation and hardening of such composites. We have correlated between the ingredients ratio of the composites and the performance characteristics.

**Keyword:** *self-extinguishing epoxy-amine composites, surface hardness, rupture strength, water resistance.*