

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Факультет Хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра Прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

Дипломна магістерська робота

на тему: **Розробка технології та визначення властивостей наповнених епоксидних композитів функціонального призначення**

Виконала: студентка групи МгПП-20
спеціальності 161 – Хімічні технології та
інженерія
освітньої програми Хімічні технології
переробки полімерних і композиційних
матеріалів

Катерина МАРИНЯКА

Керівник к.т.н., доц., Дмитро НОВАК

Рецензент д.т.н., доц., Володимир ХОМЕНКО

Київ 2021

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Факультет Хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра Прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Освітня програма: Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри прикладної екології,
технології полімерів та хімічних
волокон

Вікторія ПЛАВАН
“ _____ ” _____ 2021 року

ЗАВДАННЯ

НА ДИПЛОМНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Мариняці Катерині Анатоліївні

1. Тема роботи: Розробка технології та визначення властивостей наповнених епоксидних композитів функціонального призначення

Науковий керівник роботи Новак Дмитро Сергійович к.т.н., доцент

затверджені наказом вищого навчального закладу від “04” жовтня 2021 року № 286

2. Строк подання студентом роботи 13 грудня 2021 р.
3. Вихідні дані до роботи Вихідний матеріал – У роботі використовували: епоксидно-діановий олігомер марки ЕД-20, триетилентетрамін, вуглецеві волокна, поліпропіленова фібра, графітна стружка, графітна пудра; методи дослідження – фізико-механічні; матеріали переддипломної практики, науково-технічної та патентної літератури
4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити)–огляд літературних джерел в галузі дослідження наповнених епоксидних композитів функціонального призначення; Розділ 2. Об’єкти та методи дослідження; Розділ 3. Дослідження процесу отримання епоксидних композитів функціонального призначення; Список використаних джерел;

5. Консультанти розділів дипломної магістерської роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Вступ	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		
Розділ 1	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		
Розділ 2	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		
Розділ 3	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		
Розділ 4	Вікторія ПЛАВАН, д.т.н., проф.		
Висновки	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		

6. Дата видачі завдання 01.09.2021 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломної магістерської роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка про виконання (з підписом керівника і студента)
1	Вступ	01.09.21 р. – 18.09.21 р.	
2	Розділ 1. Огляд літературних джерел у галузі наповнених епоксидних композитів функціонального призначення	20.09.21 р. – 09.10.21 р.	
3	Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження наповнених епоксидних композитів функціонального призначення	11.10.21 р. – 30.10.21 р.	
4	Розділ 3. Експериментальна частина отримання епоксидних композитів функціонального призначення	01.11.21 р. – 13.11.21 р.	
5	Розділ 4. Екологічна безпека	15.11.21 р. – 30.11.21 р.	
6	Висновки	01.12.21 р. – 03.12.21 р.	
7	Оформлення дипломної магістерської роботи (чистовий варіант)	06.12.21 р.	
8	Здача дипломної магістерської роботи на кафедрі для рецензування (за 14 днів до захисту)	06.12.2021 р.	
9	Перевірка дипломної магістерської роботи на наявність ознак плагіату (за 10 днів до захисту)	13.12.2021 р.	
10	Подання дипломної магістерської роботи на затвердження завідувачу кафедри (за 7 днів до захисту)	13.12.2021 р.	

Студент

_____ (підпис)

Катерина МАРИНЯКА

Науковий керівник проекту

_____ (підпис)

Дмитро НОВАК

Директор НМЦУПФ

_____ (підпис)

Олена ГРИГОРЕВСЬКА

АНОТАЦІЯ

Мариняка К.А. «Розробка технології та визначення властивостей наповнених епоксидних композитів функціонального призначення» – Рукопис.

Магістерська випускна кваліфікаційна робота за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (Хімічні технології полімерних і композиційних матеріалів). – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2021.

Дипломну магістерську роботу присвячено розробці технології та визначення властивостей наповнених епоксидних композитів функціонального призначення. В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень рекомендовані склад та параметри технології та визначення властивостей наповнених епоксидних композитів функціонального призначення. Досліджено фізико-механічні властивості композицій на основі епоксидної смоли ЕД-20 та затверджувача триетилентетраміну та проведено аналіз впливу вмісту наповнювача на їх основні властивості. Обґрунтовано та обрано обладнання для виготовлення та дослідження зразків.

Ключові слова: епоксидна смола, затверджувач, наповнювачі, композиції, властивості.

ABSTRACT

Maryniaka K. "Development of technology for production of polymer compositions filled by wood production wastes". – Manuscript.

Master's final qualifying work in specialty 161 - Chemical technologies and engineering (Chemical technologies of polymeric and composite materials processing). - Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, 2021.

Master's thesis is devoted to the technology development and determination of the properties of functional filled epoxy composites. As a result of the theoretical and experimental studies, the composition and parameters of the technology and the determination of the properties of filled epoxy composites for functional purposes were recommended. The physicommechanical properties of compositions based on ED-20 epoxy resin and a hardener triethylenetetramine have been studied, and the effect of the filler content on their basic properties has been analyzed. The equipment for the manufacture and study of samples was substantiated and selected.

Keywords: epoxy resin, hardener, fillers, compositions, properties.

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	8
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В ГАЛУЗІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	11
1.1 Одержання епоксидних смол з використанням різних класів затверджувачів.....	11
1.2 Поведінка епоксидних полімерів при піролізі і горінні.....	18
1.3 Модифіковані епоксидні полімери.....	30
1.4 Полімери на основі епоксидних смол	33
2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	36
2.1 Об'єкти дослідження	36
2.2. Методи дослідження	41
2.2.1. Твердість за Шором (метод втискання).....	41
2.2.2. Визначення ударної в'язкості	44
2.2.3 Визначення горючості	48
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	Ошибка! Закладка не опре
3.1. Властивості епоксидних композитів функціонального призначення	52
3.2 Опис технологічної схеми виробництва епоксидних композитів функціонального призначення.....	59
4. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА.....	66
Загальні висновки.....	77
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	81

ВСТУП

Виробництво епоксидних смол почалося з досліджень, проведених у США та Європі напередодні Другої світової війни. Перші смоли - продукти реакції епіхлоргідрину з бісфенолом А - були отримані в промислових масштабах у 1947 р. Протягом 10 років рівень їх виробництва становив понад 13,6 тис. т., протягом наступних шести років їх рівень виробництва збільшився в 3 рази. Наприкінці 1950 -х років були отримані нові епоксидні смоли, крім дигліцидилового ефіру; наприкінці 1960 р. промисловість освоїла виробництво щонайменше 25 видів смол. На цьому етапі термін «епоксидна смола» стає загальноприйнятим і в даний час застосовується до великої родини матеріалів.

Епоксидні смоли належать до класу термореактивних пластмас і подібні до таких матеріалів, як феноли та поліефіри. Ряд цінних властивостей епоксидних смол зумовив їх широке застосування в промисловості. Епоксидні смоли універсальні завдяки своїй низькій усадці, легкому затвердінню, хорошій хімічній стійкості та надзвичайно високій міцності клею.

Актуальність теми. Створення наповнених епоксидних композитів є надзвичайно актуальним. Властивості епоксидної смоли дозволяють застосовувати їх в якості декоративного матеріалу для зовнішньої обробки та покриттів, та у сфері авіа та машинобудування. Розроблені наповнені епоксидні композити широко поширені на міжнародному ринку для матеріалів будівельного призначення.

Мета даного дослідження. Розробка технології отримання наповнених епоксидних композитів, встановлення впливу рецептури та технологічних параметрів на фізико-механічні властивості з різними наповнювачами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- провести аналіз літературних джерел в галузі поліепоксидних смол;
- вивчити вплив складу наповнених епоксидних композитів на фізико-механічні властивості;

- розробити технологічну схему та визначити основні технологічні параметри виробництва поліепоксидних смол ;
- запропонувати галузі використання композитів.

Методи дослідження. Фізико-механічні властивості досліджували за допомогою стандартних методів. Експериментальні дані одержували з використанням лабораторного обладнання, для дослідження готових властивостей були визначені: ударна в'язкість, твердість за Шором, горіння. Отримані дані оброблялися за допомогою комп'ютерного обладнання.

Наукова новизна. Досліджено зміну фізико-механічних характеристик в залежності від складу наповнених епоксидних композитів. Результати проведених досліджень нададуть можливість отримувати наповнені епоксидні композити з регульованими фізико-механічними властивостями, які можуть бути використані у виробі будівельного призначення, у технологіях для виготовлення частин в авіа та машинобудуванні, у якості ізоляції, оздоблювальні декорації.

Практична цінність. Розроблено рецептурний склад зразків наповнених епоксидних композитів, призначених для виробів будівельного призначення, що дає можливість одержувати вироби з регульованими експлуатаційними властивостями, надання виробам більшої міцності.

Особистий внесок. Особистий внесок студента полягає в самостійному аналізі літературних джерел, виконанні експериментальних досліджень, аналізі та математичній обробці одержаних результатів, формулюванні в співавторстві з науковим керівником актуальності, мети, задач, основних положень і висновків роботи. Студент брав безпосередню участь в отриманні дослідних зразків, проведенні їх випробувань та обробці результатів досліджень.

Публікації. За результатами дипломної магістерської роботи було опубліковано одну наукову статтю у фаховому виданні та тези.

Структура та обсяг роботи. Дипломна магістерська робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

Матеріали роботи викладені на 80 сторінках і містять 16 рисунків, 4 таблиць, 88 посилання на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В ГАЛУЗІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

1.1 Одержання епоксидних смол з використанням різних класів затверджувачів

З кожним роком обсяги світового виробництва та споживання всіх типів полімерів збільшуються. Серед полімерів широко використовуються термореактивні полімери, наприклад, епоксидні смоли. Вперше епоксидні смоли були синтезовані більше 50 років тому, але вони все ще є одним з найважливіших типів синтетичних смол через їх цінні технологічні та експлуатаційні властивості та різноманітність застосувань матеріалів на їх основі.

Основні сфери їх застосування: в якості клеїв, лакофарбових матеріалів, для виготовлення препрегів на основі склотканини, для виготовлення та ремонту різних корпусів (човни, елементи кузова автомобіля та ін.), виконання гідроізоляції приміщень (підлоги і стін підвальних приміщень, басейни) і сполучних для різноманітних композиційних матеріалів. Широкі області їх застосування визначаються : чудовою адгезією епоксидних смол до металу, наповнювачів, склу, будівельним й іншим матеріалам, у поєднанні з високим рівнем фізико-механічних і електротехнічних властивостей, хорошими антикорозійними характеристиками, водо- і хімічною стійкістю [1-2].

Епоксидні полімери, через можливість їх модифікації, завдяки наявності реакційноздатних гідроксильних та епоксидних груп, для одержання матеріалів з високими фізико-механічними властивостями, як і раніше є найбільш перспективними серед інших органічних високомолекулярних речовин [3-5].

У той же час епоксидні смоли мають недоліки, найважливішими з яких є жорсткість і висока горючість.

У промисловості епоксидні полімери отримують трьома методами:

- 1) взаємодією протодонорних з'єднань (дво- і багатоатомних фенолів, спиртів, амінів, кислот) з епіхлоргідрином і наступною регенерацією епоксидною групи на стадії дегідрохлорування;
- 2) епоксидування ненасичених сполук, яке можна проводити за допомогою органічних надкислот (надоцтова, надмурашина), пероксидів і гідропероксидів кисню;
- 3) полімеризацією і кополімеризації ненасичених мономерів, що містять епоксидні групи.

Реакція утворення епоксидних олігомерів на основі дифенілолпропана є послідовне чергування актів приєднання епоксидної групи до фенольних компоненту і регенерації епоксидної групи при дегідрохлорування з отриманням олігомерів загальної формули, що представлено на (рис.1.1):

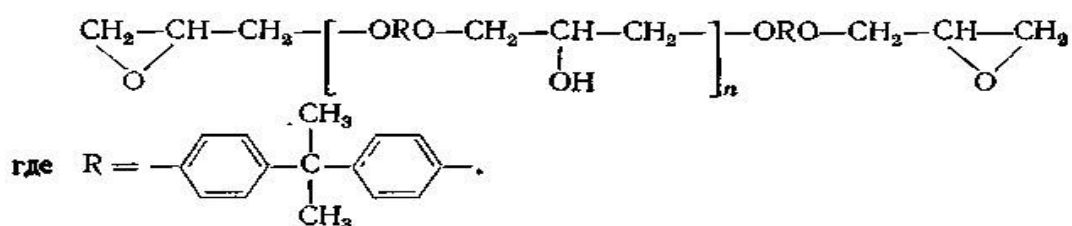


Рис. 1.1 Загальна формула епоксидних олігомерів на основі дифенілолпропана

Залежно від умов проведення процесу значення n змінюється від 1 до приблизно 200 (зі збільшенням n в'язкість олігомера зростає).

Епоксидні олігомери відносяться до простих полієфірів з бічними гідроксильних груп, число яких в молекулі відповідає коефіцієнту n , і двома кінцевими епоксидними групами [1, 3].

Епоксидні смоли (олігомери) - це низькомолекулярні лінійні полімери, що характеризуються порівняно невисокими фізико-механичними властивостями.

Для того, щоб надати епоксидним олігомерам цінні експлуатаційні властивості - проводять їх затвердіння, тобто створюють в них тривимірну просторово-зшитую структуру, що може бути досягнуто при введенні затверджувачів або каталізаторів, які забезпечують, в певних умовах, утворення тривимірної сітчастої структури з хімічними зв'язками між макромолекулами. Епоксидні смоли, на відміну від інших смол (фенольних, ненасичених полієфірних, акрилових), мають ряд унікальних властивостей, таких як - мала усадка, високі значення адгезійної і когезійної міцності, хімічна стійкість до дії різних агресивних середовищ, атмосферостійкість, досить високі фізико-механічні показники, хороша зафарбованість і сумісність з іншими полімерами, а також характеризуються відсутністю при затвердінні летючих речовин, мають здатність твердіти в широкому інтервалі температур в шарах будь-якої товщини [5-10].

Епоксидні і гідроксильні групи, що входять до складу будь-якого виду епоксидного олігомеру є реакційноздатними, і затвердіння олігомера відбувається саме за цими реакційно-здатними групами, тому процес затвердіння епоксидних олігомерів незалежно від їх структури має подібний характер. Процес затвердіння епоксидних олігомерів можна виробляти з використанням різних класів неорганічних, органічних, а також елементарноорганічних сполук, кількість яких в даний час складає кілька сотень [11,12].

Застосування різних типів затверджувачів дозволяє отримувати епоксидні композити з широким набором різноманітних фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей - від еластичних до жорстких, що володіють високою міцністю, не втрачають своїх міцних показників при тривалому впливі підвищених температур (до 200 ° C і вище).

Залежно від конкретного призначення епоксидного полімеру і умов, в яких він буде експлуатуватися, проводять вибір того чи іншого типу затверджувача. При виборі затверджувача необхідно враховувати як властивості самого затверджувача (температура і тривалість затвердіння

епоксидного олігомеру, життєздатність композиції і його токсичність), так і властивості одержуваних епоксидних полімерів (адгезія до різних матеріалів, діелектричні характеристики, механічна міцність, теплостійкість, хімічна стійкість та ін. [13].

Різні затверджувачі можуть вступати в хімічну взаємодію з епоксидним олігомером з утворенням тривимірної сітчастої структури без нагрівання або при нагріванні, тобто бути затвердіння «холодного» або «гарячого» затвердіння, відповідно [14].

В даний час розроблені різні затверджуючі системи для епоксидних олігомерів, ефективні в широкому інтервалі температур від 0 до 200 ° С.

Всі затверджувачі епоксидних олігомерів за механізмом дії можна розділити на дві групи, (рис.1.2):

- 1) зшиті, затверджувачі дія яких заснована на хімічній взаємодії функціональні груп затверджувачів і епоксидного олігомеру;
- 2) каталізатори, під дією яких здійснюється реакція полімеризації з розкриттям епоксидного циклу і відбувається утворення тривимірної сітчастої структури [16].

Як зшиті затверджувачі застосовують ді-і поліфункціональні сполуки з аміно-, карбоксильними, ангідридну, ізоціанатними, метильних і іншими групами. Каталізаторами процесу затвердіння є сполуки, що прискорюють, в певних умовах, реакцію міграційної сополімеризації гідроксильних і епоксидних груп епоксидного олігомеру.

Ангідриди органічних кислот, поліаміни, поліамідні смоли, епоксидні олігомери в результаті полімеризації, а також кислоти Льюїса й їх комплекси, що містять вільні орбіталі в зовнішньої оболонки атома металу, приєднуються до атому кисню, що володіє підвищеною електронною щільністю і викликають полімеризацію епоксидних груп по іонно координаційному механізму [17].

Завдяки тому, що епоксидні групи мають високу хімічну активність, в якості затверджувачів можливо використовувати різні класи органічних і неорганічних сполук, але найбільш поширеними є аліфатичні ді-і поліаміни.

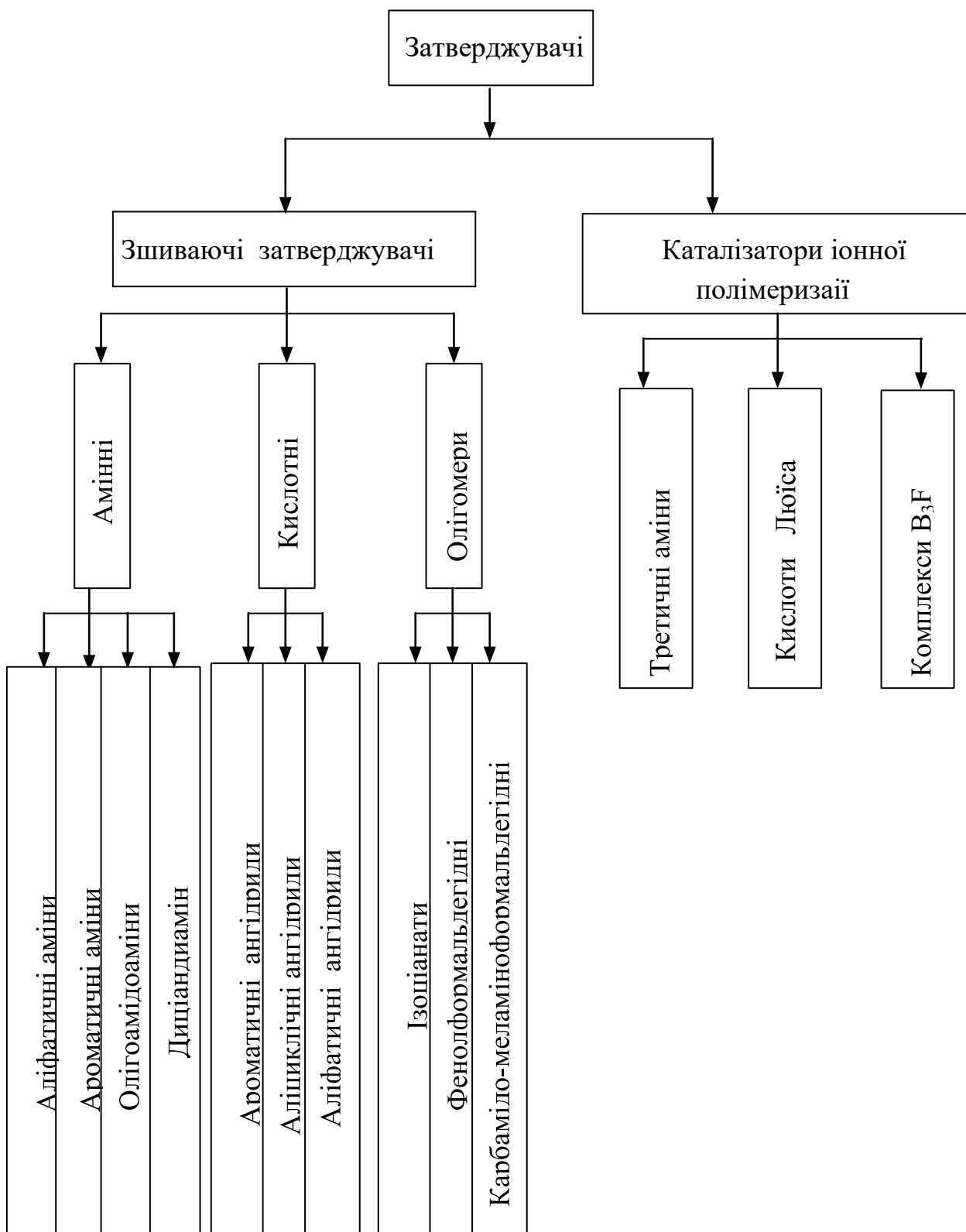


Рис. 1.2. Класифікація затверджувачів епоксидних олігомерів в залежності від механізму їх дії

Епоксидна смола отримується шляхом поліконденсації епіхлоргідрину з різними органічними сполуками: від фенолу до харчових олій, таких як соєві боби. Цей метод називається «епоксидування».

Цінні марки епоксидних смол отримують шляхом каталітичного окислення ненасичених сполук. Наприклад, таким чином отримують циклоаліфатичні смоли, цінні тим, що вони не містять гідроксильних груп, а отже, дуже водостійкі, трекінгові та дугостійкі.

Для практичного застосування смоли потрібен затверджувач. Затверджувачем може бути поліфункціональний амін або ангідрид, іноді кислота. Також використовуються каталізатори затвердіння - кислоти Льюїса та третинні аміни, зазвичай блоковані комплексоутворювачем, таким як піридин. Після змішування з затверджувачем епоксидну смолу можна затвердіти - перетворити у твердий неплавкий та нерозчинний стан. Якщо це поліетилен -поліамін (PEPA), смола застигає за добу при кімнатній температурі. Ангідридні затверджувачі вимагають 10 годин часу та нагрівання до 180 ° С у термокамері (і це без урахування каскадного нагрівання 150 ° С) [18].

Для затвердіння смол, які були виготовлені на першому промисловому виробництві ЄС в СРСР, з'явилися в кінці 50 -х років. Могло бути використано тільки технічний поліетиленполіамін (PEPA), вироблений у Нижньому Тагілі на заводі "Уралхімпласт", а також гексаметилендіамін та залишки ПДВ його виробництва. 50% розчин гексаметилендіаміну в ізопропіловому або етиловому спиртах дуже широко використовувався у лакофарбовій промисловості під назвою «затверджувач №1». В даний час гексаметилендіамін та залишки ПДВ від його виробництва майже застаріли.

Технічний PEPA-це суміш лінійних, розгалужених етиленових поліамінів, що містять піперазин, із середньою молекулярною масою ~ 220-250 та дуже широкою полідисперсністю. Вони включають продукти від діетилентріаміну (DETA) та N-β-аміноетилпіперазину до сполук із 6-7 атомами азоту у ланцюзі, що зазвичай призводить до суперечностей у

властивостях РЕРА як затверджувача. Незважаючи на безліч недоліків РЕРА, як затверджувач, тривалий час зберігав свою цінність і зараз широко використовується, перш за все через свою дешевизну та доступність [19-21].

Необхідність поліпшення властивостей затверджувачів ЕК пояснюється тим, що похідні етиленових амінів мають набір властивостей, які значно перевершують властивості чистих амінів або їх сумішей. На початку 60-х років був розроблений перший амінопродукт на основі смоли Е-40 та гексаметилендіаміну, він випускався під маркою АЕ-4. Трохи пізніше майже одночасно в інститутах НІПМ та ГІПІ-4 почалася розробка низькомолекулярних поліамідів (пізніше вони стали відомі як олігоаміноаміди). Спочатку вони випускалися на дослідних заводах НІПМ та ГІПІ-4, а з середини 60-х років було організовано промислове виробництво у Северодонецьку на заводі «Склопластик» (марки L-18, L-19, L-20) та у Ленінграді на асоціації «Фарба» (марки ПО-200, ПО-300, І-5М, І-6М). У ці ж роки в ЦЗЛ Охтинського заводу (Ленінград) були розроблені і почали випускатися амінофенольні затверджувачі АФ-1, АФ-2 і АФ-3, а також аміноакрилові-ДТБ-2.

За останні 50 років у світовій практиці сформувалися такі основні групи широко використовуваних затверджувачів ЕС: аліфатичні ді- та поліаміни, похідні аліфатичних ді- та поліамінів, меркаптани та полісульфіди, ароматичні ді- та поліаміни, фенолформальдегідні смоли, ангідриди ди- та полікарбонатів. затвердіння ЕС, дициандіаміду та інших прихованих затверджувачів [22].

Серед аліфатичних ді- та поліамінів основною групою продовжують бути зазначені вище етиленові поліаміни. Однак весь асортимент набагато ширший, ніж ця група, і включає ряд аналогів триметилену РЕРА, поліоксипропілен- та -триамінів, триметилгексаметилендіаміну, 2-метилпентаметилендіаміну, N, N-діетилдіамінопропану, а також дуже важливого циклоалінілодіфіламіну, мета-ксилілендіамін.

Найпоширеніші пропорції смоли щодо затверджувача коливаються від 1: 0,4 до 1: 0,1, але є також варіанти 1: 1, 1: 0,5 і навіть 1: 0,05. Виробники радять використовувати спеціальні пристрої при змішуванні великої кількості смоли або змішувати та розливати в кілька етапів. Залежно від характеристик епоксидної смоли, велика її кількість у поєднанні з затверджувачем може спровокувати кипіння смоли, появу зайвих бульбашок. Слід зазначити, що ця властивість притаманна епоксидним смолам, затверджувачим амінними затверджувачами, а також сильно залежить від співвідношення об'єму до площі поверхні затверділої смоли, наприклад, 1 л суміші смоли з затверджувачем у ємності з $10 \times 10 \times 10$ см дуже гарячий і киплячий, але така ж кількість смоли, нанесеної на поверхню площею 10 квадратних метрів, застигає за стандартні 24 години без будь-якого помітного нагрівання [23].

1.2 Поведінка епоксидних полімерів при піролізі і горінні

Горіння полімерів являє собою складну сукупність багатостадійний фізико-хімічних перетворень, що відбуваються в конденсованій і газовій фазах, а також на поверхні їх розділу і протікає з утворенням полум'я. Горіння полімерів в основі своїй має теплову природу. Виникнення горіння полімерних матеріалів відбувається внаслідок того, що в результаті окислювально-відновлювальної реакції виділяється тепло, яке не встигає відводитися в навколишнє середовище, розігріваючи реагує на систему, і тим самим збільшуючи швидкість реакції [24].

Під впливом теплоти поверхневий шар полімерних матеріалів розігрівається до температури, при якій в конденсованій фазі починають протікати фізико-хімічні перетворення, які при більш високій температурі призводять до термоокислювального і термічного розкладання, а також відбувається газифікація полімеру.

Схема процесу горіння полімерних матеріалів представлена на рис.1.1. Продукти розкладання полімеру, які можуть бути у вигляді пари, газу або диму, що забирають з собою дисперговані частинки ще не розклалися полімеру, надходять в газову фазу, де відбувається їх змішування з окислювачем і нагрів, при цьому додаткового розкладання і часткового окислення піддаються горючі продукти.

Палаюча поверхня, поверхня газифікації є кордоном, що розділяє зони реакцій в конденсованій і газовій фазах.

Процес горіння полімерів носить багатоступінчастий характер, при цьому можна розділити його на наступні тимчасові стадії: нагрівання, деструкція, займання і горіння [25].

Першою зоною є зона «прогріву» - це шари полімерного матеріалу, прилеглі до поверхневого шару, в яких піроліз полімеру протікає при порівняно низьких температурах. Другий зоною є зона «хімічних перетворень в конденсованій фазі» - це шар матеріалу, що піддається термоокислительной деструкції. У наступній зоні низькомолекулярні продукти, що утворилися раніше змішуються з підігрітим повітрям і розкладаються в кисневмісному середовищі дифундують з полум'я вільними радикалами. Займання відбувається при наявності достатньої концентрації продуктів розкладання і супроводжується значним виділенням тепла, високою температурою і світловий емісією.

Придушити горіння полімерів можливо розірвавши цикл горіння в будь-якій з фаз (конденсованій, газовій, на поверхні їх розділу) [26].

Всі шляхи зниження горючості полімерів в залежності від місця і способу розриву циклу горіння можливо розділити на наступні групи:

[77]

1. У конденсованій фазі можна:

- застосовувати полімери з ароматичними та гетероциклічними ланками в основному ланцюзі, що володіють більшою термостабільністю;

- вводити сполуки, що зменшують вихід газоподібних продуктів деструкції і спрямовують процес деструкції по шляху утворення коксу;
- змінювати теплофізичні характеристики полімеру, вводячи добавки, що впливають на теплоємність, теплопровідність, або розкладаються з поглинанням тепла.

2. У газовій фазі зниження швидкостей реакцій досягається:

- використанням полімерів і добавок, що розкладаються з виділенням негорючих і малотоксичних речовин, що знижує концентрацію горючих газів;
- пригніченням реакцій, відповідальних за продовження ланцюгового радикального процесу горіння.

3. На поверхні розділу між конденсованою та газовою фаз можливо розірвати цикл горіння за рахунок нанесення на поверхню захисного покриття.

Проблему зниження горючості полімерів необхідно розглядати з точки зору багатостадійний процес їх дифузійного горіння. Для уповільнення і гальмування процесу можливо впливати на кожен етап хімічними або фізичними методами.

Фізичні способи впливу на процес горіння:

1. Зниження швидкості підведення тепла до полімеру: використання теплоізолюючого екранування поверхні полімеру;
2. Збільшення фізичних потоків тепла в навколишнє середовище, для охолодження зон горіння: використання відтоку тепла від полімерного покриття, який здійснюється за допомогою втрат на випаровування компонентів, теплопровідною підкладкою і виносу тепла розплавленими краплями;
3. Уповільнення дифузії горючих компонентів до фронту полум'я: створення фізичного бар'єру між окисним середовищем і полімерним матеріалом;
4. Зрив полум'я потоками газів;

5. Застосування різних фізичних впливів: гравітаційного, акустичного поля і ін.

Хімічні способи впливу на процес горіння:

1. Зміна структури і будова полімерного матеріалу, зміна складу і співвідношення компонентів матеріалів, що призведе до зміни механізму і швидкості хімічних реакцій розкладання полімерних матеріалів, а також займання і горіння горючих продуктів і, отже, пригнічення цих реакцій.
2. Застосування хімічних реагентів, які впливають на полум'я - інгібітори газофазних реакцій горіння.

Хімічні та фізичні методи впливу на полімерний матеріал, які здійснюються ззовні, використовуються для придушення вже виникненого і розвиваючого процесу горіння, тобто для його гасіння [28].

Найбільш часто використовуються методи зниження горючості полімерних матеріалів, які впливають на процеси, що протікають в конденсованій або газовій фазах, а також вплив на тепло- і масообмін між ними. У конденсованій фазі необхідно враховувати процеси, що протікають з споживання тепла, тобто ендотермічні. Таким чином, охолодження матеріалу за допомогою випаровуються. Ендотермічний розклад компонентів знижує ймовірність піролізу полімерного матеріалу. А також в результаті розкладання компонентів можуть виділятися негорючі гази (H_2O , CO_2 , N_2), які сприяють не тільки охолодження полум'я, але і розбавляють горючі гази в реакційній зоні полум'я.

Дуже важливим є зниження кількості що потрапляє в газову фазу горючої речовини і гальмування його згорання в полум'я. У зв'язку з цим, в залежності від умов експлуатації полімерного матеріалу і його конкретного призначення застосовуються такі способи зниження горючості: синтезуються негорючі полімерні матеріали, застосовується хімічна модифікація полімерів, використовуються антипірени і наповнювачі, здійснюється нанесення вогнезахисних покриттів, а також комбінації різних способів [42, 47, 48, 49].

Для епоксидних полімерів найбільш поширеним і ефективним способом зниження горючості є застосування антипіренів.

Антипірени представляють собою неорганічні і органічні речовини, які містять в молекулах такі елементи як: фосфор, азот, бор, галогени або угруповання з поєднанням цих елементів. Антипірени застосовуються двох видів: інертні і реакційноздатні, але це поділ умовний, так як антипірен може бути інертний до одного полімеру, але може взаємодіяти з іншими і являтися для них реакційноздатним. Реакційноздатними є в основному елементорганічні і органічні речовини. Неорганічні антипірени досить рідко включаються в макромолекулярну структуру полімерного матеріалу, це можливо тільки при наявності реакційноздатних груп, що забезпечують хімічну взаємодію компонентів [29].

Антипірени адитивного типу привабливі тим, що введення їх в полімерний склад може відбуватися без зміни існуючої технології в процесі переробки композиції в виробі, що забезпечує можливість створення нових полімерних матеріалів. Однак антипірени адитивного типу мають і недоліки. Вони більшою мірою, ніж реакційноздатні, впливають на комплекс фізико-хімічних, фізикомеханічних властивостей, а також на термостабільність полімерних матеріалів. Універсальних антипіренів, які придатні для зниження горючості будь-яких полімерних матеріалів не існує [30].

Легка займистість епоксидних смол обумовлена тим, що продуктами деструкції затверджувальної епоксидної смоли є летючі продукти, що містять значну кількість горючих сполук (оксид вуглецю, ацетон, формальдегід, ацетальдегід). Разом з тим, при впливі підвищених температур при піролізі епоксидних смол формується карбонізований залишок. Його утворення є результатом того, що епоксидні олігомери, затверділі амінами, при впливі температур схильні до дегідратації, внаслідок відриву атома водню від ароматичного та аліфатичного ланок ланцюга, з подальшою конденсацією вуглецевих залишків і освітою квазі-графітової структури [31].

Тому дуже ефективним методом зниження горючості епоксидних полімерів є використання антипіренів, що впливають на процеси структурування полімеру при впливі на нього підвищених температур. Застосування сполук каталізують піролітичні процеси, що сприяють коксоутворення, також забезпечує зниження забруднення навколишнього середовища. Найбільш ефективними для епоксидних смол є фосфорвмісні антипірени [32].

У присутності фосфоровмісних антипіренів, які в основному працюють в конденсованій фазі, у коксоутворювальних епоксидних полімерів відбувається на поверхні палаючого полімеру більш інтенсивне утворення карбонізованого шару. У тому випадку, коли кокс є твердою піною або має пористу структуру, він може виконувати теплоізоляційну функцію. Однак карбонізований шар може бути провідником тепла і відводити тепло із зони піролізу. Очевидно, фактором, що визначає, який з цих двох механізмів домінує в кожному конкретному випадку, є теплопровідність коксового шару.

Тому для відповіді на питання, яка ж функція карбонізованого шару, необхідні вимірювання його теплопровідності. У деяких випадках коксовий шар виконує функцію фізичного бар'єру для взаємодії продуктів деструкції полімеру при горінні і окислювача в зоні горіння. Необхідно відзначити, що теплоізоляційний шар може бути утворений на поверхні полімерного матеріалу не тільки з коксового залишку полімеру, але і з продуктів термічного розкладання фосфоровмісних антипіренів. Фосфорвмісткі сповільнювачі горіння проявляють найбільшу ефективність в полімерах, що мають явно виражену тенденцію до коксоутворення.

Для ефективного зниження горючості епоксидних полімерів необхідно ввести в них 5-6 мас. % фосфору [33]. Фосфонати також виконують функцію димопоглиначів для епоксидних полімерів.

Незважаючи на величезну кількість робіт, які присвячені вивченню впливу фосфоровмісних антипіренів, в даний час, як і раніше залишаються не

до кінця вивчені хімічні перетворення фосфоровмісних сполук, а також участь їх у всіх стадіях процесу горіння.

Дія фосфоровмісних сполук в якості антипіренів пов'язано з наступними факторами:

1. Особливим впливом фосфоровмісних сполук на процеси, які протікають в конденсованій фазі при горінні полімерів. Хімічні перетворення в полімерних матеріалах спрямовані в основному на збільшення виходу нелетючого коксового залишку та зменшення кількості горючих продуктів, які утворюються при деструкції;
2. Утворення на поверхні полімеру високов'язкої плівки поліметафосфорної кислоти. Цей шар є фізичним бар'єром взаємодії дифузії горючих продуктів і окислювача в зону горіння, а також виконує роль теплоізолятора;
3. Відбувається інгібування газофазних полум'яних реакцій;
4. Характерним впливом на гетерогенного окислення коксового продукту при деструкції полімерного матеріалу.

Фосфоровмісні антипірени є одними з найпоширеніших і часто застосовуваних сповільнювачів горіння для епоксидних смол. В якості таких антипіренів використовуються найрізноманітніші сполуки, починаючи від червоного фосфору, закінчуючи фосфоровмісними поліефіру і поліфосфазенами. Механізми дії фосфоровмісних антипіренів можуть бути різними, це пояснюється тим, що містять фосфор антипірени можуть застосовуватися як у вигляді добавок, які не беруть в хімічну взаємодію з полімерним матеріалом в процесі його переробки у виріб, експлуатації виробів, а також у вигляді реакційно здатних сполук, які вступають в хімічну взаємодію з полімером. Утворення коксового залишку при горінні і високотемпературному піролізі цих полімерних матеріалів на повітрі є характерною рисою.

Широко застосовуються антипірени, які містять в одній молекулі як атоми фосфору, так і атоми галогену [34]. Застосування подібних сумішей

фосфор і галогенвмісних з'єднань ефективніше для зниження горючості, ніж застосування цих же антипіренів окремо.

Крім галогенів в комбінації з фосфором дуже часто застосовується азот. У цьому випадку спостерігається синергетичний ефект, тобто азот посилює дію фосфору. З сполук, які найбільш часто застосовуються в якості антипіренів для епоксидних смол і містять обидва ці елементи, слід відзначити в першу чергу аміді фосфорної кислоти, поліфосфазени, фосфати та поліфосфати амонію [35].

Серед антипіренів, які містять атоми фосфору й азоту в одній молекулі, слід виділити сполуки, що включають фосфазогрупу $P = N$ - це такі сполуки як олігомерні і полімерні фосфазени.

Ефективність і механізм дії подібних з'єднань визначається характером заступників у атома фосфору.

Для отримання епоксидних смол зі зниженою горючістю на стадії їх синтезу застосовують різні фосфоровмісні мономери, при цьому утворюються сполуки, в яких фосфор знаходиться в основую ланцюга [77]: реакція фосфораміда $O = P(NR_2)_3$; взаємодія хлор похідних фосфору, наприклад, $POCl_3$ з ЕХГ; а також можливо здійснювати епоксидування по подвійних зв'язках циклічних фосфазенов, $[N = N(OCH_2CF_3)(OCH_2-CH = CH_2)]$ або взаємодія епоксидної смоли з фосфорною кислотою. Застосування таких епоксидних олігомерів дозволяє створювати пожежобезпечні вироби з підвищеним комплексом фізико-механічних характеристик.

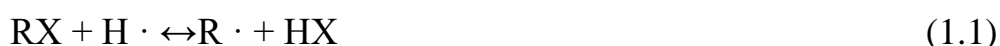
Використання хлорпарафінів, фосфатних пластифікаторів і галогенвмісних фосфатів дає можливість отримання композиції з КІ 24-34% і температурою займання $500^\circ C$ [57-58].

Для зниження горючості полімерів застосовують галогенвмісні органічні сполуки [36]. При введення хлору в полімерну ланцюг змінюється природа і кількість які виникають летючих продуктів при деструкції цих полімерних матеріалів. Горючість полімерних матеріалів істотно залежить не

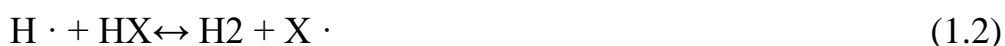
тільки від кількісного вмісту хлору, а й від механізму термічної деструкції полімерного матеріалу.

Найбільш ефективним хлорвмісними органічними антипіренами є аліфатичні сполуки типу хлорпарафіни, що розкладаються при відносно низьких температурах, але продукти їх розкладання можуть викликати корозію переробного обладнання. Більш ефективними антипіренами, ніж хлорорганічні, є броморганічних з'єднання. Броморганічних з'єднання в основному використовують у вигляді синергетичних сумішей зі сполуками металів, наприклад для Sb_2O_3 .

Конкуруюче взаємодія молекул палива й інгібітора з найбільш реакційноздатними радикалами $H\cdot$, які відповідальні за розгалуження кінетичної ланцюга процесу горіння, лежить в основі різних механізмів хімічного інгібування, викладено у реакціях:



Галогенні взаємодіють з найбільш активними радикалами ланцюгового процесу, в результаті чого утворюється менше активний радикал X :



Взаємодія радикала $X\cdot$ з молекулами вуглеводнів (RH) відбувається з регенерацією галогенгідроген [37]:



Однак таке уявлення є спрощеним і не враховує складну послідовність реакцій перетворення палива і не пояснює різну ефективність галогенвмісних з'єднань [38].

При використанні галогенвмісних антипіренів уповільнення горіння може бути викликано не тільки хімічним пригніченням, а й впливом їх на різні фізичні процеси, такі як уповільнення дифузії окислювача до поверхні, розбавлення горючих газів в зоні реакції [39]. Ефективність зниження горючості галогенвмісними сполуками ріст в ряду $F < Cl < Br < I$.

Існує припущення, що хлористий водень в газовій фазі практично не впливає на горючість полімерів, які містять хлор сполуки типу HCl і CCl₄ діють як інертні розріджувачі в газовій фазі.

Ефективність зниження горючості полімерних матеріалів з використанням галогенвмісних антипіренів посилюється в присутності оксидів деяких металів, особливо сурми, така взаємодія добавок має синергетичний характер [40].

Азотовмісні сполуки за масштабами застосування в якості антипіренів поступаються галоген-, фосфоровмісних, але не дивлячись на це утворюють самостійну групу антипіренів, які дуже часто застосовуються в поєднанні з галогено-, фосфоровмісними сполуками, так й індивідуально.

Механізм дії більшості азотовмісних антипіренів нагадує фосфоровмісних: здатність збільшувати коксоутворення на поверхні палаючих полімерів. Однак деякі азотовмісні антипірени діють не тільки в конденсованій, але і в газовій фазі, так як при піролізі виділяють такі негорючі гази як азот, CO₂, які розбавляють горючі продукти деструкції полімерних матеріалів [41]. У зв'язку з цим широке застосування в якості антипіренів знайшли деякі амонієві солі - сульфатів, карбонатів.

З різних класів азотовмісних сполук, здатних знижувати горючість полімерів, найбільш часто використовуваними є амідні, зокрема похідні сечовини. Амідні можуть бути використані для зниження горючості різних класів полімерів - поліпропілену, поліамідів, епоксидних полімерів, поліефірів. Ще більш ефективні в якості антипіренів продукти меламіну з цианурової й ізоціанурової кислотами [42]. Для зниження горючості пінополіуретанів, полівінілхлориду, термостійких гум на основі етиленпропіленового каучуку перспективними антипіренами є галогенвмісні похідні триазина і гептазіна - тріброметіл- і трихлоретілізоціанурат, броміди і фториди меламіну і мелемо, гексабромід триаллілізоціанурата. Ці антипірени здатні змінювати напрямок процесів, що відбуваються при деструкції

полімерів, зменшуючи частку горючих продуктів деструкції і збільшуючи карбоновий шар.

Аналіз процесу горіння, наведений на (рис.1.3), дозволяє зрозуміти і можливі шляхи зниження горючості полімерного матеріалу.

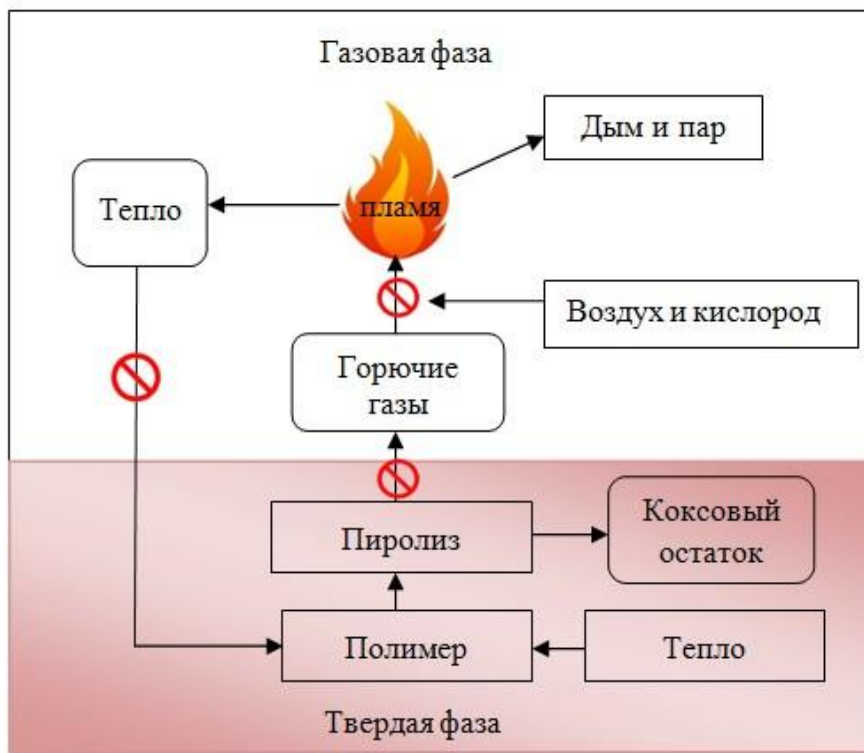


Рис.1.3. Схема горіння полімерних матеріалів

Горіння полімерних матеріалів може відбуватися в твердій і газовій фазі. У твердій фазі (зона піролізу і поверхнева зона) відбувається розкладання матеріалу; в газовій (передполум'яна зона, зона полум'я і зона догорання) протікає власне горіння - розкладання і окислення низькомолекулярних продуктів, що утворюються в перших двох зонах; в останній зоні (зоні догорання) відбувається завершення більшості окислювальних реакцій. Сповільнювачі горіння проявляють свою дію в зоні піролізу, поверхневої і передполум'яної зонах. За участю сповільнювачів горіння концентрація окислювача у поверхні матеріалу зменшується. У процесі горіння можна виділити п'ять стадій: деструкцію, глибоке розкладання, займання, горіння, догорання [43].

Проблему зниження горючості полімерів необхідно розглядати з точки зору багатостадійний процес їх дифузійного горіння. Для уповільнення і гальмування процесу можливо впливати на кожен етап хімічними або фізичними методами.

Фізичні способи впливу на процес горіння:

1. зниження швидкості підведення тепла до полімеру: використання теплоізолюючого екранування поверхні полімеру;
2. збільшення фізичних стоків тепла в навколишнє середовище, для охолодження зон горіння: використання відтоку тепла від полімерного покриття, який здійснюється за допомогою втрат на випаровування компонентів, теплопровідної підкладки і виносу тепла розплавленими краплями;
3. уповільнення дифузії горючих компонентів до фронту полум'я: створення фізичного бар'єру між окисляє середовищем і полімерним матеріалом;
4. зрив полум'я потоками газів;
5. застосування різних фізичних впливів: гравітаційного, акустичного поля і ін.

Хімічні способи впливу на процес горіння:

1. Зміна структури і будова полімерного матеріалу, зміна складу і співвідношення компонентів матеріалів, що призведе до зміни механізму і швидкості хімічних реакцій розкладання полімерних матеріалів, а також займання і горіння горючих продуктів і, отже, пригнічення цих реакцій.
2. Застосування хімічних реагентів, які впливають на полум'я - інгібітори газофазних реакцій горіння.

Хімічні та фізичні методи впливу на полімерний матеріал, які здійснюються ззовні, використовуються для придушення виникненого процесу горіння, тобто для його гасіння. Найбільш часто використовуються методи зниження горючості полімерних матеріалів, які впливають на

процеси, що протікають в конденсованій або газовій фазах, а також вплив на тепло- і масообмін між ними. У конденсованій фазі необхідно враховувати процеси, що протікають зі споживанням тепла, тобто ендотермічні. Таким чином, охолодження матеріалу за допомогою випаровування. Ендотермічний розклад компонентів знижує ймовірність піролізу полімерного матеріалу. А також в результаті розкладання компонентів можуть виділятися негорючі гази (H_2O , CO_2 , N_2), які сприяють не тільки охолодження полум'я, але і розбавляють горючі гази в реакційній зоні полум'я. Дуже важливим є зниження кількості потрапляє в газову фазу горючої речовини і гальмування його згоряння в полум'ї.

У зв'язку з цим, в залежності від конкретного призначення полімерних матеріалів і умов експлуатації виробів на їх основі використовують такі способи зниження горючості: нанесення вогнезахисних покриттів; хімічне модифікування полімерів; спрямований синтез полімерів; введення наповнювачів; введення антипіренів. Дуже часто вдаються до різних комбінацій згаданих способів [44].

1.3 Модифіковані епоксидні полімери

Термін модифікована епоксидна смола є широким терміном, що належать до епоксидним адгезивами, які були змінені для включення інших властивостей.

Для покращення деяких експлуатаційних показників виробів на основі поліепоксидних смол, а також з метою здешевлення таких виробів епоксиди модифікують як низькомолекулярними сполуками, так і полімерами. Модифіковані епоксидні смоли поєднують в собі низку властивостей, притаманних таким сполукам. Щоб досягти потрібних властивостей, необхідно, щоб всі складові полімерної суміші, до складу яких входять модифіковані епоксидні смоли, були між собою хімічно зв'язаними. З метою

сумісності епоксидних смол з ненасиченими полімерами олігомерами, епоксиди модифікують гідропероксидами. Синтезовані при цьому сполуки містять у своїй структурі фрагменти пероксиду й епоксидні групи. Це дає можливість використовувати їх як активні добавки полімерних сумішей на основі промислових діанових епоксидних смол і олігоестеракрилатів. Структурування епксиолігоестерних сумішей, що містять як активний додаток модифікований гідропероксидом епоксидний олігомер, відбувається за участю як епоксидних, так і пероксидних груп. Це дає змогу підвищувати як твердість виробів, так і вміст у них гель-фракції. Фосфати, оксид алюмінію, гідроксид алюмінію та магнію, модифіковані диметилфосфітом застосовують для підвищення вогнестійкості епоксиамінних композицій але вони мають низьку міцність. Для зменшення крихкості епоксидні смоли пластифікують або модифікують складними ефірами, низькомолекулярними смолами, полісульфідами і іншими з'єднаннями. В практиці виготовлення композицій застосовують пластифікатори: дибутилфталат і деякі смоли. Введення великої кількості пластифікаторів призводить до зниження теплостійкості композиції, зменшенні міцності на вигин, зниженні електричних характеристик. Кількість вмісту пластифікаторів коливається в межах 5 - 30% по відношенню до олігомера. За допомогою наповнювачів, які вводять композицію, можна підвищувати теплопровідність, зменшувати усадку, збільшувати механічну міцність, змінити коефіцієнт тертя і електропровідність матеріалу. З цією метою як наповнювач застосовують порошкоподібні, тонкоподрібнені і волокнисті матеріали.

Модифіковані епоксидні смоли - це епоксидні смоли, які були розроблені для забезпечення підвищеної гнучкості, низькою усадки, високої міцності на відшаровування і відмінною стійкості до суворих умов навколишнього середовища.

Поєднання властивостей звичайних епоксидних смол з цими додатковими функціями створює ідеальне рішення для багатьох дилем, пов'язаних з заливкою.

Епоксидні смоли добре відомі своєю міцністю і довговічністю, але в деяких випадках, коли потрібно заливка, жорсткість епоксидної смоли може створити дуже велике навантаження на тендітні електричні компоненти, залиті всередині. Поліуретанові герметики можуть давати усадку, і в поєднанні з низькою міцністю зчеплення з матеріалом корпусу вони легко відриваються, залишаючи канал витоку між корпусом і затвердіння поліуретановим матеріалом.

Щоб виключити ці ситуації, модифіковані епоксидні смоли розроблені таким чином, щоб вони не допускали усадки і були гнучкими, щоб поглинати напруги від теплового розширення і стиснення. Ці додаткові функції дозволяють засіяти великі площі, а кінцевий результат витримає більш екстремальні умови. Чутливу електроніку або тендітні друковані плати можна легко залити або залити модифікованої епоксидної смолою для захисту від атмосферних впливів, напруги, теплового удару і вібрації [45].

Модифіковані епоксидні смоли представляють собою двокомпонентні текучі матеріали, затвердівають при кімнатній температурі, які можна розподіляти з подвійного картриджа зі статичними змішувальними форсунками і легко вбудовувати в високошвидкісну виробничу лінію з автоматичним дозуючим обладнанням.

Епоксидна смола без модифікатора застосовується дуже рідко, так як у правильній пропорції з затверджувачем вона буде досить крихкою. Ще одним із недоліків не модифікованих епоксидних смол є їхня висока в'язкість. Введення, для зниження в'язкості, в епоксидну смолу органічних розчинників прийнятне тільки у разі використання епоксидних смол для тонкошарових покриттів завтовшки до 50-70 мкм. У більш товстих шарах розчинник залишається в полімерній матриці різко знижуючи всі її характеристики міцності, теплостійкості, водостійкості, хімістійкості.

Найпоширенішим способом зниження в'язкості епоксидних композицій, без істотної втрати їх характеристик міцності, є використання модифікованих епоксидних смол.

Характеристики модифікованої смоли:

- в'язкість -1000 Па·с
- колір прозорий
- полімеризується при температурі навколишнього середовища.
- час полімеризації 2-3 години
- відсутність неприємного запаху.

1.4 Полімери на основі епоксидних смол

Вимоги, які пред'являються споживачами до композиційних матеріалів, дуже різноманітні: висока міцність при статичних і динамічних навантаженнях, низький і стабільний коефіцієнт тертя, висока зносостійкість, підвищена термостійкість і теплопровідність, ударостійкість, електропровідність. Тому спроби створити універсальні матеріали були безуспішними. Однак це породило іншу крайність - велика кількість матеріалів, часто дорогих і важкодоступних для масового виробництва. У зв'язку з цим залишається актуальним питання створення нових композиційних матеріалів для найрізноманітніших умов експлуатації. В даний час існує попит на матеріали для ремонтних робіт, в будівництві потрібні спеціальні склади. Для створення зносостійких композитів в якості наповнювача в роботі використовувався корунд, а також тонкодисперсні порошки металів: міді та олова.

Відомо, що введення в епоксидну смолу еластомерів з реакційноздатними групами дає змогу зменшити внутрішні напруження системи, підвищити ударні характеристики без погіршення термостійкості [46]. Тому в роботі використано сполучну на основі смоли ЕД-20, модифікованої меланізованим полібутадієн-каучуком; В якості затверджувача використовували лінійні поліаміни. У роботі проведена

порівняльна оцінка металевих, мінеральних наповнювачів, у тому числі алюмосилікатного наповнювача - гліполу.

Адгезія металів до полімерів може бути зумовлена як фізичною, так і хімічною взаємодією між ними. Використовуючи металеві порошки як наповнювачі, необхідно враховувати, що на межі розділу полімер-метал відбуваються складні фізико-хімічні та фізичні процеси, включаючи окислення поверхні металу, насичення поверхні металу атомами, що входять до складу полімеру, що активуються металеву поверхню та структурування. Зміцнення епоксидної смоли пов'язане зі зміною надмолекулярної структури. Під впливом наповнювачів відбувається часткове фібриляція кулястої структури затверділої смоли та її само зміцнення в процесі затвердіння. Важливо також, що поверхня атомів перехідних металів (Cu) має низькоенергетичні d-орбіталі. Це дає змогу пов'язувати активність поверхні Cu з можливістю утворення поверхневих комплексних сполук.

Властивості полімерних матеріалів на основі епоксидних олігомерів (епоксидних смол (ЕС)), значною мірою визначаються вибором затверджувачів [47, 48] і аліфатичні диполіаміни, амінофеноли (АФ), поліаміноалкілфеноли та їх модифікації, що відносяться до затверджувачів для холодного затвердіння (без підведення тепла) [49]. Серед останніх перевага все більше віддається АФ, оскільки їх можна використовувати при низьких температурах і навіть у водному середовищі.

Однак при затвердінні епоксидних композицій без підведення тепла виникає група проблем, пов'язаних із зростанням в'язкості, переходом у склоподібний стан при відносно низьких ступенях конверсії, що призводить до дефектів полімерних сіток. Після точки гелеутворення швидкість затвердіння сповільнюється і процес закінчується внаслідок різкого зростання стеричних і дифузійних перешкод для їх взаємодії. У кінцевому продукті завжди залишається кілька мономерів і низькомолекулярних речовин, здатних розчинятися в відповідних екстрагентах. У численних дослідженнях показано, що конверсія епоксидних груп становить близько 60-

70%, наслідком є також високий відсоток золь фракції. В результаті не реалізуються всі фізико-механічні властивості, закладені структурою полімеру. Слід зазначити, що епоксидним полімерам притаманні підвищена крихкість, недостатня стійкість до дії агресивних середовищ, а також висока пожежна небезпека. Тому розробка композиційних матеріалів на основі ЕО, що надійно працюють у різних умовах, представляється актуальним завданням.

Найбільш широко як сполучні для високоміцних армованих пластиків використовуються різні епоксидні композиції. Цьому сприяє їхня висока міцність, мала усадка при затвердінні, непогана корозійна стійкість, хороші технологічні якості, такі як низька в'язкість при відносно невисоких температурах обробки, хороше змочування практично всіх відомих армуючих наповнювачів. Однак, немодифіковані епоксидні смоли мають досить низькі характеристики тріщиностійкості, що особливо позначається на слабкому опорі ударним впливам. У зв'язку з чим проблема підвищення в'язкості руйнування епоксидних смол постійно перебуває під увагою провідних наукових колективів.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

У даній магістерській роботі об'єктом дослідження була епоксидна смола ЕД-20. Епоксидна смола ЕД-20 являє собою прозору в'язку жовтувату рідину без видимих механічних домішок. Відомо, що епоксидні композиції на основі смоли ЕД-20 найбільше використовуються в якості покриттів, лаків і клеїв. Однак плівкоутворюючі покриття з немодифікованого ЕД-20 характеризуються низькими фізико-механічними та термічними показниками. Низька термостійкість і ударостійкість, а також недостатня еластичність обмежують використання ЕД-20 як антикорозійних та електроізоляційних покриттів. Для усунення цих недоліків до складу епоксидної композиції вводяться модифікатори, вміст різних реакційноздатних функціональних груп (гідроксильних, карбоксильних, карбонільних та ін.), які покращують епоксидні покриття. Введення до складу епоксидної композиції модифікаторів структури I-IV значно підвищує фізико-математичні та теплотехнічні характеристики епоксидної суміші по відношенню до немодифікованої епоксидної композиції. Отримані епоксидні склади можна використовувати як покриття [50].

За хімічним складом епоксидна смола ЕД-20 є олігомером на основі дифенілолпропандиглицидилового ефіру.

Для затвердіння епоксидної смоли Diane ED-20 використовуються різні речовини - аліфатичні та ароматичні аміни, поліаміди, полікарбонові кислоти та їх ангідриди, фенолформальдегідні смоли та інші сполуки. Залежно від типу затверджувача характеристики смоли ЕД-20 змінюються в широких межах.

ЕД-20 використовується в промисловому виробництві як у чистому вигляді, так і у складі композиційних матеріалів: заливних та просочувальних сумішей, клею, герметика, армованого пластику, захисних покриттів.

Епоксидна смола ЕД-20 не вибухонебезпечна, але горить у джерелі вогню. Містить леткі речовини (толуол та епіхлоргідрин) у мікроскопічних дозах. За ступенем впливу на організм людини ці сполуки відносяться до 2 - го класу небезпеки.

До показників якості епоксидної смоли ЕД-20 вищого сорту за ГОСТ 10587-84 відносяться:

- Зовнішній вигляд – високов'язкий прозорий без механічних домішок і слідів води.
- Колір за залізо-кобальтовою шкалою - не більше 3.
- Динамічна в'язкість, при 20 °С - 13–20 Па·с.
- Час клейстеризації затверджувачем - не менше 8,0 год.
- Крім того, існують нормативи вмісту різних хімічних сполук: масова частка епоксидних груп - 20,0-22,5%, хлору - не більше 0,001%, хлору, що омилюється - не більше 0,3%, гідроксильних груп - не більше 1,7 %, летких речовин – не більше 0,2 % [24].

У цій роботі в якості затверджувача для епоксидного олігомеру Триетилентетрамін (ТЕТА) — затверджувач для епоксидних смол холодного твердіння (15-25 °С). ТЕТА — прозора жовтувата малов'язка рідина, досить їдка з різким запахом; температура плавлення - 35 °С, температура кипіння 277,5 °С, розчинна у воді, ацетоні, обмежений в ефірах, самозаймання 336 °С. Табл.2.1.

У своєму складі ТЕТА має меншу кількість третинних аміногруп у порівнянні з поліетиленполіаміном (РЕРА), тому його здатність затвердіння при нормальній температурі нижча. Тому при використанні затверджувача для епоксидних смол ТЕТА дуже важливо суворо дотримуватися технологію приготування розчину. Але в той же час отриманий продукт матиме більшу механічну міцність, хімічну чистоту і прозорість, ніж при використанні РЕРА [51].

Затверджувач ТЕТА вступає в реакцію з епоксидними смолами, виділяє багато тепла, що може призвести до підвищення температури та

закипання суміші. Необхідно змішати невеликі кількості затверджувача і смоли, дотримуватися рекомендованих пропорцій. Як надлишок, так і недолік затверджувача погіршують властивості отриманого полімеру. Після додавання затверджувача необхідно ретельно перемішати отриманий склад, щоб уникнути нерівномірного затвердіння в полімерній масі.

Спільне зберігання з окислювачами, кислотами, епіхлоргідрином не допускається.

Таблиця 2.1- Фізико-хімічна характеристика

Найменування показника	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина
Молекулярна маса, г/моль	146
Аміне число мг (КОН/г)	1443
Температура плавлення, °С	-35
Температура кипіння, °С	277
Температура спалаху, °С	188
Густина, г/см ³ при температурі 25°С	0,98
Дингамічна вязкість, мПа·с при температурі 25°С	14
Вміст азоту, % по вазі	37
Час початкової полімеризації при температурі 20-25°С	25 хвилин

Також в дипломній роботі в якості наповнювачів у епоксидну смолу використовувались:

1. вуглецеві волокна (різної фракції)
2. поліпропіленова фібра
3. графіт різних фракцій

1. Вуглецеве волокно- також вуглеволокно, графітове волокно — штучне волокно, що складається з вуглецю; форма графіту, в якій атоми вуглецю вишикувані в тонкі довгі графітові волокна. Вуглецеві волокна є дуже жорсткими стосовно їх маси і використовуються, зокрема, для конструкцій, виготовлених з композитних матеріалів, в яких вуглецеві волокна пов'язані з матричним матеріалом (сполучним) — таким може бути епоксидна смола. Вуглецеві волокна згортаються в нитку. Нитки переплітаються у вуглецеві тканини, полотна, стрічки різного плетіння. Ці матеріали застосовуються для створення вуглепластів (вуглепластиків) і інших композиційних матеріалів. Наприклад як армуючий матеріал для вуглепластику на основі епоксидних смол [52].

Також вуглецеві волокна використовуються як хороший фільтрувальний матеріал і для створення електронагрівальних елементів.

Вуглецеве волокно в комбінації з епоксидною смолою часто застосовується для армування ділянок, де необхідна підвищена міцність і жорсткість, і при правильному підході дає добрі результати. За своєю міцністю на розрив вуглеволокно поступається кевлару, проте значно перевершує його при роботі на стиск. Одночасно вуглецеве волокно має дуже низьку стійкість до ударних навантажень. Для компенсації слабких місць того й іншого, обидва матеріали часто застосовують у вигляді «гібрида». Як і у випадку з кевларом, вуглеволокно не переносить недбалого ставлення і вимагає для свого захисту іншого матеріалу типу склотканини.

2. Поліпропіленова фібра — це синтетичний термопластичний неполярний матеріал, полімер газу пропілену (хімічна сполука на високомолекулярному рівні) [53]. Поліпропіленова фібра, також як і інші види фібри, є матеріалом для дисперсного армування бетону (ВСМ – волокно будівельне мікроармуюче).

Переваги поліпропіленової фібри:

1. Низька питома вага;

2. Велика кількість волокна в одному кілограмі.

Недоліки поліпропіленової фібри:

1. Низька міцність волокна на розтяг в порівнянні з іншою фіброю (існує досить значний діапазон даної характеристики у різних виробників);
2. Високий коефіцієнт подовження волокна (в залежності від виробника – до 250%), що ставить під сумнів здатність матеріалу до армування;
3. Низька лугостійкість;
4. Низький модуль пружності (до 35 гпа);
5. Низька температурна стійкість поліпропіленових волокон (температура плавлення 160 °с);
6. Відсутність вогнестійкості (температура займання 320°с);
7. Високий розкид за якістю у різних виробників;
8. Під час шліфування бетонної поверхні відбувається вирив поліпропіленової фібри з бетону, що можна виправити лише при застосуванні додаткових технологічних операцій, наприклад, нанесення топінгу при будівництві промислових підлог;
9. Матеріал накопичується у верхній частині обсягу бетону за рахунок своєї низької щільності, а не розподіляється рівномірно.

3. Графіт кристалічний ливарний (графіт пилоподібний)- це природний мінерал, який має безліч унікальних властивостей, вогнетривкість, електропровідність, хімічна стійкість, низька твердість, пластичність, жирність, антипригарність, діамагнітність. Графіт ГЛ - 1 отримують з графітових руд і застосовують у різних галузях промисловості, таких як металургія, машинобудування, нафтовидобувна галузь, чавуно-ливарне, сталеплавильне виробництво [54]. Основні показники якості графіту ГЛ - 1, визначаються вмістом вуглецю і зольності, чим вище вуглець і нижче зольність, тим вища якість графіту ГЛ-1. Одержуваний з графітових руд та відходів металургійного та інших виробництв. Область застосування: для покриття робочих поверхонь оснастки для виготовлення форм і стрижнів при

отриманні чавунних виливків складної конфігурації з поверхнею підвищеної якості, як припил на оснастку при отриманні виливків середньої складності. Так само використовується при виготовленні фарб та паст, що застосовуються у ливарному виробництві.

Застосовують як допоміжний матеріал у металообробній, чавуноливарній та сталеливарній промисловості. Ливарні фарби. При бурінні свердловин у нафтогазовидобувній промисловості.

2.2. Методи дослідження

Виходячи із поставлених задач було обрано методи, які дозволили оцінити фізико-механічні, а також хімічні властивості епоксидної смоли, модифікованої наповнювачами.

2.2.1. Твердість за Шором (метод втискання)

Твердість за Шором — твердість матеріалу, що визначається під час падіння на нього із заданої висоти стандартного бійка і вимірюється в умовних одиницях за висотою його відскоку [55]. Це один з методів вимірювання твердості матеріалів втисненням за допомогою дюрометрів двох типів: дюрометра типу А, що застосовується для випробування м'яких пластмас, і дюрометра типу D, що застосовується для випробування твердіших пластмас (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Твердомір

Метод базується на вимірюванні глибини початкового втискання, глибини втискання після заданих періодів часу або і те й інше разом (рис. 2.2).

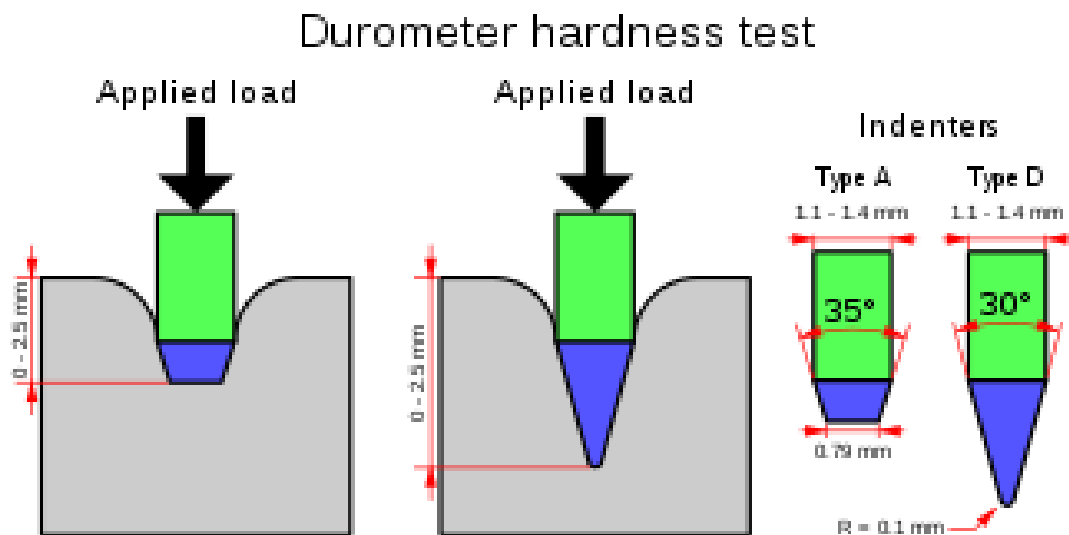


Рис. 2.2. Схеми випробувань на твердість з методом Шора

Метод є емпіричним випробуванням. Не існує простих точних залежностей між твердістю, яка визначається за допомогою даного методу, і будь-якою фундаментальною властивістю випробуваного матеріалу.

Переважно використовується для вимірювання твердості низькомодульних матеріалів, зазвичай — полімерів: пластмас, каучуків і продуктів їх вулканізації (гума, ебоніт). Метод регламентується ГОСТ 24621-91 (ISO 868-85), ISO 7619-1:201; DIN 53505, ASTM D2240.

Метод відрізняється порівняно великим розсіюванням значень результатів вимірювань, але зручний своєю простотою (у тому числі конструкцією вимірювального приладу) і оперативністю проведення вимірювань, дозволяючи проводити їх, у тому числі на готових виробах, великогабаритних деталях і криволінійних поверхнях досить великих радіусів. Через що набув поширення у виробничій практиці.

Принцип і шкали вимірювання. При визначенні твердості за цим методом вимірюється глибина втиснення в матеріал певного індентора під дією сили в заданих умовах. Всі шкали діляться на 100 поділок (умовних одиниць), при цьому більші значення відповідають твердішим матеріалам.

Твердість при втисненні обернено пропорційна до глибини втиснення і залежить від модуля пружності і в'язко-еластичних властивостей матеріалу. На отримані результати впливає форма індентора і прикладена до нього сила, тому між результатами, що отримані при випробуваннях дюрOMETрами різних типів чи іншими приладами для вимірювання твердості, немає прямої залежності [56].

Для вимірювання дюрOMETром Шора застосовується кілька шкал, що використовуються для матеріалів з різними властивостями. Дві найпоширеніших шкали — тип А і тип D. Шкала типу А призначена для більш м'яких матеріалів, у той час як D для твердіших. Рекомендується при отриманні за допомогою дюрOMETра типу А значень вищих за 90 одиниць випробування проводити дюрOMETром типу D, а при отриманні за допомогою

діюметра типу D значень менших за 20 одиниць випробування проводити за допомогою діюметра типу А.

Крім цього стандарт ASTM D2240 передбачає в цілому 12 шкал вимірювань, що використовуються в залежності від мети; розрізняють такі типи шкал А, В, С, D, DO, Е, М, О, OO, OOO, OOO-S і R.

2.2.2. Визначення ударної в'язкості

Розрахункова схема для визначення ударної в'язкості представлена на (рис.2.3).

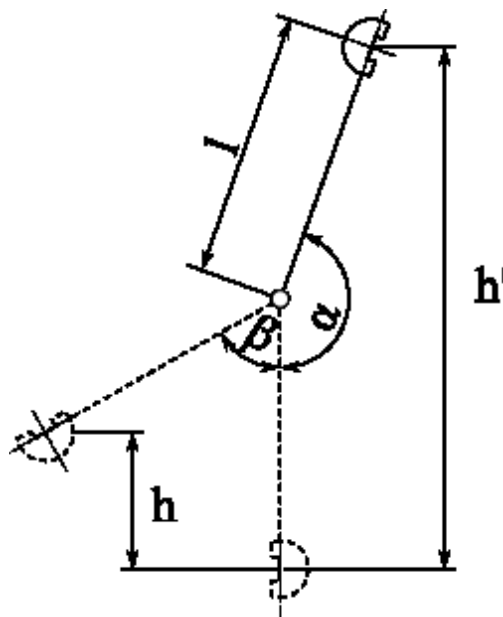


Рис 2.3. Розрахункова схема для визначення ударної в'язкості

Ударна в'язкість — здатність матеріалу поглинати механічну енергію в процесі деформації і руйнування під дією ударного навантаження. Як правило, оцінюється роботою, що виконана до руйнування надрізаного зразка при ударному згині, віднесеною до площі його перерізу в місці надрізу. Вимірюється в Дж/м². Хоча ударна в'язкість — умовна характеристика, що сильно залежить від розмірів зразка, форми і стану поверхні надрізу та не дозволяє проводити розрахунки на міцність, її практичне значення досить важливе [57]. За температурною залежністю ударної в'язкості оцінюють схильність матеріалу до крихкого руйнування

(холодноламкість). При низьких температурах у більшості чорних металів крихкість зростає із зниженням ударної в'язкості. Для таких матеріалів ударними випробуваннями з поступовим зниженням температури вдається встановити так звану критичну температуру крихкості — температуру, при якій відбувається різке зменшення ударної в'язкості. Критична температура крихкості різних матеріалів різна [58]. Нижче цієї температури метал стає непридатним для роботи при динамічних впливах.

Для перевірки здатності матеріалу чинити опір ударним навантаженням і виявлення схильності до крихкого руйнування проводять випробування на удар.

Ударні випробування класифікуються:

1. За видом деформації – на згин, розтяг, стиск, кручення, зріз;
2. За швидкістю прикладання навантаження – звичайні (4...7 м/с), швидкісні (100...300 м/с) і надшвидкісні (понад 300 м/с);
3. За кількістю ударів – одним ударом чи повторними ударами;
4. За температурою випробувань.

На даний час найпоширенішими методами визначення ударної в'язкості є метод Шарпі і метод Ізода.

Ударною міцністю зразків із надрізом за методом Ізода є енергія удару, витрачена на руйнування надрізаного зразка, віднесена до вихідної площі поперечного перерізу зразка в місці надрізу (ISO 180) або ця ж енергія, віднесена до довжини надрізу (товщини зразка) (ASTM D256). Цю міцність виражають у кілоджоулях на квадратний метр (кДж/м²) або джоулях на метр (Дж/м), відповідно. Зразок при випробуванні одним кінцем вертикально затискають у лещатах ударного копра.

Досліди зразків із надрізом на ударну міцність за Ізодом стали стандартним методом для порівняння ударної міцності пластиків. Результати цих дослідів широко використовуються як довідкові для порівняння ударних в'язкостей матеріалів. Досліди зразків із надрізом на ударну міцність за Ізодом найкраще застосовувати для визначення ударної міцності виробів, що

мають багато гострих кутів, наприклад, ребер, стінок, що перетинаються та інших концентраторів напружень.

Позначення ISO відображають тип зразка і тип надрізу:

- ISO 180/1A означає тип зразка (довжина 80 мм, висота 10 мм і товщина 4 мм) і тип надрізу

- ISO 180/1O означає той же зразок, але затиснутий у перегорнутому положенні (вказується як "ненадрізаний").

Зразки, що використовуються за ASTM, мають ті ж розміри, той же радіус скруглення в основі надрізу і ту же висоту, але відрізняються довжиною - 63,5 мм і товщиною - 3,2 мм.

Суть методу дослідження за Шарпі (ISO 179 та ASTM D256) полягає у випробуванні, при якому зразок, що лежить на двох опорах, зазнає удару маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами і безпосередньо навпроти надрізу у випадку зразків із надрізом. Повну роботу копра, витрачену при ударі, визначають як різницю між початковою і кінцевою (після удару) його потенційними енергіями [59].

Позначення ISO відображають тип зразка внутрішнінадрізу:

- ISO 179/1C означає зразок з розмірами і надрізом;

- ISO 179/2D означає такий же зразок але без надрізу.

Основною принциповою відмінністю методів Шарпі та Ізода є спосіб встановлення випробуваного зразка.

Найчастіше проводять випробування при ударному згині зразків прямокутного перетину з надрізом посередині. Наявність надрізу сприяє крихкому руйнуванню матеріалу та викликає злам зразка навіть для пластичного матеріалу. Крім того, руйнуванню надрізаного зразка сприяє концентрація напружень.

Основний стандартний зразок (метод Шарпі), відповідно до ДСТУ 9454-78, повинен мати наступні розміри: ширина: 10, 7.5, 5 або 2 мм; товщина 10 або 8 мм; довжина 55 мм; з глибиною концентратора від 2 мм на одній з граней. Для деяких випробувань застосовують також великий і малий зразки

типу Шарпі (Charpy) з глибоким надрізом. Якщо для випробувань на удар використовуються нестандартні зразки, то варто попередньо провести порівняльні дослідження стандартних і нестандартних зразків для одержання масштабних коефіцієнтів [60].

Ударні випробування на вигин проводяться на маятникових копрах. У цих копрах за ДСТУ 10707-82 швидкість руху маятника в момент удару повинна бути:

- $5 \pm 0,5$ м/с - для копрів з номінальною потенційною енергією маятника 50,0 (5,0); 150 (15); 300 (30) Дж(кгс·м);
- $\pm 0,25$ м/с - для копрів з номінальною потенційною енергією маятника 25 (2,5); 15 (1,5); 4,5 (0,75) Дж(кгс·м);
- $\pm 0,25$ м/с - для копрів з номінальною потенційною енергією маятника 5,0 (0,5) Дж (кгс·м).

Допускається застосовувати копри з іншою номінальною потенційною енергією маятника. При цьому номінальне значення потенційної енергії маятника має бути таким, щоб значення роботи удару складало не менше 10% від номінального значення потенційної енергії маятника. Перед випробуванням маятник піднімають на визначену висоту h' і фіксують його на рамі у положенні «зарядка». У цьому положенні маятник має деякий запас енергії U_0 . Якщо відпустити маятник, він після падіння під дією сили ваги зруйнує встановлений на опорах зразок. Зупинка копра після руйнування зразка здійснюється гальмом, коли, злетівши після руйнування зразка, маятник знову почне падати, гальмо зупинить його.

Маятник, маючи запас енергії, що залишився, U_0 , може піднятися на висоту h (рис.2.5) по іншу сторону стійок. Якщо знехтувати невеликою втратою енергії на тертя в підшипниках, то роботу, витрачену на злам зразка, можна визначити з виразу:

$$W = U_0 - U_1 \quad (2.1)$$

Різниця енергій

$$W = U_0 - U_1 = Q(h' - h) \quad (2.2)$$

де Q – маса маятника.

Ударна в'язкість

$$P=W/A \quad (2.3)$$

де A - площа ослабленого перетину зразка.

2.2.3 Визначення горючості

Горючість - це здатність матеріалів та речовин спалахувати під дією джерела запалювання та продовжувати горіти після його вилучення. За горючістю матеріали і речовини поділяються на три класи: негорючі, важкогорючі і горючі [61-63].

Негорючі (неспалимі) - це такі, які під дією вогню або високої температури не спалахують, не тліють і не обвуглюються (природні й штучні неорганічні матеріали — алебастр, залізобетон, пемзобетон, метал, мармур та ін.).

Важкогорючі (важко спалимі) - це такі, які під дією вогню або високої температури спалахують, тліють або обвуглюються тільки за наявності джерела запалювання, а після його вилучення горіння або тління припиняється (гіпсові з органічним наповнювачем і мінеральні плити з бітумним заповнювачем, просочена антипіренами деревина, полімерні матеріали, асфальтобетон, гіпсова штукатурка та ін.) [64].

Горючі (спалимі) - це такі, які під дією вогню або високої температури спалахують, тліють або обвуглюються і продовжують горіти, тліти або обвуглюватися після вилучення джерела запалювання (всі органічні матеріали) [65].

Групу горючості матеріалів визначають експериментальним шляхом і використовують для аналізу пожежної небезпеки [66].

Склад продуктів згоряння епоксидних полімерів. Займистість епоксидних полімерів залежить від співвідношення кисню до вуглецю в молекулі олігомеру. Залежно від природи вихідних реагентів, що використовуються при синтезі олігомерів, а також затверджувачів, кисневий

індекс полімерів коливається від 19,8 до 24. Зі збільшенням концентрації кисню в молекулі олігомеру горючість полімерів збільшується, що зумовлено зниженням термічної стабільності поліепоксидів та збільшенням концентрації горючих продуктів піролізу [67].

Епоксидні смоли під дією хімічно взаємодіючих з ними речовин (затверджувачів) здатні переходити з термопластичного в термореактивний стан, перетворюючись у неплавкі нерозчинні продукти. Полімери згоряють, утворюючи кіптявий дим. Роботи зі зниження горючості полімерів епоксидних сполук розвиваються в кількох напрямках [68]:

- 1) використання антипіренів реактивного типу для синтезу смоли;
- 2) використання добавок антипіренів.

Перевагою введення наповнювачів з вогнегасними властивостями є одночасне поліпшення ряду характеристик матеріалу.

Епоксидні смоли належать до групи полімерів, схильних до циклізації, конденсації, внутрішньо молекулярного усунення атомів або груп, зшивання та утворення карбонізованих продуктів. Розкладання полімерів цієї групи при нагріванні супроводжується великим екзотермічним ефектом. Термічний розпад епоксидних полімерів утворює газоподібні та рідкі продукти розпаду, а також неплавкий залишок [69].

Термічна стабільність епоксидних смол залежить від хімічної структури епоксидного олігомеру та затверджувача. Найбільш широко використовуються епоксидні олігомери, отримані взаємодією епіхлоргідриду і дифенілолпропану. При дослідженні термічної деструкції епоксидних полімерів, затверділих ангідридами, аліфатичними або ароматичними амінами, було виявлено, що полімери, затверджені ангідридами, мають вищу термостабільність. Олігомери починають розкладатися при 200 ° С, утворюючи воду, формальдегід, монооксид вуглецю, метан, водень, етилен, етан, пропілен і пропан. Леткі продукти піролізу зі зміною температури представлені в таблиці 2.2. Руйнування відбувається на кінцевих групах і супроводжується ізомеризацією епоксидованих радикалів [70].

збільшенням температури збільшується вихід низькокиплячих летких продуктів піролізу епоксидних полімерів на основі епіхлоридину та дифенілоліропану.

Таблиця 2.2 – Леткі продукти піролізу епоксидних полімерів

Компонент	Олігомер, затверджений метилендіаміном	
	350 °C	450 °C
Водень	–	1,12
Метан	0,14	2,59
Вода	98,7	15,4
Етилен	0,13	1,58
Метилацетамин	0,1	0,79
Пропілен	–	0,76
Ацетальальдегід	–	7,71
Двоокис вуглецю	0,79	9,95
Метилхлорид	–	6,92
Акроленін	–	0,22
Вінілхлорид	–	0,26
Циклопентадієн	0,03	1,26
Бензол	–	0,54
Толуол	0,58	0,62

Серед висококиплячих продуктів виділено фенол, крезоли, етилфенол, ізопропіл- та ізопропенілфенол, бісфенол А та ін. При нагріванні полімерів при помірних температурах відбувається естерифікація вільних епоксидних груп з наступним зневодненням і розривом ланцюга макромолекули. Фрагменти з непрореагованими епоксидними групами в полімеризованих полімерах в першу чергу деградують і є джерелом утворення майже всіх газоподібних продуктів [71].

При помірних температурах дифенілоліпропанові ланки в полімері не руйнуються, а накопичуються в залишку. В результаті руйнування аліфатичних полімерних фрагментів утворюються леткі продукти. Якщо глибина затвердіння велика, а їх практично немає епоксидних груп, що не

прореагували, першою стадією розкладання є зневоднення. Ця реакція призводить до утворення ненасичених груп і супроводжується розривом вуглець-кисневих і азот-вуглецевих зв'язків (при затвердженні олігомеру амінами) [72].

Термоокислювальне руйнування епоксидних полімерів при 150-250 °С є автокаталітичним. Пероксидні сполуки є проміжними продуктами, що відповідають за вироджене розгалуження при окисленні епоксидних полімерів [73].

Таким чином, аналіз літератури показав, що через досить широку область застосування епоксидних смол і, незважаючи на те, що зниженню пожежної небезпеки епоксидних полімерів було присвячено величезну кількість робіт, необхідно розробити методику для спрямованого регулювання властивостей епоксидних композитів, оскільки це реалізовано не повністю, а тому актуально.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

3.1 Властивості епоксидних композитів функціонального призначення

Об'єктом дослідження були полімери на основі епоксидної смоли ЕД-20, в якості затверджувача використовували триетилентетрамін (ТЕТА), а в якості наповнювача вуглецеві волокна, графіт різної фракцій, полімерна фібра. Зразки для дослідження були підготовлені таким чином:

1. Приготували зважені вуглецеві волокна, графіт, поліпропіленова фібра;
2. Зважування епоксидної смоли в тару;
3. Зважування затверджувача в тару;
4. До зваженої порції епоксидної смоли введено затверджувач і механічним перемішуванням отримали дослідний матеріал ;
5. Дослідний матеріал розлити по ємностям;
6. В кожному з ємностей введено дослідні зразки (вуглецеві волокна, графіт різних фракцій, поліпропіленову фібру)
6. Ретельно перемішати і викласти у підготовлену форму.

Затвердіння проводили при кімнатній температурі протягом 48 годин. Повна полімеризація 10 днів. Розміри вибірки для кожного з тестів різні.

В якості сировини для зразків було використано епоксидну смолу ЕД-20 та затверджувача ТЕТА. В досліджуваний матеріал додавалось різні види наповнювачів (вуглецеві волокна, графіт, поліпропіленова фібра). Ступінь однорідності оцінювалось оптично, всі інші дослідні методи (твердіть за Шором, ударна в'язкість, горіння,) досліджувались після повної полімеризації зразків (10 днів).

Рецептурний склад одержаних зразків композиції наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Рецептурний склад зразків епоксидної смоли та наповнювачів

№ п/п зразка	Вміст			
	Епоксидна смола та затверджувач (ЕД-20 (10 г.+ ТЕТА (3г.))	г.	Наповнювач	г.
1	(ЕД-20+ ТЕТА)	13	-	
2	(ЕД-20+ ТЕТА)	13	Вуглецеві волокна	0,5
3	(ЕД-20+ ТЕТА)	13	LBG-13 (графіт)	1
4	(ЕД-20+ ТЕТА)	13	Лускатний графіт (0,1-1,0 мм)	2
5	(ЕД-20+ ТЕТА)	13	Графіт дрібнолускатий (0,001-0,1 мм)	2
6	(ЕД-20+ ТЕТА)	13	Пудра графітова	1,5
7	(ЕД-20+ ТЕТА)	13	Поліпропіленова фібра	0,5

Визначення твердості за Шором для досліджуваних зразків

Для визначення твердості за Шорумом, отримані зразки які мають розміри 50x30x10 мм., укладають на лабораторний стіл та закріплюють. За допомогою твердоміра вимірюємо твердість дослідних зразків. Дані виміру представлені на рис.3.1.

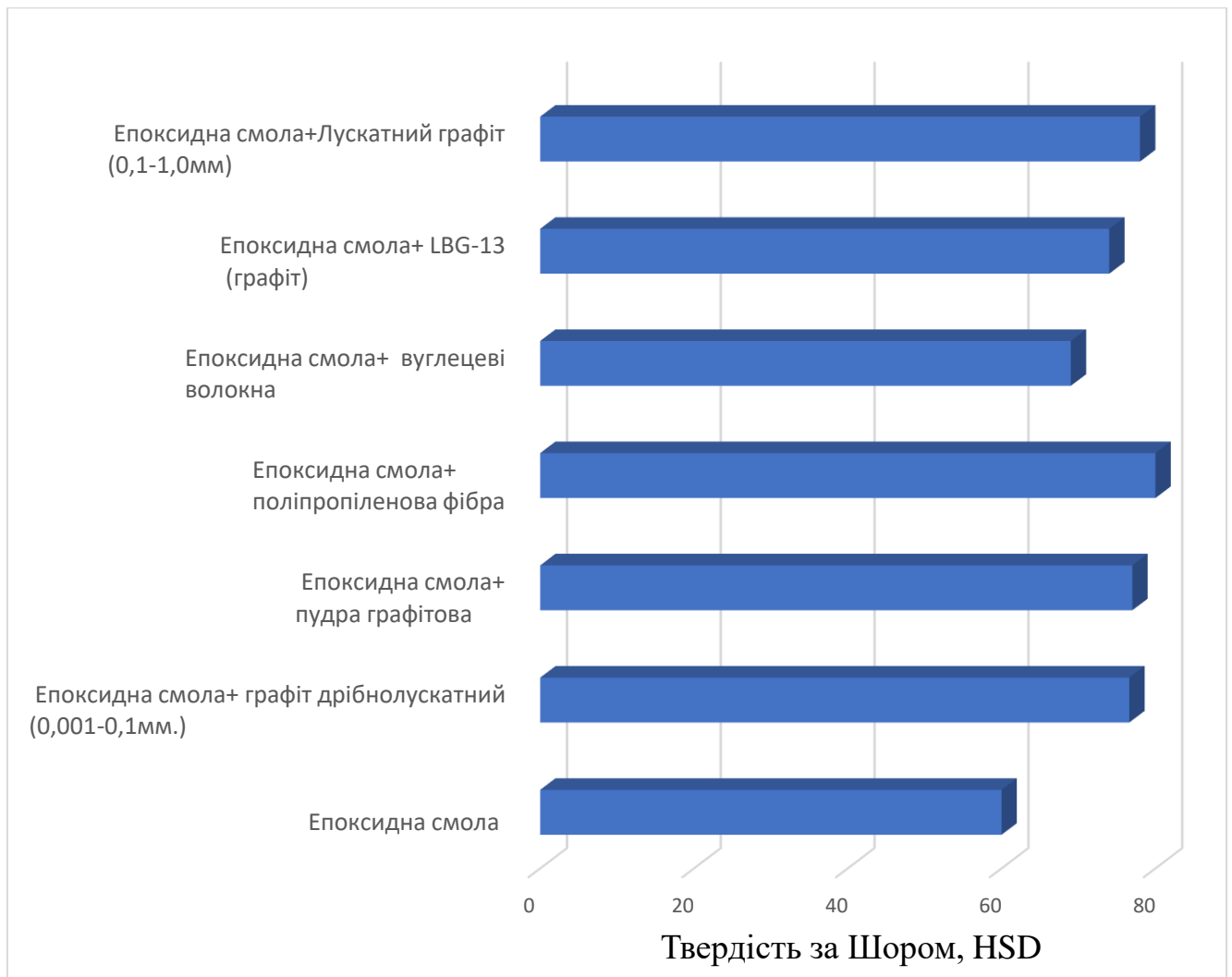


Рис. 3.1. Визначення твердості за Шором для досліджуваних зразків

З рисунку 3.1 видно, що при додаванні до дослідного зразка (чистий зразок без наповнювача + вуглецеві волокна), то твердіть збільшується. Це пояснюється тим що вуглецевим волокнам притаманні екстремально високі значення модуля пружності та міцності, хімічна та термічна стійкість, низький коефіцієнт лінійного термічного розширення, специфічні трибологічні властивості, підвищені (порівняно з іншими волокнами) тепло- та електропровідність та ряд інших цінних властивостей.

Порівнявши всі зразки між собою, можна зробити висновок що найтвердіша поверхня за Шором має зразок: епоксидна смола + поліпропіленова фібра. Найнижчу твердість поверхню має: чистий зразок. Всі інші дослідні зразки мали майже однакові значення.

Визначення ударної в'язкості для досліджуваних зразків

На рисунку 3.2 наведені залежності зміни ударної в'язкості від вмісту наповнювачів.

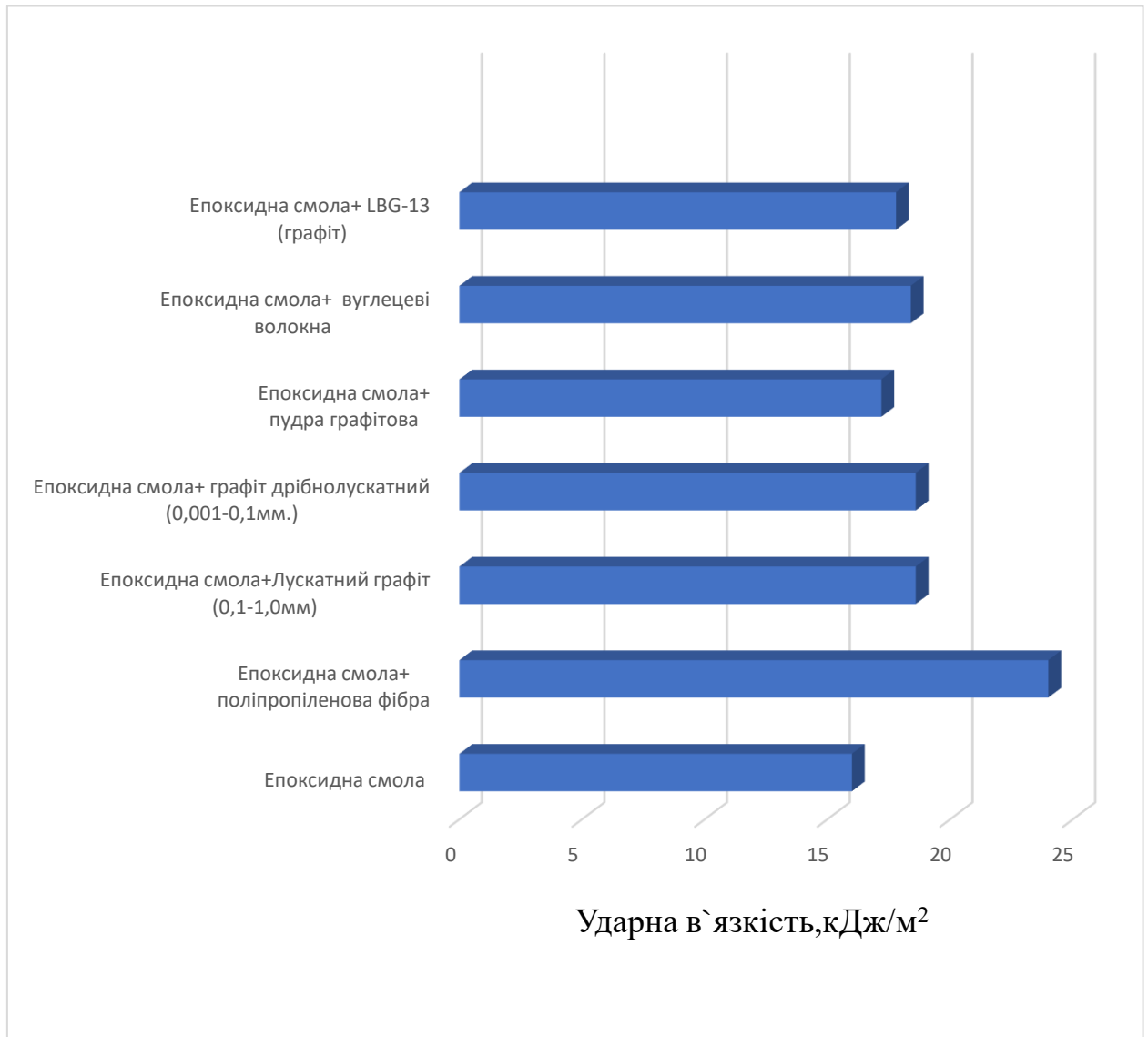


Рис. 3.2. Визначення ударної в'язкості для досліджуваних зразків

Порівнюючи залежності, можна зробити висновок, що найбільшу ударну в'язкість має зразок який наповнений поліпропіленою фіброю, найменшу ударна в'язкість у зразка епоксидна смола без наповнювача. Всі інші зразки: вуглецеві волокна, графіт, графіт лускатний, графіт дрібно лускатний, графітова пудра, мають наближені один до одного значення.

Визначення горючості

Всі зразки піддавалися обпаленню протягом 10 секунд при температурі 800 градусів (визначення температури полум'я проводилось за допомогою пірометра). Процес горіння та вигляд зразка після гасіння вогню потоком повітря представлено на рисунках 3.3-3.9.



Рис.3.3. Епоксидна смола (без наповнювача).



Рис.3.4. Епоксидна смола +LGB-13 (графіт).



Рис.3.5. Епоксидна смола +поліпропіленова фібра.



Рис.3.6. Епоксидна смола + вуглецеві волокна.



Рис.3.7. Епоксидна смола +дрібнолускатний графіт.



Рис.3.8. Епоксидна смола +лускатний графіт.



Рис.3.9. Епоксидна смола +графітова пудра.

Отже, в ході досліду було визначено: всі зразки легко горючі, горять більше 30 секунд, крапель під час горіння відсутні. Запах, під час проведення

експерименту, був специфічний нагадував смаленого пир'я або запах паленого волосся. Якщо взяти всі зразки та порівняти між собою то найбільше полум'я було в зразку з наповнювачем графітовою пудрою, а найменше в чистому зразку.

3.2 Опис технологічної схеми виробництва епоксидних композитів функціонального призначення

Технологічний процес виготовлення епоксидних композитів. У реактор з нержавіючої сталі з паровою сорочкою і мішалкою завантажують епіхлоргідрин і нагрівають приблизно до 40-50 ° С. При роботі мішалки поступово вводять дифенілолпропан. Після розчинення дифенілолу пропану і отримання однорідного розчину тонким струменем за лічильником додають розчин гідроксиду натрію і при 60-70 ° С проводять процес конденсації тривалістю 1,5-2 год. Весь цей час повинен працювати міксер. Після цього вмкається обігрів приладу, заливається вода, та продовжується перемішування. Після припинення перемішування отриманій смолі дають відстоятися. Розділення шарів відбувається швидше при 40-50 ° С. Осілий водний шар (вгорі) відокремлюють, а решту смолу промивають теплою водою при 40-50 ° С. Кількість води визначають за об'ємом (зазвичай в два, три рази). Промивання (перемішування, відстоювання з наступним відділенням водного шару) продовжується до видалення солі, що утворилася під час реакції. Промивання контролюється шляхом промивання (промивної води) на наявність хлору та лугу [74].

Смоли сушать в цьому ж апараті, підігрівують приблизно до 40-50°C, підключають холодильник за прямою схемою (з вакуумом) і просушують до припинення конденсації води не в холодильнику і спінювання. Висушування проводять безвакуума — при атмосферному тиску при температурі близько 120 ° С. Висихання смоли продовжують до отримання прозорого зразка смоли при 20-25 ° С. Готову смолу переливають в алюмінієву ємність [75].

Залежно від молярного співвідношення вихідних компонентів кінцеві продукти можуть бути рідкими, в'язкими і твердими. У зв'язку з тим, що промивання рідкої (>низькомолекулярної) смоли виробляти набагато легше, ніж в'язкої (>високомолекулярної), спочатку отримують низькомолекулярні смоли, які потім сплавають з необхідною кількістю дифенілолу пропану і отримують необхідні високомолекулярні смоли (рис. 3.10) процес виготовлення наповнених епоксидних композитів.

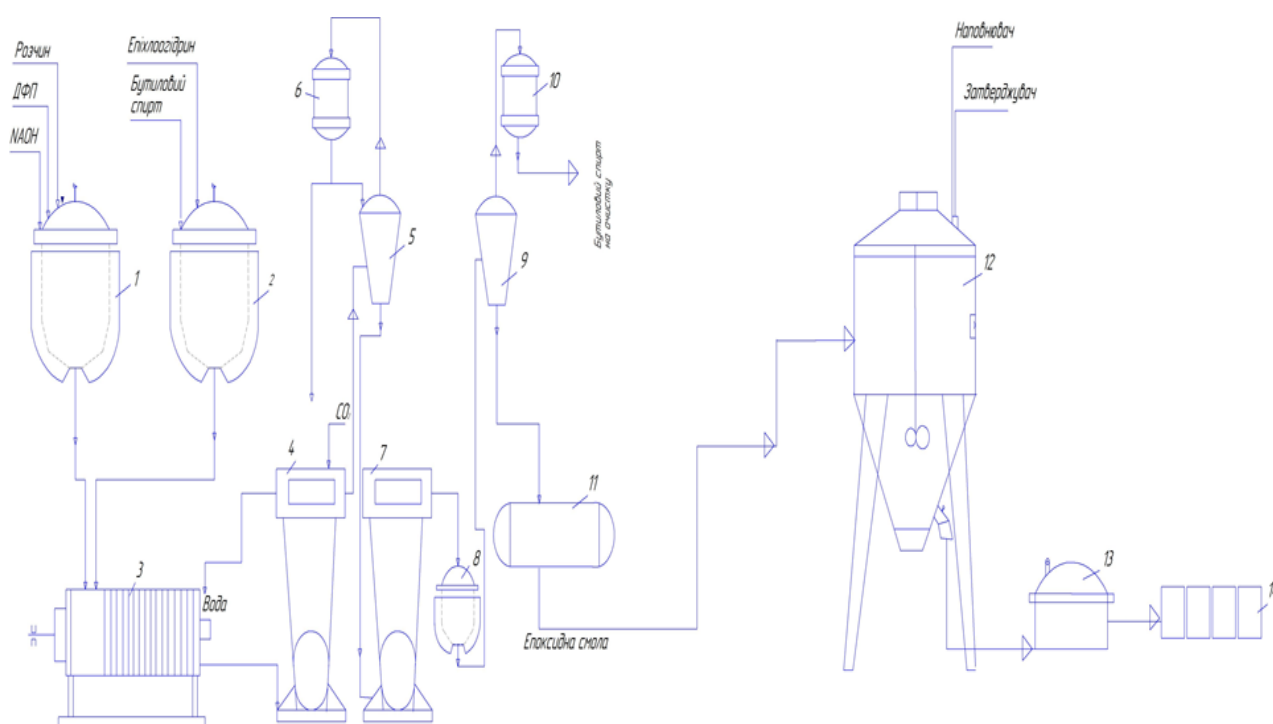


Рис. 3.10. Процес виготовлення наповнених епоксидних композитів. 1- апарат для отримання розчину дифенілолпропана; 2 - апарат для розчинення епіхлоргідрина; 3 - реактор; 4 - відстійник; 5,9 - циклонний апарат; 6,10 - холодильник; 7 - відстійник; 8 - фільтр; 11 - збірник смоли; 12- змішувач для епоксидної смоли та затверджувача; 13- вакуумний насос для епоксидної смоли; 14- форми.

Епоксидні смоли - це рідкі, в'язкі або тверді прозорі термопластичні вироби від світло-до темно-коричневого кольору. Вони легко розчиняються в ароматичних розчинниках, складних ефірах, ацетоні, але не утворюють

плівок, оскільки тверднуть тонким шаром (плівка залишається термопластичною).

Епоксидні смоли за своєю структурою є простими поліефірами, що мають на кінці епоксидну групу, які дуже реакційноздатні [76].

Під дією епоксидних смол, сполук, що містять рухливий атом водню, вони можуть тверднути з основою об'ємних неплавких і нерозчинних продуктів, що мають високі фізико-технічні властивості. Тому термореактивними є не самоепоксидні смоли, які є сумішами затверджувачів і каталізаторів. Як затверджувачі для епоксидних смол використовують різні речовини: діаміни (гексаметилендіамин, метафенілендіамін, поліетиленполіамін), карбонові кислоти або її ангідриди (малеїнова, фталева).

Епоксидні смоли в суміші з перерахованими вище затверджувачами утворюють термореактивні композиції, які мають цінні властивості:

1. Висока адгезія до матеріалу, де вони тверднуть;
2. Високі діелектричні властивості;
3. Висока механічна міцність;
4. Хороша хімічна стійкість і водостійкість;
5. При твердінні не виділяють летких продуктів і характеризуються малою усадкою (2-2,5%).

Високі фізико-технічні властивості епоксидних смол, які відрізняють їх від багатьох інших смол, визначаються структурою їх молекули, і головним чином наявністю епоксидної групи [77].

Вміст оксигруп у смолі є однією з найважливіших характеристик оксидних смол, яка кількість затверджувача знадобиться для затвердіння смоли. Вміст оксидних груп у смолі можна виразити:

1. Кількість епоксидних груп у масових відсотках. За епоксидну групу приймають еквівалентну масу групи, що дорівнює 43.
2. Епоксидне число дорівнює кількості грам-еквівалентних епоксидних груп у 100 г смоли.

3. Епоксидний еквівалент, що дорівнює вазі смоли в грамах, що містить 1 грам-еквівалент поліоксидних груп.

Метод визначення епоксидних груп заснований на взаємодії епоксидних груп із соляною кислотою та утворенні хлоргідрину за схемою.

Крім вмісту епоксидних груп у готових смолах визначають:

1. Вміст летких речовин при 110 °С;
2. Вміст хлору;
3. Температура розм'якшення чи краплі падіння (для твердих смол типу ED-);
4. В'язкість (для рідких смол типу ED-5 і ED-6);
5. Розчинність в ацетоні.

Затверджувачі для епоксидних смол

Для затверджувачів епоксидних смол застосовуються поєднання двох типів: 1. Кислі затверджувачі, до яких належать різні дикарбонові кислоти чи його ангідриди (фталевий ангідрид, метилтетрагідрофталевий ангідрид, ендикангідрид, додеценилянтарний ангідрид). Для затверджувачів епоксидних смол цим затверджувачам потрібно підвищена температура 100-200°С, а тому цей вид затверджувача називається затверджувач гарячого затвердіння [78].

2. Аминні затверджувачі, до яких належать різні аміни (поліетиленполіамін, гексаметилендіамін, метафенілендіамін). Затвердження амінами (крім деяких, як, наприклад, триетаноламін, дициандіамід) відбувається за нормальної температури чи невеличкому нагріванні (70-80 °С). Тому цю групу називають затверджувачі холодного затвердіння.

Найвищі фізико-технічні властивості композиції виходять при гарячому затвердінні. Властивості затверджувача наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Властивості затверджувачів епоксидних смол

Затверджувачі	Зовнішній вигляд	Mr	T _{пл} , °C	Застосування
Малеїновий ангідрид	Білий кристалічний порошок	98,06	51-53	Для виготовлення просочувальних і заливальних компаундів гарячого затверджувача
Фталевий ангідрид	Порошок білого, блідо-жовтого чи блідо-рожевого кольору	148,11	130	Для виготовлення заливальних компаундів гарячого затверджування
Метилтетрагідрофталевий ангідрид	Білокристалічна речовина	166,09	64	Для виготовлення просочувальних і заливальних компаундів гарячого затверджування
Дициандіамід	Білий чи світло-сірий кристалічний порошок	81,08	201-204	Для виготовлення епоксидних клеїв гарячого затверджування
Триетаноламід	Прозора в'язка рідина від жовтого до коричневого відтінку	149,19		Як прискорювач для полімеризації гарячого затверджувача
Метафенілендіамін	Безбарвні слабозабарвлені кристали	108,14	63-64	Для виготовлення просочувальних, заливальних компаундів холодно затвердіння

Отримання

Вітчизняна промисловість випускає велику кількість різновидів епоксидних смол з молекулярною масою від 170 до 3500. Проте найбільш поширені епоксидні діанові смоли, одержувані з епіхлоргидрина і дифенілолпропану. Це смоли марок ЕД-24, ЕД-24Н, ЕД-22, ЕД-20, ЕД-16, ЕД-16р, ЕД-14, ЕД-14Д, ЕД-НСП, ЕД-20СП, ЕД-10, ЕД-8 . Випуск Діанова олігомерів в загальному обсязі виробництва епоксидних смол складає більше 90%. Вперше епоксидна смола була отримана французьким хіміком Кастаньо в 1936 році [79].

Цінні сорти епоксидних смол отримують каталітичним окисленням неграничних з'єднань. Наприклад, таким чином отримують циклоаліфатичні смоли, цінні тим, що вони абсолютно не містять гідроксильних груп, і тому дуже гідростійкі, трекінг-й дугостійкі.

Для практичного застосування смоли потрібен затверджувач. Затверджувачем може бути поліфункціональний амін або ангідрид, іноді кислоти. Також застосовують каталізатори затвердіння - кислоти Льюїса і третинні аміни, зазвичай блоковані комплексо утворювачем зразок піридину. Після змішування з затверджувачем епоксидна смола може бути затверділа - переведена в твердий неплавкий і нерозчинний стан. Якщо це поліетиленполіамін (ПЕПА), то смола затвердіє за добу при кімнатній температурі. Ангідридні отверджувачі вимагають 10:00 часі і нагріву до 180 ° С в термокамері (і це ще без урахування каскадного нагріву з 150 ° С) [80].

Затвердіння епоксидних смол може відбуватися в результаті поліконденсації з поліфункціональними сполуками – затверджувачем або в процесі іонної полімеризації по епоксидним групам. В якості затверджувачів використовуються аміни (аліфатичні і ароматичні), дикарбонові кислоти та їх ангідриди, кислоти Льюїса, третинні аміни, комплекси трифториду бору та ін [81].

Механізм реакції взаємодії епоксидних смол з амінами детально вивчений. Встановлено, що для розкриття епоксидного кільця під дією

нуклеофільних реагентів необхідно електрофільне сприяння, тобто попередня активація епоксиду. Виходячи з цих уявлень, одна молекула аміну виступає як нуклеофільний реагент, а друга - протонодонор.

Таким чином, при затвердінні епоксидної смоли первинними амінами фрагменти просторової сітки містять атом азоту і гідроксильні групи, ангідридами - складні, а третинними амінами - прості ефірні зв'язку [82].

Виробництво епоксидних смол стало можливим в результаті синтезу найпростішого епоксидного з'єднання - оксиду етилену.

В даний час епоксидні смоли отримують одним з трьох методів:

1. Взаємодією двох-і багатоатомних фенолів, спиртів, амінів, кислот, що представляють собою протонодонорне з'єднання, з епіхлоргідрин з подальшою регенерацією епоксидної групи на стадії дегідрохлорировання;
2. При епоксидованні неграничних з'єднань, що проводиться органічними надкислотами, наприклад надоцтової або надмурашиної, або пероксидами та гідропероксидів кисню;
3. Шляхом реакцій полімеризації і кополімеризації ненасичених мономерів, що мають у своєму складі епоксидні групи.

4. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

Правовий порядок здійснення господарської діяльності в Україні ґрунтується на обов'язковому дотриманні принципу легітимності її здійснення. Основою цього принципу є безумовне виконання суб'єктом господарювання обов'язків – не завдавати шкоди навколишньому середовищу та не порушувати права та законні інтереси громадян і їх об'єднань, інших суб'єктів господарювання, установ, організацій та органів місцевого самоврядування і держави.

В разі недотримання в своїй господарській діяльності вимог екологічної безпеки, так само, як і при завданні шкоди навколишньому середовищу, фізична особа підприємець чи будь-яка юридична особа або її посадові особи несуть цивільну, адміністративну, а в деяких випадках і кримінальну відповідальність. Саме тому, будь-яка юридична особа або підприємець повинні бути зацікавлені в організації роботи з дотримання екологічної безпеки під час здійснення ними своєї господарської та іншої діяльності. Насамперед визначимо – що таке екологічна безпека та в чому вона полягає для підприємства, установи, організації або фізичної особи підприємця.

Екологічна безпека – це стан навколишнього природного середовища, при якому забезпечується попередження погіршення екологічної обстановки та виникнення небезпеки для здоров'я населення. Дотримання такого стану забезпечується державою шляхом запровадження широкого комплексу взаємопов'язаних економічних, технічних, організаційних, державно-правових та інших заходів, направлених на реалізацію екологічних прав громадян України. Епоксидні смоли досі використовуються в багатьох сферах людської діяльності. Світове виробництво епоксидних композицій перевищує 1 млн тонн на рік. З метою підвищення безпеки матеріалів, отриманих з епоксидних смол, застосовують хімічну модифікацію. Одним з найбільш ефективних методів модифікації є додавання антипіренів на стадії

виробництва смоли. Вогнезахисні речовини уповільнюють займання та горіння завдяки тому, що містять антипірени (фосфати амонію, бор, хлорид амонію), синергісти (речовини, що підсилюють дію основного сповільнювача) та стабілізатори, що обмежують споживання сповільнювача [83]. Враховуючи специфічні властивості полімерних матеріалів (вони не зазнають гниття, корозії), проблема їхньої утилізації носить насамперед екологічний характер. Загальний обсяг поховання твердих побутових відходів становить близько 4 млн. т на рік. Від загального рівня відходів переробляються лише 5...7 % їхньої маси. За даними на 1998 р. у середньому склад твердих побутових відходів, що постачаються на поховання, 8% складає пластмаса, тобто. 320 тис. тонн на рік.

Згідно з Законом України “Про охорону праці” (ст.23) служба охорони праці створюється власником підприємства для організації виконання правових, організаційно – технічних, санітарно – гігієнічних, соціально – економічних і лікувально – профілактичних заходів, спрямованих на запобігання нещасних випадків, професійних захворювання і аварій в процесі праці.

Служба охорони праці вирішує завдання:

- 1) забезпечення безпеки виробничих процесів, устаткування будівель і споруд;
- 2) забезпечення працівників засобами індивідуального та колективного захисту;
- 3) професійної підготовки і підвищення кваліфікації працівників з питань охорони праці, пропаганди безпечних методів праці;
- 4) вибору оптимальних режимів праці і відпочинку працівників;
- 5) професійного добору виконавців для визначених видів робіт
- 6) Служба охорони праці виконує такі основні функції:
- 7) опрацьовує ефективну цілісну систему управління охороною праці, сприяє удосконаленню діяльності у цьому напрямку кожного структурного підрозділу і кожної посадової особи;

- 8) проводить оперативно – методичне керівництво роботою з охорони праці;
- 9) проводити для працівників вступний інструктаж з питань охорони праці;
- 10) організує: забезпечення працюючих правилами, стандартними, нормами, положеннями, інструкціями та іншими нормативними актами
- 11) з охорони праці; паспортизацією цехів, дільниць, робочих місць щодо відповідальності їх вимогами охорони праці; облік, аналіз нещасних випадків, професійних захворювань і витрати, а також шкоди від цих
- 12) подій; підготовку статистичних звітів підприємства з питань охорони праці; розробку перспективних та поточних планів роботи підприємства щодо створення безпечних та нешкідливих умов праці; роботу методичного кабінету охорони праці, пропаганду безпечних та нешкідливих умов праці шляхом проведення консультацій, оглядів, конкурсів, бесід, лекцій, розповсюдження засобів наочної агітації; оформлення інформаційних стендів; допомогу комісії з питань охорони праці підприємства в опрацьованні необхідних матеріалів та реалізації її рекомендацій; підвищення кваліфікації і перевірку знань посадових осіб з питань охорони праці;
- 13) бере участь у: розслідуванні нещасних випадків та аварій; формування фонду охорони праці підприємства; роботі комісії по введенню в дію закінчених будівництвом, реконструкцією або технічним переозброєнням об'єктів виробничого та соціального призначення, відремонтованого або модернізованого устаткуванням; розробці положення інструкцій, інших нормативних актів про охорону праці, що діють в межах підприємства; роботі постійно діючої комісії з питань атестації робочих місць за умовами праці.

Аналіз шкідливих та небезпечних факторів діючих на працівника

Небезпечним називається виробничий фактор, дія якого на робітника у певних умовах призводить до травми або іншого раптового різкого

погіршення здоров'я. Якщо ж виробничий фактор призводить до захворювання або зниження працездатності, то його вважають шкідливим.

В залежності від рівня та тривалості дії шкідливий виробничий фактор може стати небезпечним. Приводиться класифікація елементів умов праці, що виступають в ролі небезпечних та шкідливих виробничих факторів. Вони поділяються на чотири групи: фізичні, хімічні, біологічні та психофізичні.

До фізичних небезпечних і шкідливих виробничих факторів відносяться: підвищена запиленість і загазованість робочої зони, підвищена або знижена температура повітря робочої зони, підвищені рівні шуму, вібрації, підвищена або знижена вологість, підвищені рівні статичної електрики, недостатнє освітлення робочої зони, підвищена яскравість світла.

До психофізичних небезпечних та шкідливих факторів відносяться фізичні (статичні та динамічні) та нервопсихічні перевантаження (монотонність праці та ін.)

В результаті дії на працівників цих факторів можуть виникати професійні захворювання: ревматизм, дерматит, захворювання легеневих шляхів, захворювання очей та погіршення зору.

Комплексну кваліфікаційну оцінку робочого місця з точки зору відповідності гігієнічним вимогам представляє атестація робочих місць. Атестаційна комісія заповнює "Карту умов праці" – документ в якому вказується кількісні та якісні характеристики факторів, їх нормативні фактори та фактичні. Якщо шкідливі та небезпечні виробничі фактори відсутні або відносяться до першого ступеня третього класу шкідливості та небезпечності, то умови праці слід визначати такими, що відповідають гігієнічним вимогам.

Параметрами шкідливих та небезпечних факторів контролюються приладами. Параметрами мікроклімату здійснюють за допомогою термометрів, психометрів, гігрографів, анемометрів. Аналіз шкідливостей у повітрі здійснюють за допомогою автоматичних приладів, які налагоджуються на певний рівень концентрації, при досягненні якого

може подаватися сигнал (звуковий, світловий, звуко – світловий), використовуються різні газоаналізатори. При контролі повітряного середовища на запиленість використовується ваговий (гравіметричний), лічильний (кіно метричний, фотоелектричний, електрометричний та інші методи). Достатність освітлення визначається люксометрами. Параметри шуму та вібрації вимірюються шумомірами та вібровимірювальною апаратурою, що оснащена аналізаторами – електричних фільтрів, що пропускають сигнал у певній смузі частоти – октавні.

Гігієнічна оцінка за показниками світлового середовища здійснюється за показниками природного та штучного освітлення:

За відсутності в приміщенні природного освітлення протягом 90% часу зміни та заходів із компенсації ультрафіолетової недостатності умови праці за показником «природне освітлення» відносять до ступеня.

За наявності заходів щодо компенсації ультрафіолетової недостатності (проведення профілактичного ультрафіолетового опромінення). У випадках використання системи комбінованого освітлення, коли сумарна освітленість не нижче нормованого рівня, а рівень освітленості від системи загального освітлення нижчий за нормований рівень (нижче 10% від сумарної освітленості), умови праці за показником «штучне освітлення» відносять до ступеня.

Штучне освітлення оцінюється за рядом показників (освітленість, прямий відблиск, коефіцієнт пульсації освітлення тощо). Після визначення класів за окремими показниками загальна оцінка за фактором виконується за показником, віднесеним до найбільшого ступеня шкідливості.

Додаткові параметри світлового середовища, регламентовані галузевими нормативними документами (яскравість, відблиск, нерівномірність розподілу яскравості тощо), при перевищенні допустимих

рівнів оцінюються за 1 ступенем 3 класу шкідливості та заносяться до протоколу дослідження встановленого зразка додатковим рядком.

Загальна гігієнічна оцінка умов праці за показниками світлового середовища здійснюється на підставі оцінок показників із «природного» та «штучного» освітлення шляхом вибору показника з найвищим ступенем шкідливості.

Розрахунок штучного освітлення

Порядок розрахунку.

Розрахунок площі приміщення:

$$S = a \cdot b$$

Розрахунок індексу приміщення:

$$\varphi = \frac{S}{(h_1 - h_2) \cdot (a + b)}$$

Розрахунок необхідної кількості ламп:

$$N = \frac{E \cdot S \cdot 100 \cdot K_3}{U \cdot n \cdot \Phi_{\lambda}}$$

Де E - необхідна освітленість горизонтальної площини, л.к.

S - площа приміщення, м²

K_3 - коефіцієнт запасу ($K_3 = 1,4$)

U - коефіцієнт використання освітлювальної установки.

Φ_{λ} - світловий потік однієї лампи, лм.

n - число ламп в одному світильнику,

h_1 - висота приміщення,

h_2 - висота робочої поверхні

Розрахунок:

Виробниче приміщення із світлою стелею та темно-сірою підлогою.

Вихідні дані:

Приміщення: $a = 9\text{ м}$, $b = 6\text{ м}$, $h = 3,2\text{ м}$

Світильник — серії ЛВО 4x18

Лампи люмінесцентні 18Вт, в одному світильнику 4 лампи $\Phi_l = 1150$ лм. Норми освітленості визначаємо згідно допустимих норм СНіП II-4-79, відповідно норми при характері робіт середньої точності та темному фоні, а також враховуючи те що використовуються газорозрядні лампи $E = 300\text{лк}$ рівня 0,8 м від підлоги. Коефіцієнт запасу $K_z = 1,4$. Коефіцієнт віддзеркалення стелі - 50, стін - 30, підлоги - 10

Визначаємо площу приміщення:

$$S = a \cdot b = 9 \cdot 6 = 54\text{ м}^2$$

Визначаємо індекс приміщення:

$$\varphi = \frac{54}{(3,2 - 0,8) \cdot (6 + 9)}$$

Визначаємо необхідну кількість світильників:

$$N = \frac{300 \cdot 54 \cdot 100 \cdot 1,4}{44 \cdot 4 \cdot 1150 \cdot 1,25} = 11$$

Проведено аналіз небезпечних і шкідливих виробничих факторів в лабораторії, запропоновані первинні методи пожежогасіння та проведено розрахунок штучного освітлення робочих місць для створення безпечних умов праці.

Екологічна безпека при утилізації епоксидної смоли

Під час виробництва епоксидних смол утворюються забруднені стічні води через реакційну воду, за рахунок використання водних розчинів каталізаторів і розчинників, а також в результаті промивання та висушування смол. Кількість стічних вод становить 2,2 - 11,2 м³ на 1 т смоли [84]. Для знезараження такої води використовується значна кількість різноманітних хімічних реагентів.

Крім того, поряд із значним підвищенням пожежної безпеки одержуваних матеріалів постає питання їх утилізації. Наприклад, при спалюванні галогенованих органічних матеріалів атоми галогену зазвичай виділяються у вигляді токсичних продуктів. Наприклад, при руйнуванні хлорованих органічних речовин може виділятися HCl, який через свої корозійні властивості є серйозним джерелом забруднення навколишнього середовища [84].

Таким чином, одним із способів отримання полімерів є перетворення типу «полімер-полімер», сировиною для якого служать природні органічні речовини. Цей метод використовується для отримання полімерів з природних полімерів, таких як целюлоза, крохмаль, хітин, рідше для модифікації властивостей синтетичного полімеру. Наприклад, готують частково хлоровані поліетилені. Прикладами таких полімерно-полімерних перетворень, які називаються полімерно-аналоговими перетвореннями, є синтез простих ефірів целюлози. Це добре відома на практиці карбоксиметилцелюлоза, яка використовується, наприклад, як шпалерний клей, діацетатний шовк та інші важливі для практики полімери та продукти [85].

Проте ці підходи не можуть бути реалізовані на тлі існуючого антропоцентричного світогляду. Відпрацьовані смоли відносяться до дуже токсичних речовин і, залежно від складу, мають клас небезпеки від 2 до 4. Тому вони підлягають обов'язковому знищенню або в спеціальних

установках. Робити це мають сертифіковані компанії, які професійно займаються питанням переробки смоли.

Чому необхідно утилізувати смолу та її похідні

Сполуки смоли згубно впливають на здоров'я людини і можуть бути причинами різних хвороб. Відпрацьовані смоли виділяють у довкілля токсичні речовини, які впливають на екологічну обстановку, тому утилізація смоли необхідна. Викид цього матеріалу на звичайне звалище переслідується згідно із законом – за такі дії передбачено штраф.

Способи утилізації. Існує безліч способів утилізації цієї небезпечної речовини, багато з яких дозволяють повторно використовувати продукти її розпаду.

Однією з основних способів вважається спалювання, у якому відбувається скорочення початкового обсягу продукту на 90-98%. Такий метод нейтралізує токсичність смоли, а спеціальні установки вловлюють та очищають дим від згоряння, не даючи йому потрапити до навколишнього середовища. Розроблені і продовжують удосконалюватися різні конструкції печей спалювання: подових, ротаційних, форсуночних, з киплячим шаром та ін. Однак спалювання деяких видів полімерів супроводжується утворенням токсичних газів: хлориду водню, оксидів азоту, аміаку, ціаністих сполук та ін, що викликає необхідність заходів щодо захисту атмосферного повітря. Крім того, незважаючи на значну теплову енергію спалювання пластмас, економічна ефективність цього процесу є найменшою порівняно з іншими процесами утилізації пластмасових відходів. Проте, порівняльна простота організації спалювання визначає досить широке поширення цього процесу практиці

Поряд із методами знищення та розкладання відходів останнім часом найбільша увага приділяється їх повторній переробці. Існують два основних напрямки в регенерації полімерних матеріалів зі змішаних відходів: пряме термоформування суміші в гранулят та виробу поділ суміші на основні складові компоненти з подальшим їх використанням. Окрім цього, можливий

варіант поховання на спеціально встановлених могильниках [86]. Поховання відходів пластмас на полігонах і сміттєзвалищах, яке поки що найширше поширене в нашій країні, може розглядатися лише як тимчасова міра їх утилізації, оскільки пластмаси піддаються розкладанню надзвичайно повільно. При цьому методі зі сфери можливого корисного використання вилучаються тисячі тонн цінної вторинної сировини.

Синтетичні смоли – полімерні речовини, основою яких, як правило, є фенол або карбамід. Вони повсюдно застосовуються при виготовленні меблів та будівельних матеріалів. Більшість синтетичних смол отруйні для людини і здатні завдати шкоди навколишньому середовищу. Незалежно від класу небезпеки, до якого належить смола, вона потребує збирання та утилізації із застосуванням спеціальних методів:

1. Подрібнювати матеріали із вмістом мінімально небезпечної смоли, упаковувати, відвозити на спеціалізований полігон та поховати;
2. Спалювати в промисловій печі під тиском за високої температури;
3. Піддавати матеріали із вмістом отруйних смолистих сполук гідролізу.

В результаті утилізації іонообмінних смол утворюється нешкідливий для природи та людини залишок, який можна застосовувати як вторинну сировину.

Отруйність синтетичних смол різна, залежить від хімічного складу. Довго перебуваючи на сонці, вона може окислитися і почати виділяти в атмосферу отруйні речовини. Змиваються опадами, вони витікають у ґрунт, проникаючи у водоймища, змушуючи тварин і рослини гинути [86].

Своєчасна утилізація фенолформальдегідних смол важлива також тому, що тривале вдихання отруйних випарів людиною нерідко призводить до отруєння – гострого чи хронічного. Проникнення фенольних пар у легені тягне у себе важковиліковні бронхіти, потрапляння таких сполук на шкіру може призвести до алергією.

Правильна утилізація кремнійорганічної та фенолформальдегідної смоли необхідна через те, що викид таких матеріалів на міське сміттєзвалище

тягне за собою штрафи [87]. Не затверділі епоксидні смоли є розчинні і плавкі. Реакційноздатні олігомерні продукти, здатні під дією затверджувача утворювати зшиті полімери. Роль полімерів як конструкційних матеріалів проявляється з розвитком будівництва об'єктів хімічної промисловості, кольорової металургії, целюлозно-паперової та поліграфічної промисловості, харчової та багатьох інших, пов'язаних з використанням різноманітних агресивних продуктів – органічних та неорганічних кислот, розчинників, лугів.

Серед найбільших споживачів полімерних матеріалів на одному з перших місць стоїть будівельна індустрія. Широкому застосуванню полімерних матеріалів у будівництві сприяють не тільки висока хімічна стійкість, хороші декоративні властивості багатьох з них, а й порівняльна простота застосування, технологічність та інші властивості. У зв'язку з цим у найрізноманітніших галузях промисловості все відчутніше позначається відсутність будівельних матеріалів, які поєднували б високу хімічну стійкість із високою міцністю та довговічністю. У той самий час необхідно зазначити, що полімерні матеріали, зокрема синтетичні смоли, ще порівняно дорогі і дефіцитні.

Тому в даний час проблема переробки відходів полімерних матеріалів набуває актуального значення не тільки з позицій охорони навколишнього середовища, а й пов'язана з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини пластмасові відходи стають потужним сировинним та енергетичним ресурсом.

Найбільш універсальним методом для цих цілей є піроліз або крекінг пластмасових відходів. Піроліз дозволяє переробити змішані та забруднені відходи. В результаті піролізу утворюються газоподібні та рідкі продукти, подібні до складу нафти. Зазвичай піроліз здійснюється при 400-500 ° С, тобто при нижчій температурі, ніж спалювання. У газоподібні продукти перетворюється лише частина переробних відходів, частина ж

перетворюється на рідину і тверді залишки. З економічного погляду витрати на піроліз не перевищують

Витрати спалювання відходів. Шляхом регулювання температури піроліз кінцеві продукти можуть бути, переважно, газоподібні або рідкі (олії).

Вихід олії зазвичай перевищує 50%. Термічне розкладання полімерів дозволяє в багатьох випадках отримати олігомерні або мономерні сполуки, які після відповідного очищення можуть використовуватися для виробництва високоякісного полімеру.

Екологічні переваги епоксидних смол. Порівняно з альтернативними технологіями, епоксидні смоли допомагають знизити загальний вплив на навколишнє середовище. При використанні епоксидних смол у процесі виробництва суттєво зменшуються викиди в атмосферу та смітєві відходи. Крім того, триваліша експлуатація транспортних засобів дозволяє економити енергію та сировину, а також скорочувати викиди вуглекислого газу. Зниження ваги автомобіля за рахунок застосування композитних матеріалів зменшує витрати пального та витрати на експлуатацію, що також призводить до зменшення викидів [88].

В охороні навколишнього середовища важливу роль відіграють служби контролю якості довкілля, покликані проводити систематизовані спостереження за станом атмосфери, води та ґрунтів для отримання фактичних рівнів забруднення навколишнього середовища

Загальні висновки

В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень рекомендовані склад та параметри переробки розроблених наповнених епоксидних композитів для їх подальшого використання в будівельній промисловості та в машинобудівництві. Наприклад: Застосування епоксидних смол у фарбуванні автомобіля. Ця технологія відома як катодне електроосадження. Вона полягає в нанесенні тонкого антикорозійного покриття на основі епоксидної смоли як ґрунтовка на металеві деталі. Ця техніка набула широкого поширення у 1980-х роках і використовується у 90% автомобілів, що випускаються сьогодні. Після нанесення та затвердіння ґрунту на основі смоли деталь покривають лакофарбовим покриттям потрібного кольору. Роль епоксидних смол полягає у забезпеченні чудової адгезії до металу та стійкості до корозії. У процесі полімеризації смола утворює тверде покриття, яке надійно захищає метал від вологи та кисню. Також епоксидний ґрунт має унікальні переваги: дозволяє наносити тонке рівне покриття навіть у важкодоступних місцях; заповнює пори та мікротріщини; забезпечує рівне і гладке фарбування автомобіля; надає довговічність лакофарбовому покриттю; захищає від сколів та подряпин. Застосування епоксидних смол у герметизації електроніки. Епоксидні смоли використовують у ролі заливальних компаундів для герметизації електроніки, струмопровідних схем та вузлів будь-якої конструкції. Вони забезпечують надійне ізолювання та захищають чутливі компоненти та схеми від впливів електростатичного розряду, ударів, високих температур, провідності, вібрацій, вологи, хімікатів та розкладання. Подібний рівень захисту електронних модулів відповідає найсучаснішим стандартам у автомобілебудуванні.

Доведено, що введення в епоксидну смолу вуглецевих наповнювачів та поліпропіленової фібри дозволяє збільшити ударну в'язкість та твердість наповнених епоксидних композитів. Згідно з «рисунком 3.1. Визначення твердості за Шором для досліджуваних зразків», мають такі значення:

1. Епоксидна смола–16 HSD;
2. Епоксидна смола+поліпропіленова фібра–24 HSD;
3. Епоксидна смола+Лускатний графіт (0,1-1,0мм) –18 HSD;
4. Епоксидна смола+ графіт дрібнолускатний (0,001-0,1мм.)"– 17,6 HSD;
5. Епоксидна смола+пудра графітова– 17,2 HSD;
6. Епоксидна смола+ вуглецеві волокна –18,6 HSD;
7. Епоксидна смола+LBG–13 17,8 HSD.

Зразок з епоксидна смола+поліпропіленова фібра на 50% має кращі показники чим зразок епоксидна смола (чиста). А епоксидна смола+пудра графітова тільки на 7,5% має кращі показники ніж епоксидна смола (чиста).

Згідно з «рисунком 3.2. Визначення ударної в'язкості для досліджуваних зразків» мають такі значення:

1. Епоксидна смола –60 кДж/м²;
2. Епоксидна смола+поліпропіленова фібра –80 кДж/м²;
3. Епоксидна смола+Лускатний графіт (0,1-1,0мм) –78 кДж/м²;
4. Епоксидна смола+ графіт дрібнолускатний (0,001-0,1мм.) –76,6 кДж/м²;
5. Епоксидна смола+пудра графітова –77 кДж/м²;
6. Епоксидна смола+ вуглецеві волокна – 69 кДж/м²;
7. Епоксидна смола+LBG 13 –74 кДж/м².

Зразок з епоксидна смола+поліпропіленова фібра на 33,33% має кращі показники чим зразок епоксидна смола (чиста). А епоксидна смола+пудра графітова тільки на 15% має кращі показники ніж епоксидна смола (чиста).

Отже, виходячи з усього загального вищесказаного і на спираючись на перераховані вище і згаданих даних, за результатами двох експериментів епоксидна смола+поліпропіленова фібра показала найкращі показники.

Запропонована технологічна схема одержання наповнених епоксидних композитів. Визначені основні технологічні та конструкційні параметри технологічного обладнання.

Проведено аналіз небезпечних і шкідливих виробничих факторів для

створення безпечних умов праці. Екологічні переваги епоксидних смол. Порівняно з альтернативними технологіями, епоксидні смоли допомагають знизити загальний вплив на навколишнє середовище. При використанні епоксидних смол у процесі виробництва суттєво зменшуються викиди в атмосферу та сміттєві відходи. Крім того, триваліша експлуатація транспортних засобів дозволяє економити енергію та сировину, а також скорочувати викиди вуглекислого газу. Зниження ваги автомобіля за рахунок застосування композитних матеріалів зменшує витрати пального та витрати на експлуатацію, що також призводить до зменшення викидів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кислова, Ю. Ринок епоксидних смол / Ю. Кислова // Композитний світ. - 2009. - № 12. С. 20-21с.
2. Кадикова, Ю.А. Розробка базальтонаповнених епоксидних композитів з підвищеним комплексом властивостей / Ю.А. Кадикова [и др.] // Дизайн. Матеріали. Технологія. - 2012. - № 5 (25). - С. 124-128. Jeong Tai
3. Kim. 3-Aminopropyltriethoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites / Jeong Tai Kim, Hee-Cheul Kim, Sun-Kuk Kim And John Kathi // Composite Materials. – 2009. – V. 43, no. 22. – p. 2533-2541.
4. Лапицкий, Т.В. Епоксидні матеріали / Т.В. Лапицкий, В.А. Лапицкий // Композитний світ. - 2006. - № 7. С. 16-17.
5. Крижановський, В.К. Технологія полімерних матеріалів / А.Ф.
6. Миколаїв, В.К. Крижанівський, В.В Бурлов (і ін.) // СПб .: Професія. - 2008. - 534 с. ISBN978-5-93913-152-0.
7. Сидоров, О.І. Дослідження реокінетіки Швидкозатвердуючі епоксиуретанові покриття / О.І. Сидоров, Ю.М. Мілехін, Н.І. Сидорова, А. В. Лапицкий, В.А. Пільченко // Пластичні маси. - 2008. - №10 - с.30-32.
8. Михайлин, Ю.А. Спеціальні полімерні композиційні матеріали. / Ю.А.Міхайлін. - СПб .: Наукові основи і технології. - 2008. - 660с.
9. Кадикова, Ю.А. Полімерматричні композиційні матеріали на основі епоксидної матриці, наповненою дисперсним базальтом / Ю.А.Кадикова [и др.] // Вісник Саратовського державного технічного університету. - 2012. - № 4 (68). - С. 97-99.
10. Зеленський Е.С., Куперман А.М., Горбаткіна Ю.А. Армовані пластики - сучасні конструкційні матеріали. - М .: ІХФ РАН. - 2001. - 74 с. Brinkmann S. At al. International Plastics Handbook the Resource for Plastics Engineers. - Ed. Hanser. - 2006. - 920 p.

11. Білозеров, Б.П. Властивості, технологія переробки та застосування пластичних мас і композиційних матеріалів / Б.П.Белозеров, В.В.Гузеев, К.Е.Перепелкін. - Томськ: Изд. НТЛ, 2004. - 224 с.
12. Виноградов В.М. В кн .: Полімерні КМ. - СПб .: Професія. - 2008. - 560 с.
13. Михайлін, Ю. А. Термореактивні сполучні ПКМ / Ю. А. Михайлін // Полімерні матеріали. - 2009. - №2 - С.40-45.
14. Воронков, А.Г. Епоксидні полімерраствори для ремонту і захисту будівельних виробів і конструкцій / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Навчальний посібник з грифом УМО. - Тамбов: Вид-во Тамбо. держ. техн. ун-ту. - 2011. - 85 с.
15. Баженов С.Л., Берлін А.А., Кульков А.А., Ошмяни В.Г. Полімерні композиційні матеріали: міцність і технологія. - Долгопрудний, МО: Изд-во Интеллект. - 2010. - 352 с. ISBN 978-5-91559-045-7.
16. Бобильов, В. А. Сучасне виробництво епоксидних смол. Діанові і спеціальні смоли на основі бісфенолу і його похідних / В. А. Бобильов // Композитний світ. - 2006. - №5. - С. 10-14.
17. Воробйов, А. Епоксидні смоли / А. Воробйов // Компоненти та технології. - 2003. - №8. - с. 170-173.
18. Сполучні для склопластиків / під ред. Н. В. Королькова. - М .: Хімія, 1975. - 63с.
19. Чернін, І. З. Епоксидні полімери і композиції / І. З. Чернін, Ф. М. Смахов, Ю. В. Жердєв. - М .: Хімія, 1982. - 230с.
20. Дослідження затверджувачів для епоксидних зв'язуючих / Л. Я. Мошинський, З. А. Зубкова, М. Н. Приз, М. Ф. Стецюк // Нові сполучні для армованих пластиків. - М .: ВНДІ склопластиків і скловолокна, 1982. - с. 26-40.
21. Шора метод // Українська радянська енциклопедія: у 12 т. / гол. ред. М. П. Бажан; редкол.: О. К. Антонов та ін. — 2-ге вид. — К. : Головна редакція УРЕ, 1974–1985..

22. Ghaemy, M. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol A with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques / M. Ghaemy, S. Sadjady // J. Appl. Polym. Sci. - 2006. - v. 100. - p. 2634-2641.
23. Камон, Т. Досягнення в області виробництва і застосування затверджувачів для епоксидних смол / Т. Камон. ВЦП № Ц - 48677 // Сікідзай кекайсі. - 1974. - №1. - с. 2-11.
24. Федосеев, М.С. Затверджуючі епоксидангідридних композицій в присутності імідазолу / М.С. Федосеев, Л.Ф. Державінська, В.Н. Стрельников // Журнал прикладної хімії. - 2010. - т. 83, вип. 8. - с. 1303-1307.
25. Лапицький, В. А. Нові матеріали на основі епоксидних смол, їх властивості та область застосування. / В. А. Лапицкий, Т. І. Пилипенко, А. В. Іванов. - Л.: Ленінград. Будинок наук.-техн. пропаганди, 1974. - 258с.
26. Епоксидні і поліуретанові будівельні композити / А. Н. Бобришев, Д. Є. жарини, Е. в. Кондратьєва та ін. -, 2005. - 159с. - ISBN 5 - 7433 - +1566 - 3.
27. Еселев, А.Д. Епоксидні клеї / А.Д. Еселев // Композитний світ. - 2006. - № 4. - С. 18-20.
28. Свинцова, Е. В Старіння модифікованих амінних затверджувачів епоксидних смол / Є. В. Свинцова, В. А. Митрофанов // Пластичні маси. - 2004. - №3. - С.48-51.
29. Миколаїв, А. Ф. Синтетичні полімери та пластичні маси на їх основі / А. Ф. Миколаїв. - М.: Хімія, 1966. - 678с.
30. Москальова В. М., Батлук В. А., Кусковець С. Л., Филипчук В. Л. О 92 Охорона праці (питання та відповіді): Довідник. — Львів: "Магнолія 2006", 2011.-438 с
31. Кардашов, Д. А. Полімерні клеї. Створення і застосування / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. - М.: Хімія, 1983. - 256с.

32. Миколаїв, А. Ф. Технологія пластичних мас / А. Ф. Миколаїв. - Л.: Хімія, 1977. - 266с.
33. Бобильов, В.А. Затверджувачі епоксидних смол / В.А. Бобильов // Композитний світ. - 2006. - №4. - С. 20-24.
34. Нігини, А. Досвід роботи з епоксидними смолами / А. Нігини // Композитний світ. - 2006. - №5. - С. 20-23.
35. Ігнат'єв, В.А. Епоксидні композиції, модифіковані гідроксиалкілзаміщеними сечовини / В. А. Ігнат'єв [и др.] // Пластичні маси. - 2003. - №7. - С. 35-36.
36. Кондратьєв, В.В. Новий затверджувач епоксидних смол / В. В. Кондратьєв, О. В. Бобир // пластичногоскі маси. - 2007. - №5. - С. 42-43.
37. Асланов, Т.А. Затверджувачі епоксидних смол дигідразинном / Т. А. Асланов // Пластичні маси. - 1989. - №5. - С. 48-49.
38. Чуваєв, В.Ф. Затверджувач епоксидіановий олигомер ЕД-20 12-
39. вольфрамфосфатамі кобальту і міді / В. Ф. Чуваєв, А. Б. Бараш, Є. М. Ярославцева // Пластичні маси. - 1989. - № 9. - С. 71-75.
40. Волков А.С. Вивчення процесу затвердіння сполучного на основі біфункціонального епоксидного олігомеру в суміші з тетра-і полігліциділовими модифікаторами різними методами / А. С.
41. Волков [и др.] // Пластичні маси. - 2008. - №10. - С. 7-10.
42. Бобришев, А.Н. Новий затверджувач епоксидних смол / А. Н. Бобришев [и др.] // Пластичні маси. - 1998. - №2. - С.30-32.
43. Швед Е.Н., Серебряков І.М., Синельникова М.А. // Вісник ДонНУ, Серія А, Природнічі науки. - 2002. - №2. - С. 307-310.
44. Зінов'єва, Є.Г. Дослідження кінетики затвердіння епоксидної смоли ЕД-20 тріалкіл (арил) фосфатними комплексами кислот Льюїса і триетилентетрамін / О.Г. Зінов'єва, В.А. Єфімов, Н.І. Кольцов // Пластичні маси. - 2011. - №6. - с. 22-24.
45. Cullis C. F. Europ. Polymer J / C. F. Cullis; M. M. Hirschler; M.A. Knattab; - 1984. - V. 20. - N 6. - P. 559-562.

46. Асєєва, Р.М. Горіння полімерних матеріалів: підручник / Р.М. Асєєва, Г.Є. Заїка. - М.: Хімія, - 1981. - 280 с.
47. Халтурінскій, Н.А. Вогнестійкість епоксидних композицій / Н.А. Халтурінскій, Т.В. Попова, А.А. Берлін // Успіхи хімії. - 1984. - Т.53. - №2. - С.326-346.
48. Берлін, А. А. Горіння полімерів і полімерні матеріали зниженої горючості [Електронний ресурс] - Режим доступу: <http://plastinfo.ru/information/articles/259/> <7.01.2013>
49. Зниження горючості полімерів [Електронний ресурс]. - Режим доступу: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=4345 <7.01.2013>
50. Горіння, деструкція і стабілізація полімерів. / Під. Ред. Заїкова Г.Є. - СПб.: Наукові основи і технології. - 2008. - 422 с. - ISBN 987-5-91703002-9.
51. Михайлин, Ю.А. Тепло-, термо- і вогнестійкість полімерних матеріалів.: НОТ. - 2011. - 266 с.
52. Кодола, В.І. Горючість і вогнестійкість полімерних матеріалів: підручник / В.І. Кодола. - М.: Хімія, 1976. - 253с.
53. Заїков, Г. Е. Горіння, старіння і стабілізація полімерів, полімерних сумішей та композитів. Загальні міркування / Г.Є. Заїка // Пластичні маси. - 2010. - №8. - С. 62-64.
54. Баєв, А.А. Зниження горючості епоксидних смол з використанням галогеновмісних епоксид. / А.А. Баєв, А.К. Мікітаєв // Пластичні маси. - 1986. - №2. - С.51-53.
55. Амосова, Е.В. Еластичні полімери на основі галогенвмісних епоксидних смол / Е.В. Амосова, Е.В. Дудіна, Н.С. Хахалина і ін. // Пластичні маси. - 1986. - №8. - С.18-19.
56. Панова, Л.Г. Вивчення особливостей поведінки полімерних композиційних матеріалів на основі вогнезахисних поліефірних волокон при піролізі і горінні / Л. Г. Панова, С. Є. Артеменко, В. І.

- Бесшапошнікова // Високомолекулярні сполуки. - 1988. - Т. 30. - № 10.
- С. 2170-2173.
- 57.Панова, Л.Г. Вплив фосфоровмісних антипіренів на процеси коксоутворення при горінні ПКМ / Л. Г. Панова, С. Є. Артеменко, В.
- 58.І. Бесшапошнікова // Високомолекулярні сполуки. - 1991. - Сер. А.-
Т.33. - № 6. - С. 1180-1185.
- 59.Тянтова, Е.Н. Вплив фосфору на властивості епоксидного компаунда /
О.М. Тянтова, А.П. Суслов, А.М. Кожухов та ін. // Пластичні маси. - 1
988.- №3. - С. 46-48.
- 60.Амосова, Е. В. Еластичні полімери на основі галогенсодержащих
епоксидних смол / Е. В. Амосова, Є. В. Дудіна, Н. С. Хахалина //
Пластичні маси. - 1986. - № 8. - С. 18-19.
- 61.Дядченко, А.І. Шляхи зменшення димоутворення і виділення
токсичних газів при горінні полімерних матеріалів / А.І. Дядченко, В.В.
Копилов, В.С. Воротілова і ін. // Пластичні маси. - 1982. - №10. - С. 49-
52.
- 62.Артемов, В.Н. Реакційноздатні фосфорсодержащие органічні сполуки -
ефективні антипірени для міцних важкогорючих епоксидних полімерів
/ В.Н. Артемов, Н.А. Юрченко, З.Ф. Назарова та ін.
- 63.// Пластичні маси. - 1983. - №9. - С.44-46.
- 64.Ломакін, С.М Нові типи екологічно безпечних систем знижують
горючість полімерів / С.М. Ломакін, Л.С. Ширяєва, Г.Є. Заїка //
Пластичні маси. - 1998. - №5. - С. 78.
- 65.Конова, Н.М. Зниження горючості за допомогою азотосодержащих
з'єднань / Н.М. Конова, В.А. Огнєва, В.С.Воротіліна // Пластичні маси.
- 1984. - №1. - С. 53-57.
- 66.Епоксидна смола [Електронний ресурс]. - Режим доступу:
<https://mygarden.com.ua/product-category/stroitelnie-materialy/smoly/>
- 67.Дмитро Старокадомській. Довгий вік епоксидки // Наука і життя. - 2018.
- № 1. - С. 66-69.

68. А. Ф. Миколаїв, В. К. Крижанівський, В. В. Бурлов і ін. Технологія полімерних матеріалів / За ред. В. К. Крижановського. - СПб.: Професія, 2008. - 544 с.
69. Хімічні реактори і печі: навч. посібник / В.М. Ульянов; , 2006.
70. Васильцов Е.А., Ушаков В.Г. Апарати для перемішування рідких середовищ: Довідковий посібник. - Л.: Машинобудування, 1979.
71. Воробйова Г.Я. Корозійна стійкість матеріалів в агресивних середовищах хімічних виробництв. - М.: Хімія, 1967.
72. Вікторов М.М. Методи обчислення фізико-хімічних величин і прикладні розрахунки - Л.: Хімія, 1977.
73. Лацинський А.А. Конструювання зварних хімічних апаратів: Довідник. - Л.: Машинобудування, 1981.
74. Кардашов Д.А. Синтетические клеи – М., Химия, 1976.
75. Еселев А. Д., Бобылев В. А. Затверджувачі для клів на основі епоксидних смол // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 4. С. 2-8
76. Кочнова З. А., Жаворонок Е. С, Чалых А. Е. Эпоксидные смолы и отвердители: Промышленные продукты. М: ООО "Пэйнт Медиа", 2006. 197с.
77. Довідник із пластичних мас / За ред. М. Гарбар. М.: Хімія, 1969. Т. 2. С. 82. Мошинський Л.Я. Епоксидні смоли та затверджувачі (структура, властивості, хімія та топологія затвердіння)/Л.Я. Мошинський - Аркадія прес Лтд, Тель-Авів., 1995 - 370 с.
78. Мошинський, Л.Я. Затверджувачі для епоксидних смол/Л.Я. Мошинський, Е.С. Біла Церква. / НДІТЕХІМ - М., 1983. - 38 с. (Серія:Епоксидні смоли та матеріали на їх основі: оглядова інформ.).
79. ГОСТ 24621-91 (ISO 868-85) Пластмаси та ебоніт. Визначення твердості при вдавлюванні за допомогою дюрометра (твердість Шору). ISO 868 Plastics and ebonite — Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness).

- 80.ISO 7619-1:2010 Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of indentation hardness -- Part 1: Durometer method (Shore hardness)
- 81.DIN 53505 Testing of rubber - Shore A and Shore D hardness test.
- 82.ASTM D2240 - 05(2010) Standard Test Method for Rubber Property— Durometer Hardness.
- 83.Екологічна безпека.[Електронний ресурс]. - Режим доступу: https://protocol.ua/ua/ekologichna_bezpeka_pidpriemstva_pravove_regulyuvannya/
- 84.Мелешко А.І., Половніков С.П. Вуглець, вуглецеві волокна, вуглецеві композити – М.: «САЙНС-ПРЕС», 2007. – 192 с.
- 85.Світ матерії. [Електронний ресурс]. - Режим доступу: <https://worldofmaterials.ru/spravochnik/special-materials/257-uglerodnye-volokna>.
86. Утилізація смол. [Електронний ресурс]. - Режим доступу: «<https://www.sak-ekb.ru/utilizaciya-i-pererabotka-smol>».
- 87.Утилізація. [Електронний ресурс]. - Режим доступу: «<https://eko.center/gruppy-othodov/othody-pri-vypolnenii-prochih-vidov-deyatelnosti/uts>».
- 88.Епоксидна смола. [Електронний ресурс]. - Режим доступу: «<https://epoxy-smola.ru/vse-chto-nuzhno-znat-ob-epoksidke/primenenie-epoksidnoj-smoly-v-avtomobilnoj-promyshlennosti/>».