

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля

Направление подготовки (специальность) 20.04.01 Техносферная безопасность

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Влияние высокодисперсных наполнителей на термические и механические характеристики эпоксидных композитов

УДК 678.58.046.9-057.15:536.46:539.4-047.37

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1EM51	Мельникова Татьяна Вячеславовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Назаренко Ольга Брониславовна	Доктор технических наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попова Светлана Николаевна	Кандидат экономических наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сечин Андрей Александрович	Кандидат технических наук		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Романенко Сергей Владимирович	Доктор химических наук		

Томск – 2017 г.

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
Р1	Применять <i>глубокие</i> математические, естественно-научные, социально-экономические и профессиональные знания при осуществлении изысканий и <i>инновационных</i> проектов создания и оптимизации методов и средств обеспечения безопасности человека и окружающей среды от техногенных и антропогенных воздействий	Требования ФГОС (ПК-1–4, 6; ОПК-1–3, 5; ОК-4), Критерий 5 АИОР (п.1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р2	<i>Создавать</i> и использовать на основе <i>глубоких и принципиальных</i> знаний необходимое оборудование, инструменты и технологии по защите человека в техносфере, а также для повышения надежности и устойчивости технических объектов, поддержания их функционального назначения в условиях <i>жестких</i> экономических, экологических, социальных и других ограничений	Требования ФГОС (ПК-5, 7; ОПК-1–3, 5; ОК-5, 6), критерии АИОР Критерий 5 АИОР (пп. 1.3, 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р3	Проводить <i>инновационные</i> инженерные исследования опасных природных и техногенных процессов и систем защиты от них, включая <i>критический анализ данных из мировых информационных ресурсов, формулировку выводов в условиях неоднозначности</i> с применением <i>глубоких и принципиальных</i> знаний и <i>оригинальных</i> методов в области современных информационных технологий, современной измерительной техники и методов измерения.	Требования ФГОС (ПК-8–13; ОПК-1–3, 5; ОК-9, 10), Критерий 5 АИОР (п.1.2, 1.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р4	Организовывать и руководить деятельностью подразделений по защите среды обитания и безопасному размещению и применению технических средств в регионах, осуществлять взаимодействие с государственными службами в области экологической, производственной, пожарной безопасности, защиты в чрезвычайных ситуациях, применять на практике теории принятия управленческих решений и методы экспертных оценок.	Требования ФГОС (ПК-14–18; ОПК-1–5; ОК-1, 8), Критерий 5 АИОР (п.1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р5	Организовывать мониторинг в техносфере, составлять краткосрочные и долгосрочные прогнозы развития ситуации на основе его результатов с использованием <i>глубоких фундаментальных и специальных</i> знаний,	Требования ФГОС (ПК-19, 21, 22; ОПК-1–5; ОК-2), Критерий 5 АИОР (пп.1.2, 1.5), согласованный с требованиями международных

	аналитических методов и <i>сложных</i> моделей в условиях <i>неопределенности</i> , анализировать и оценивать потенциальную опасность объектов экономики для человека и среды обитания и разрабатывать рекомендации по повышению уровня безопасности объекта	стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P6	Проводить экспертизу безопасности и экологичности технических проектов, производств, промышленных предприятий и территориально-производственных комплексов, аудит систем безопасности, осуществлять мероприятия по надзору и контролю на объекте экономики, территории в соответствии с действующей нормативно-правовой базой	Требования ФГОС (ПК-20, 23–25; ОПК-1–3, 5), Критерий 5 АИОР (п.1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Использовать <i>глубокие</i> знания в области проектного <i>менеджмента</i> , в том числе <i>международного менеджмента</i> , находить и принимать управленческие решения с соблюдением профессиональной этики и норм ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов в области техносферной безопасности.	Требования ФГОС ВО (ОК-7, ОК-8; ОПК-1–3, 5; ПК-4, ПК-6) Критерий 5 АИОР (п.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P8	<i>Активно владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в интернациональной профессиональной среде, включая разработку документации, презентацию и защиту результатов <i>инновационной</i> инженерной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-4–6, 10–12; ОПК-3), Критерий 5 АИОР (п.2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P9	Эффективно работать индивидуально, а также в качестве <i>руководителя группы</i> с ответственностью за работу коллектива при решении инновационных инженерных задач в области техносферной безопасности, демонстрировать при этом готовность следовать профессиональной этике и нормам	Требования ФГОС (ОК-1-3, 8; ОПК-1–4), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3.), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P10	Демонстрировать <i>глубокое знание</i> правовых, социальных, экологических и культурных аспектов <i>инновационной</i> инженерной деятельности, <i>компетентность</i> в вопросах охраны здоровья и безопасности жизнедеятельности.	Требования ФГОС (ОК-4, 5; ОПК-2–3; ПК-18, 19), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P11	Понимать необходимость и уметь <i>самостоятельно учиться</i> и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-2–4), Критерий 5 АИОР (2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Форма задания на выполнение выпускной квалификационной работы
Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля
Направление подготовки (специальность) 20.04.01 Техносферная безопасность
Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Романенко С.В.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
1EM51	Мельникова Татьяна Вячеславовна

Тема работы:

Влияние высокодисперсных наполнителей на термические и механические характеристики эпоксидных композитов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	1290/с от 01.03.2017

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектом исследования в работе являлась эпоксидная смола марки ЭД-20 модифицированная порошками ортоборной кислоты, гидрокарбоната натрия и МУНТ (многослойными углеродными нанотрубками). К объекту исследования предъявлялись требования по улучшению его функциональных характеристик и уменьшению негативного воздействия от газообразных продуктов горения эпоксидных полимеров на окружающую среду.</p>
--	--

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Аналитический обзор по литературным источникам в области пожарной опасности полимерных материалов, исследование свойств исходных веществ и изготовление образцов для исследований, исследование термической стабильности, механических свойств, горючести эпоксидных композитов, анализ полученных результатов, разработка разделов «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение», «Социальная ответственность», выводы по работе</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Схема исследований, результаты термического анализа эпоксидных композитов, результаты механических испытаний, результаты исследования показателей горючести полимеров</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Попова Светлана Николаевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Сечин Андрей Александрович</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Результаты проведенного исследования</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	Доктор технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ЕМ51	Мельникова Татьяна Вячеславовна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ,
РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту

Группа	ФИО
1EM51	Мельникова Татьяна Вячеславовна

Институт	ИНК	Кафедра	ЭБЖ
Уровень образования	Магистрант	Направление/специальность	20.04.01 «Техносферная безопасность»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технические, информационные, энергетические, финансовые</i>	<i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах и изданиях, нормативно-правовых документах, наблюдение.</i>
2. <i>Нормативы и нормы расходования ресурсов</i>	
3. <i>Использованная система налогообложения, ставки налогов, дисконтирования, отчислений</i>	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, альтернатив проведения научного исследования и перспективности, с позиции ресурсосбережения и ресурсоэффективности.</i>	<i>Определение потенциального потребителя результатов исследования, SWOT-анализ, определение возможных альтернатив проведения научных исследований.</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований.</i>	<i>Планирование этапов работы, определение календарного графика и трудоемкости выполнения работ, расчет бюджета научно-технического исследования.</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Карта сегментирования рынка</i> 2. <i>Оценочная карта конкурентных технических решений</i> 3. <i>Матрицы SWOT-анализа</i> 4. <i>Инициация проекта</i> 5. <i>Календарный план-график проведения научных исследований</i> 6. <i>Расчет бюджета научных исследований</i> 7. <i>Организационная структура проекта</i>

Дата выдачи задания по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попова Светлана Николаевна	Кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1EM51	Мельникова Татьяна Вячеславовна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
1EM51	Мельникова Татьяна Вячеславовна

Институт		Кафедра	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	20.04.01 «Техносферная безопасность»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования и области его применения</p>	<p><i>Объектом исследования в работе являлась эпоксидная смола марки ЭД-20. Среди полимеров эпоксидные смолы находят широкое применение в промышленности в качестве клеев в автомобилестроении, слоистых пластиков при изготовлении корпусов самолетов, заливочных и герметизирующих составов в электротехнической промышленности.</i></p>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность 1.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 1.2. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.</p>	<p><i>Исследовать возможные вредные и опасные факторы в лаборатории, такие как: уровень освещенности, производственный шум, электрический ток, температура, относительная влажность, скорость движения воздуха, выделяемые вредные вещества при изготовлении образцов эпоксидных полимеров. Описать и обосновать мероприятия по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов</i></p>
<p>2. Экологическая безопасность 2.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду. 2.2. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды</p>	<p><i>Анализ воздействия отходов на литосферу и анализ воздействия летучих компонентов на атмосферу. Обосновать и перечислить мероприятия по защите окружающей среды.</i></p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях 3.1. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 3.2. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.</p>	<p><i>Выявить возможные ЧС и разработать методы по их предотвращению и ликвидации последствий. Возможная чрезвычайная ситуация в лаборатории – пожар. Обосновать мероприятия по предотвращению пожара, разработать порядок действия в случае возникновения данной ЧС и обозначить меры по ликвидации ее последствий.</i></p>

<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности</p> <p>4.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.</p> <p>4.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.</p>	<p><i>Рассмотреть правовые нормы трудового законодательства и организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</i></p>
---	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ЭБЖ	Сечин Андрей Александрович	Кандидат технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1EM51	Мельникова Татьяна Вячеславовна		

График выполнения ВКР
Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля
 Направление подготовки (специальность) 20.04.01 Техносферная безопасность
 Уровень образования магистратура
 Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2016/2017 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
16.03.2017	Обзор литературы по теме исследования	10
01.04.2017	Экспериментальная часть	50
10.05.2017	Анализ результатов исследования	30
25.05.2017	Оформление результатов исследования	10

Составил преподаватель:

	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	Доктор технических наук		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ	Романенко Сергей Владимирович	Доктор химических наук.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа магистра на тему «Влияние высокодисперсных наполнителей на термические и механические характеристики эпоксидных композитов» состоит из 170 страниц, 33 рисунков, 32 таблиц и 2 приложений. Список использованных источников составляет 55 наименований.

Ключевые слова: эпоксидная смола, наполнитель, борная кислота, гидрокарбонат натрия, МУНТ (многослойные углеродные нанотрубки) термостабильность, горючесть.

Объектом исследования являются эпоксидные композиты, модифицированные высокодисперсным порошками борной кислоты H_3BO_3 , МУНТ, гидрокарбонатом натрия $NaHCO_3$.

Цель работы – исследование термической стабильности, горючести и механической прочности эпоксидных композитов при введении в эпоксидную смолу замедлителей горения в качестве наполнителей в высокодисперсном состоянии.

В процессе исследования проводилось изучение влияния индивидуальных наполнителей, а также их комбинаций на термические характеристики изготовленных эпоксидных композитов, горючесть и физико-механические свойства.

В результате исследования установлен оптимальный для снижения горючести и сохранения высоких механических характеристик состав наполнителей в эпоксидных композитах, определена группа горючести, температура воспламенения.

Область применения: результаты данной работы могут быть использованы для разработки полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью и высокими прочностными характеристиками.

Определения, обозначения, нормативные ссылки

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 12.1.003 – 80. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
2. ГОСТ 12.1.004 – 91. ССБТ. Пожарная опасность. Общие требования
3. ГОСТ 12.1.005 – 88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
4. ГОСТ 12.1.019 – 2009 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
5. ГОСТ 12.1.044 – 89. Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
6. ГОСТ 12.2.033 – 78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования.
7. ГОСТ 12.2.049 – 80 ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования.
8. ГОСТ 12.4.011 – 89. ССБТ. Средства защиты работающих.
9. ГОСТ 4648 – 2014 (ISO 178:2010) Метод испытания на статический изгиб. – М.: Стандартиформ. – 20 с.
10. ГОСТ Р 50923 – 96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.
11. ГОСТ 10587 – 84 Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия.

Обозначения и сокращения

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки;

КИ – кислородный индекс;

ПЭПА – полиэтиленполиамин;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;

ПК – персональный компьютер;

НИП – научно-исследовательский проект.

Оглавление

Введение	16
1 Обзор литературы.....	18
1.1 Пожарная опасность полимерных материалов	18
1.2 Механизмы снижения горючести полимерных материалов замедлителями горения различной природы	21
1.2.1 Введение наполнителей	24
1.2.2 Применение антипиренов	27
1.3. Методы оценки горючести полимерных материалов.....	33
1.4 Полимеры на основе эпоксидных смол.....	37
1.5 Состав продуктов горения эпоксидных полимеров	42
2 Объект и методы исследования	45
2.1 Электронная микроскопия	47
2.2 Масс-спектрометрия.....	47
2.3 Термический анализ	50
2.4 Испытания на статический изгиб	52
2.5 Определение температуры воспламенения.....	53
2.6 Оценка погрешности измерений	55
3 Результаты проведенного исследования.....	59
3.1 Характеристика наполнителей	59
3.1.1 Ортоборная кислота	59
3.1.2 Многослойные углеродные нанотрубки	61
3.1.3 Гидрокарбонат натрия.....	63
3.2 Результаты термического анализа	64
3.2.1 Термическая стабильность эпоксидных композитов модифицированных порошками борной кислоты.....	64
3.2.2 Термическая стабильность эпоксидных композитов модифицированных гидрокарбонатом натрия	66
3.3 Результаты масс-спектрометрического анализа для образцов, наполненных порошком гидрокарбоната натрия	69

3.4	Результаты механических испытаний	75
3.5	Результаты испытаний эпоксидных композитов на горючесть	79
3.5.1	Определение температуры воспламенения образцов наполненных МУНТ, гидрокарбонатом натрия и борной кислотой	79
3.5.2	Определение кислородного индекса эпоксидных композитов	85
4.	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	87
4.1	Предпроектный анализ	88
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	88
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	90
4.1.3	SWOT-анализ	92
4.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации	95
4.2	Инициация проекта	96
4.2.1	Цели и результат проекта	97
4.2.2	Организационная структура проекта	98
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом	99
4.3.1	Контрольные события проекта	99
4.3.2	План проекта	99
4.3.4	Бюджет научного исследования	104
4.3.4.1	Расчет материальных затрат НИП	104
4.3.4.2	Основная и дополнительная заработная плата	106
4.3.4.3	Отчисления на социальные нужды	108
4.3.4.2	Накладные расходы	108
4.3.5	Организационная структура проекта	109
5	Социальная ответственность	112
5.1	Профессиональная социальная безопасность	112
5.1.1	Анализ вредных и опасных производственных факторов	112
5.1.1.1	Параметры микроклимата	113
5.1.1.2	Освещенность	114
5.1.1.3	Производственный шум	114
5.1.1.4	Электробезопасность	115

5.1.1.5 Вредные вещества	115
5.1.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	115
5.2 Экологическая безопасность	118
5.2.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду	118
5.2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	119
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	122
5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	122
5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС	124
5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	125
5.4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	125
5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	127
Заключение	131
Список публикаций	134
Список использованных источников	138
Приложение А	143
Приложение Б	163

Введение

Проблема горючести полимеров и полимерных материалов является крайне актуальной в наше время. Большинство полимерных материалов являются горючими и характеризуются низкой огнестойкостью. Снижение горючести полимерных материалов является одной из важнейших задач, от решения которой зависит дальнейшее развитие таких отраслей народного хозяйства как строительство, машиностроение, авиа- и автомобилестроение и др. Многоплановые исследования в этой области направлены на определение условий распространения пламени, критических условий затухания материалов, а также на изучение влияния различных веществ на горючесть материалов [1, 2].

Основными методами снижения горючести полимеров являются их модификация или введение в материал замедлителей горения.

Статистика показывает, что причиной пожаров в подавляющем большинстве случаев (75–85 % из зарегистрированных) является возгорание органических полимерных материалов от таких маломощных источников зажигания, как искры, возникающие при разрядах статического электричества, тлеющие сигареты или спички. Поэтому снижение воспламеняемости полимеров является важной задачей в общей проблеме снижения пожароопасности материалов. Уменьшение склонности к воспламенению, замедление скорости горения и образования дыма и токсичных газов при сгорании полимерных материалов является залогом уменьшения опасности возникновения и быстрого развития пожара, проявления его отрицательных последствий [3].

Цель работы – исследование термической стабильности, горючести и механической прочности эпоксидных композитов при введении в эпоксидную смолу замедлителей горения в качестве наполнителей в высокодисперсном состоянии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить литературу по вопросам пожароопасности полимерных материалов и методам снижения их горючести.
2. Изучить свойства исходных материалов – эпоксидной смолы, ортоборной кислоты H_3BO_3 , многослойных углеродных нанотрубок (далее МУНТ), гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$ и изготовить образцы эпоксидных композитов.
3. Исследовать влияние наполнителей разной концентрации и комбинаций наполнителей на термические характеристики изготовленных образцов.
4. Определить основные газообразные продукты и исследовать интенсивность их выделения на разных стадиях термоокислительной деструкции эпоксидных композитов.
5. Оценить влияние наполнителей на основе борной кислоты, МУНТ и гидрокарбоната натрия на горючесть эпоксидных композитов экспериментальным (определение температуры воспламенения образцов) и расчетным (определение кислородного индекса) методами.
6. Исследовать влияние наполнителей на физико-механические характеристики эпоксидных полимеров.

1 Обзор литературы

1.1 Пожарная опасность полимерных материалов

Известно, что пожар – это явление неконтролируемого процесса горения. Понятие «горение» включает совокупность сложных химических и физических процессов. Под горением понимают самоускоряющийся экзотермический процесс, распространяющийся в пространстве с дозвуковой скоростью и сопровождающийся, как правило, образованием пламени и свечением.

Опасными факторами пожара, воздействующими на людей и имущество, являются тепловой поток, искры и пламя, повышенная температура окружающей среды, пониженная концентрация кислорода, повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения, снижение видимости в дыму.

Критическими значениями параметров для человека, при длительном воздействии указанных значений опасных факторов пожара, являются: температура – 70 °С; плотность теплового излучения – 1,26 кВт/м²; концентрация окиси углерода – 0,1 % объема; видимость в зоне задымления – 6–12 м [4]. Особенно быстро (со скоростью до 10 м/мин и более) распространяются и причиняют большой ущерб пожары в зданиях из легких металлических конструкций с полимерными горючими утеплителями (пенополистирол, пенополиуретан). Поэтому большое значение имеет исследование пожароопасных свойств горючих строительных и отделочных материалов, и материалов, выделяющих при горении токсичные вещества.

За 2015 год оперативная обстановка с пожарами в РФ по сравнению с аналогичным периодом прошлого года характеризовалась следующими основными показателями:

- зарегистрировано 145 тыс. 686 пожаров (-4,6%);
- погибло при пожарах 9 тыс. 377 человек (-8,4%), в том числе 459 детей (-13,6%);

- получили травмы на пожарах 10 тыс. 920 человек (-1,4%);
- прямой материальный ущерб причинен в размере 18, 8 млрд. рублей (+2,6%);
- зарегистрировано 385 тыс. 696 выездов пожарных подразделений на ликвидацию загораний (-11,7%).

Токсичные продукты сгорания являются основным фактором, который ведёт к наибольшему количеству человеческих жертв. Согласно анализу причин гибели людей от пожаров в Российской Федерации за 2015 год вследствие отравления продуктами горения погибло 6016 человек. Это 64,2% от общего количества всех пострадавших при пожарах [5]. Состав продуктов сгорания зависит от состава горящего вещества и от условий его горения. Органические и неорганические горючие вещества состоят, главным образом, из углерода, кислорода, водорода, серы, фосфора и азота. Из них углерод, водород, сера и фосфор способны окисляться при температуре горения и образовывать продукты горения: CO , CO_2 , SO_2 , P_2O_5 . Азот при температуре горения не окисляется и выделяется в свободном состоянии, а кислород расходуется на окисление горючих элементов вещества. Все указанные продукты сгорания (за исключение окиси углерода CO) гореть в дальнейшем больше не способны. Они образуются при полном сгорании, то есть при горении, которое протекает при доступе достаточного количества воздуха и при высокой температуре.

При неполном сгорании органических веществ в условиях низких температур и недостатка воздуха образуются более разнообразные продукты – окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные химические соединения. Они получаются при частичном окислении как самого горючего, так и продуктов его сухой перегонки (пиролиза). Эти продукты образуют едкий и ядовитый дым. Кроме того, продукты неполного горения сами способны гореть и образовывать с воздухом взрывчатые смеси [6].

Существует необходимость исследования строительных и отделочных материалов на горючесть, воспламеняемость, способность дымообразования, на

скорость распространения пламени, на токсичность и другие опасные факторы пожара.

Для определения пожарной опасности материалов и изделий из них используют следующие характеристики [7]:

- 1) горючесть – способность материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения;
- 2) дымовыделение при горении и воздействии пламени;
- 3) токсичность продуктов горения и пиролиза;
- 4) огнестойкость конструкции – способность сохранять физико-механические (прочность, жесткость) и функциональные свойства изделия при воздействии пламени.

В свою очередь, горючесть – это комплексная характеристика материала или конструкции. Она включает такие показатели как:

- 1) температура воспламенения или самовоспламенения;
- 2) скорость выгорания и распространения пламени по поверхности;
- 3) предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен самоподдерживающийся процесс горения, среди которых важнейшими являются кислородный индекс и температура (температурный индекс).

Перечисленные характеристики пожарной опасности и горючести часто являются противоречивыми, и улучшение одного из свойств может сопровождаться ухудшением других. Кроме того, введение добавок, снижающих пожарную опасность полимерных материалов, может привести к ухудшению эксплуатационных и технологических свойств, а также удорожанию материала. Поэтому основной задачей по снижению пожарной опасности полимерных материалов является оптимизация комплекса характеристик создаваемого материала [4].

1.2 Механизмы снижения горючести полимерных материалов замедлителями горения различной природы

Процесс горения полимерных материалов представляет собой совокупность сложных физико-химических процессов превращения исходных веществ в продукты сгорания.

Одно из условий горения полимерных материалов – это наличие достаточной концентрации окислителя. При горении материала возникает поток окислителя у поверхности материала. Устойчивость горения определяется парциальным давлением и скоростью окислителя у поверхности материала. Концентрация кислорода в кислород-азотной смеси, которая достаточна для поддержания горения материала, называется кислородным индексом. Устойчивость горения полимерных материалов зависит также от предельных размеров горения [8].

Анализ процесса горения, приведенный на рисунке 1, позволяет понять и возможные пути снижения горючести полимерного материала.

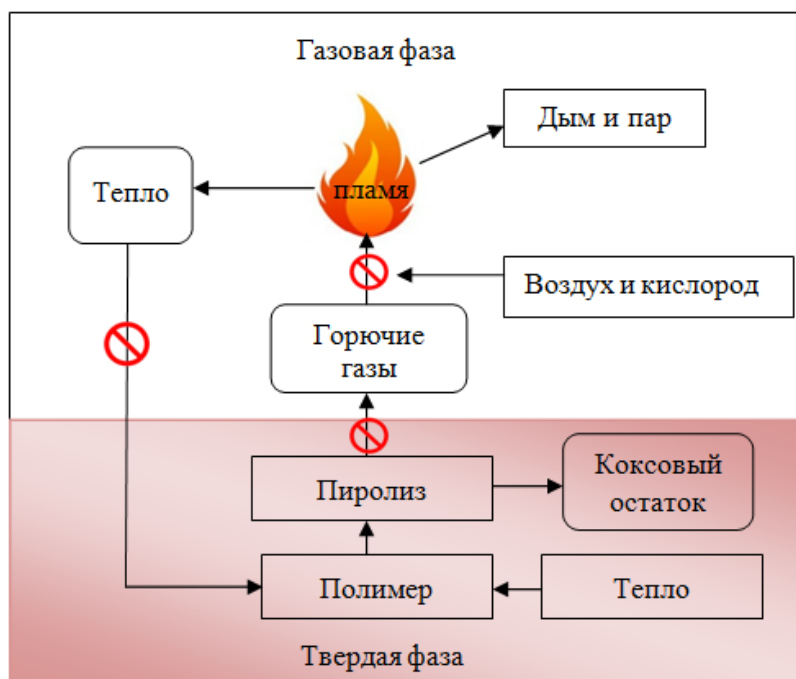


Рисунок 1 – Схема горения полимерных материалов

Горение полимерных материалов может происходить в твердой и газовой фазе. В твердой фазе (зона пиролиза и поверхностная зона) происходит

разложение материала; в газовой (предпламенная зона, зона пламени и зона догорания) протекает собственно горение – разложение и окисление низкомолекулярных продуктов, образующихся в первых двух зонах; в последней зоне (зоне догорания) происходит завершение большинства окислительных реакций. Замедлители горения проявляют свое действие в зоне пиролиза, поверхностной и предпламенной зонах. При участии замедлителей горения концентрация окислителя у поверхности материала уменьшается. В процессе горения можно выделить пять стадий: деструкцию, глубокое разложение, воспламенение, горение, догорание [9].

Проблему снижения горючести полимеров необходимо рассматривать с точки зрения многостадийности процесса их диффузионного горения. Для замедления и торможения процесса возможно воздействовать на каждую стадию химическими или физическими методами.

Физические способы воздействия на процесс горения:

1. снижение скорости подвода тепла к полимеру: использование теплоизолирующего экранирования поверхности полимера;

2. увеличение физических стоков тепла в окружающую среду, для охлаждения зон горения: использование оттока тепла от полимерного покрытия, который осуществляется с помощью потерь на испарение компонентов, теплопроводящей подложки и уноса тепла расплавленными каплями;

3. замедление диффузии горючих компонентов к фронту пламени: создание физического барьера между окисляющей средой и полимерным материалом;

4. срыв пламени потоками газов;

5. применение различных физических воздействий: гравитационного, акустического поля и др.

Химические способы воздействия на процесс горения:

1. Изменение структуры и строения полимерного материала, изменение состава и соотношения компонентов материалов, что приведет к изменению

механизма и скорости химических реакций разложения полимерных материалов, а также воспламенения и горения горючих продуктов и, следовательно, ингибирование этих реакций.

2. Применение химических реагентов, которые оказывают воздействие на пламя – ингибиторы газофазных реакций горения.

Химические и физические методы воздействия на полимерный материал, которые осуществляются извне, используются для подавления уже возникшего и развивающегося процесса горения, то есть для его тушения [10]. Наиболее часто используются методы снижения горючести полимерных материалов, которые оказывают воздействие на процессы, протекающие в конденсированной или газовой фазах, а также воздействие на тепло- и массообмен между ними. В конденсированной фазе необходимо учитывать процессы, протекающие с потреблением тепла, то есть эндотермические. Таким образом, охлаждение материала с помощью испаряющихся, эндотермически разлагающихся компонентов снижает вероятность пиролиза полимерного материала. А также в результате разложения компонентов могут выделяться негорючие газы (H_2O , CO_2 , N_2), которые способствуют не только охлаждению пламени, но и разбавляют горючие газы в реакционной зоне пламени. Очень важным является снижение количества попадающего в газовую фазу горючего вещества и торможение его сгорания в пламени.

В связи с этим, в зависимости от конкретного назначения полимерных материалов и условий эксплуатации изделий на их основе используют следующие способы снижения горючести: нанесение огнезащитных покрытий; химическое модифицирование полимеров; направленный синтез полимеров; введение наполнителей; введение антипиренов. Очень часто прибегают к различным комбинациям упомянутых способов [10].

1.2.1 Введение наполнителей

Для снижения горючести в полимерные материалы вводят наполнители – специальные добавки, приводящие к изменению характера процесса деструкции полимера при нагревании или блокированию процесса горения негорючими или ингибирующими веществами [11]. Так же, наполнители улучшают физико-механические свойства полимерных материалов, помогают уменьшить расход ценного и зачастую дефицитного сырья. Поэтому данное направление представляется привлекательным с точки зрения экономики производства полимерных материалов.

Естественное побуждение при решении проблемы снижения горючести полимерных материалов – использовать негорючие наполнители неорганической природы. Введение подобных наполнителей в полимеры позволяет снизить содержание горючей составляющей материала, повлиять на теплофизические характеристики последнего и на условия тепло- и массообмена при горении. В технике применяют дисперсные наполнители (мел, песок), волокнистые (стекловолокна, асбест) и пористые (перлит). С точки зрения взаимодействия поверхности наполнителя с полимерной матрицей наполнители разделяют на активные и неактивные.

Обычно для снижения горючести материала наполнители вводят в большом количестве (>20 мас. %). Иногда введение наполнителя в полимерный материал (например, введение стекловолокна) даже ухудшает горючесть композиционного материала. Поэтому этот способ снижения горючести материалов требует индивидуального подхода, выбора соответствующих наполнителей.

В Институте химической физики были разработаны высоконаполненные композиционные материалы, названные норпластами. Содержание горючей полимерной составляющей в таких материалах снижено до 5–10 %. Подобные полимерные материалы на основе этилена и перлита отличаются высокими механическими показателями, хорошими теплоизолирующими свойствами. Они относятся к группе негорючих материалов. Высокие физико-механические

показатели норпластов при столь низком содержании полимера достигнуты за счет обеспечения специфического химического взаимодействия полимерного субстрата с поверхностью наполнителя. Норпласты рекомендованы для применения в качестве негорючих, дешевых теплоизоляционных материалов в строительстве.

Для снижения горючести полимерных материалов в последнее время все чаще используют наполнители со свойствами антипиренов. Например, гидратированные карбонаты металлов, гидроокись алюминия. Показана возможность использования для этой цели органических наполнителей: например, целлюлозных волокон, модифицированных антипиренами [10].

Исследования последних лет говорят о возможности снижения горючести полимеров с помощью добавок к полимерам веществ в нанодисперсном состоянии. Выявлено, что при введении в полимер наноразмерных частиц значительно улучшаются механические, теплофизические, барьерные свойства полимеров. Возможность получения наполненных полимерных материалов с повышенными термостойкостью, модулем упругости, ударной прочностью, при сохранении прозрачности и снижении проницаемости по отношению к газам и жидкостям делает нанокompозитные материалы весьма привлекательными в производстве широкого ряда продуктов: от упаковочных материалов до конструкционных изделий. Установлено, что наночастицы или функциональные группы, включенные в полимерную структуру, могут активно взаимодействовать с компонентами эпоксиолигомерного связующего вплоть до образования химической связи на границе раздела фаз, а также влиять на процессы химического и физического структурирования полимерной матрицы в межфазной зоне и в объеме композиций [11].

Исследования, проведенные в Томском политехническом университете, показали перспективность использования нанопорошков, полученных методом электрического взрыва проводников, в качестве пламягасящих добавок к полиолефинам. Результаты исследований термостабильности полипропилена с

добавками нанопорошками гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, байерита $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ свидетельствуют об уменьшении скорости окисления полипропилена при наполнении полимера от 0,5 до 10 масс. % [12]. Все добавки кроме их устойчивости к окислению при нагревании до 400 °С, отщепляют воду в эндотермических процессах. В работе [13] представлены результаты исследования возможности использования электровзрывного нанопорошка нитрида алюминия в качестве пламягасящей добавки в полиэтилен высокого давления. Для образца с наполнением 1,5 масс. % был обнаружен существенный рост температуры начала деструкции – на 25 °С по сравнению с исходным полиэтиленом.

В работе [14] выявлено, что введение нанопорошка алюминия в качестве наполнителя в малых добавках (до 5 масс. %) оказывает положительное влияние на термическую стабильность эпоксидных композитов, а также приводит к выгодному улучшению физико-механических характеристик. Введение в полимер нанодисперсных частиц алюминия обеспечивает формирование мелкокристаллической структуры полимера и приводит к снижению кинетической подвижности макромолекул.

Перспективным направлением для снижения горючести полимерных материалов являются исследования влияния малых добавок нанодисперсных наполнителей (~ 1 масс. %).

В данной научно-исследовательской работе в качестве наполнителя в в эпоксидный полимер был введен нанопорошок МУНТ (многослойные углеродные нанотрубки).

Применение наполнителя МУНТ связано со значительным улучшением физико-механических свойств. Они характеризуются очень высокой твердостью и коррозионной стойкостью. При этом одновременно резко увеличивается теплопроводность и электропроводность материала. Добавление углеродных нанотрубок в композитный материал позволяет расширить диапазон рабочих температур композитов на основе некоторых полимеров благодаря повышению температуры перехода в стеклообразное состояние.

За счет модифицирования нанотрубками модуль Юнга волокна увеличился на 20 % по сравнению с исходным материалом. Введение углеродных многослойных нанотрубок в полимеры позволяет улучшить их прочностные свойства. Так, при введении в полиэтилен высокой плотности всего лишь 1 % углеродных многослойных трубок модуль упругости полученного композиционного материала возрастает в два раза. С введением углеродных многослойных нанотрубок существенно меняются трибологические свойства материалов и фрикционных изделий из них. Так, коэффициент трения при контакте пластин модифицированного углеродными нанотрубками полиэтилена высокой плотности с вращающимся недеформируемым контртелом при высоких скоростях (0,87 и 1,74 м/с) уменьшается по сравнению с коэффициентом трения для исходного полимера на 80% [15]. Модифицирование материалов углеродными многослойными нанотрубками открывает новые области их применения. Например, материалы, включающие ориентированные углеродные нанотрубки, можно использовать в качестве торцевых и радиальных уплотнительных узлов, функционирующих в экстремальных условиях (сухое трение, высокие скорости (порядка 1,8 м/с) и температуры) [16].

Возник интерес использования МУНТ в качестве наполнителя в малых добавках (до 1%) для оценки его влияния на горючесть полимера.

1.2.2 Применение антипиренов

Применение антипиренов является самым распространенным методом снижения горючести полимерных материалов. Обычно к антипиренам относят неорганические и органические вещества, которые в своем составе содержат фосфор, галогены, азот, бор, металлы, группировки с разным сочетанием этих элементов.

В зависимости от того, как такие вещества взаимодействуют с полимерами или исходными реагентами при синтезе полимеров, различают антипирены инертного и реакционного типов.

Инертные, или, как их часто называют, антипирены аддитивного типа, механически совмещаются с полимером. Они могут выполнять различные функции в композиционном материале, а именно – быть пластификаторами или наполнителями, вспенивающими агентами или структурообразователями, поверхностно-активными веществами.

В настоящее время в общем объеме потребления антипиренов доля инертных добавок значительна и достигает 80-85 %. Однако наблюдается тенденции к снижению объема потребления инертных антипиренов в виду ряда недостатков, присущих веществам подобного типа. Это прежде всего их сильное влияние на физико-механические и физико-химические свойства композиционных полимерных материалов, склонность низкомолекулярных антипиренов к миграции на поверхность, способность экстрагироваться из материала водой, маслами, моющими средствами. Поэтому все большее внимание уделяют антипиренам реакционноспособного типа, которые, благодаря наличию функциональных групп в молекулярной структуре соединений, вступают в различные реакции с мономерами при синтезе полимеров (или с макромолекулами последних).

Таким образом, подобные антипирены используют в качестве мономеров при синтезе полимеров, сшивающих агентов и модификаторов полимеров. Они входят в конечную структуру полимеров, и для их удаления необходимо разрушить, разложить полимер.

Наибольшее применение в качестве антипиренов нашли неорганические соли, окислы и гидроксиды металлов, органические производные кислот фосфора и галогенсодержащие углеводороды. Как правило, для снижения горючести полимерных материалов используют смеси различных антипиренов в сочетании с веществами-синергистами, т. е. веществами, усиливающими эффективность антипиренов.

Для большинства используемых антипиренов детальный механизм их действия не установлен. Для этого требуется проведение глубоких исследований физико-химических процессов превращения полимера и

антипирена на всех стадиях горения материала. Однако на основании работ, выполненных за прошедшее десятилетие, были выдвинуты различные гипотезы на этот счет.

Большую группу веществ, применяемых в качестве антипиренов, составляют, например, вещества, которые эндотермически разлагаются с образованием негорючих продуктов. Сюда могут быть отнесены гидроокиси алюминия, магния, цинка, гидратированные карбонаты металлов, мочевины, дициандиамид и многие другие вещества.

Эффект снижения горючести полимерных материалов в присутствии таких антипиренов не меняется при замене кислорода на другой газообразный окислитель (например, закись азота). Поэтому считают, что подобные антипирены не ингибируют радикальные газофазные реакции. Их механизм действия связывают с чисто физическим влиянием на тепловой баланс процесса горения. На разложение антипирена, испарение продуктов (в частности, воды) затрачивается тепло. В результате понижается температура конденсированной фазы. Негорючие продукты в свою очередь разбавляют топливо в пламенной зоне реакции, снижают температуру пламени и тем самым уменьшают обратный тепловой поток на поверхность горючего материала. В целом, наблюдается замедление процесса горения.

При разложении неорганических соединений образуется нелетучий остаток, как правило, в виде окислов металлов. Воздействие их на деструкцию полимера специфично и зависит от природы полимера. Окислы металлов могут образовывать на горячей поверхности слой, огнезащитные свойства которого будут зависеть от его прочности и пористости. Антипирены, которые способны образовывать плотные поверхностные защитные слои, создают своего рода физический барьер действию пламени на полимер, затрудняют диффузию горючих газов в пламя.

Полагают, что механизм действия целого ряда антипиренов (силикаты и алюмосиликаты, бораты металлов, фосфаты, их органические производные) обусловлен преобладающим влиянием на процесс горения образующихся

поверхностных защитных слоев. Однако на самом деле механизм действия антипиренов не сводится к какому-либо одному эффекту, а является более сложным.

Опыт показывает, что эффекта в снижении горючести полимерных материалов можно добиться, применяя антипирены различных классов и влияя на усиление тех или иных процессов в волне горения. Так, для получения негорючих материалов на основе эпоксидных смол достаточно ввести фосфорсодержащий антипирен в количестве 5–6 % в расчете на фосфор.

Такой же эффект может быть достигнут при введении до 30 % хлора или ~15 % брома в композиционный материал. При сочетании фосфора и брома этот эффект обнаруживается при значительно меньшем содержании элементов (2 % P и 5 % Br).

Антипирены должны отвечать требованиям, обеспечивающим высокие огнезащитные свойства; стойкость в период эксплуатации пропитанных изделий; малую гидроскопичность. При выборе антипиренов исходят из требований, предъявляемых к материалу конкретного назначения. При этом должны быть учтены не только требования к эксплуатационным характеристикам материала, но и технологическим параметрам его получения и переработки в изделия.

К самим антипиренам в связи с этим, помимо желательных высокой эффективности в снижении горючести, доступности и дешевизны, должны быть также предъявлены требования и введены ограничения в отношении их токсичности, мутагенного, канцерогенного и других вредных воздействий на организм человека как исходных веществ, так и их продуктов разложения и сгорания. Целесообразность таких ограничений определяется назначением полимерного материала, условиями его эксплуатации [3].

Требования к конструкционным полимерным материалам по прочности, тепло- и огнестойкости, морозостойкости постоянно возрастают. В свою очередь теплоизоляционные материалы должны обладать более низкой

теплопроводностью, плотностью, водопоглощением и повышенной огнестойкостью.

Введение новых добавок, наполнителей или модификация полимеров позволит создавать новые композиционные полимерные материалы с определенным необходимым комплексом свойств.

Для изготовления полимерных композиционных материалов целесообразно использовать добавки, которые выполняют несколько функций, т. е. одновременно могут являться замедлителями горения, пластификаторами, наполнителями и др. [1].

Для снижения горючести полимерных материалов часто используют наполнители со свойствами антипиренов. Наибольшее применение в качестве антипиренов нашли неорганические соли, оксиды и гидроксиды металлов, органические производные кислот фосфора и галогенсодержащие углеводороды. Большую группу веществ, применяемых в качестве антипиренов, составляют вещества, которые эндотермически разлагаются с образованием негорючих продуктов: гидроксиды алюминия, магния, цинка, гидратированные карбонаты металлов, мочевины и другие вещества [1].

Наиболее распространены огнезащитные составы на основе сульфата аммония и фосфата, а также борной кислоты, буры и их смесей.

Составы на основе борной кислоты и буры помимо огнезащитных свойств, проявляют антисептические. К таким составам относятся следующие смеси:

- сульфат аммония + гидрофосфат аммония + фторид натрия + вода;
- борная кислота + бура + вода;
- фториднатрий + гидрофосфат натрия + сульфат натрия + вода.

Антипирены на основе бора могут применяться в комбинации с хром-медными антисептиками, обеспечивая при этом глубокую пропитку и малую вымываемость. Наиболее эффективны также смеси:

- борная кислота + бура + пентахлорфенолят натрия;
- борная кислота + карбонат натрия + пентахлорфенолят натрия;

- борная кислота + бура + сульфат меди + дихромат натрия (хромпик) + уксусная кислота.

В последнее время в сочетании с растворимыми антисептиками (бура, борная кислота, хром-медные препараты и др.) успешно применяется фосфат мочевины. Конденсацией мочевины с ортофосфорной кислотой получают водорастворимый препарат, при введении 10–15% которого в древесину обеспечивается ее защита от возгорания при воздействии открытого огня [17].

Одним из известных замедлителей горения является борная (ортоборная) кислота [1, 2]. Это слабая кислота, представляющая собой бесцветное кристаллическое вещество в виде чешуек. Структура борной кислоты представлена в виде слоистой триклинной решетки, в которой молекулы кислоты соединены водородными связями в плоские слои, а слои соединены между собой межмолекулярными связями.

Противопожарные свойства борной кислоты хорошо известны. Борная кислота используется как эффективные средства противопожарной защиты для древесно-содержащих материалов и целлюлозы.

Борная кислота проявляют огнезащитные свойства следующим образом:

- При нагреве полимерного материала, содержащего борную кислоту, эндотермическая реакция выделения и испарения воды приводит к охлаждению зоны горения и предотвращению поступления кислорода в место горения, в связи с чем горение замедляется.

- Оксид бора размягчается при температуре выше 500 °С с образованием защитного стекловидного слоя. Образующаяся на поверхности материала защитная пленка способствует снижению потока тепла от источника тепла и поступления кислорода.

- В результате горения образуется минимальное количество горючих компонентов, а в основном выделяется только углерод.

Токсичность газообразных продуктов сгорания являются по отношению к необработанному материалу незначительной и снижается вместе с количеством пожаростойких добавок, имеющихся в этом материале.

В научно-исследовательской работе возник интерес применения гидрокарбоната натрия в качестве антипирена, поскольку при воздействии высоких температур NaHCO_3 эндотермически разлагается на углекислый газ и воду, тем самым вытесняя кислород из зоны горения и, следовательно, замедляя процесс горения.

Гидрокарбонат натрия используют в пожаротушении в качестве огнетушащего состава в порошковых огнетушителях для тушения пожаров В, С и Е класса. Порошки на основе бикарбоната натрия и хлорида калия наиболее эффективны для тушения жидкостей и газов.

В настоящее время работ, посвященных изучению гидрокарбоната натрия как наполнителя, способного уменьшить пожароопасность полимерных материалов, не обнаружено, поэтому, исходя из свойств NaHCO_3 , исследование данного наполнителя в качестве антипирена является крайне актуальным.

1.3. Методы оценки горючести полимерных материалов

Опасность, которую могут представлять полимерные материалы и изделия из них при пожаре, должна оцениваться рядом показателей, характеризующих их горючесть, дымообразующую способность, токсичность продуктов пиролиза и горения, огнестойкость. Однако даже в отношении оценки горючести полимерных материалов ситуация является довольно сложной из-за обилия существующих методов испытания и несоответствия используемых критериев. Стандартные методы испытания отличаются между собой по типу источника зажигания, его максимальной температуре, времени воздействия на испытуемый образец, месту поджига материала, размерам и форме образцов, направлению движения пламени и потока окислителя, свойствами окисляющей среды и прочими факторами [3].

Для установления относительной горючести материалов, большой интерес представляет метод кислородного индекса (КИ).

Метод КИ является наиболее воспроизводимым и чутко реагирующим на изменения в составе материала. По этой причине он особенно удобен для

разработчиков материалов, так как быстро позволяет исследовать влияние модификации полимеров и антипиренов.

Особый интерес представляет вопрос о взаимосвязи между химическим строением, составом, структурно-морфологическими характеристиками полимеров и их горючестью. Многие ученые пытались связать горючесть полимеров с элементным составом, в частности с атомными соотношениями кислорода, водорода, азота, других элементов и углерода.

Содержание водорода в составе полимера в большей степени отражается на горючести, чем содержание других элементов.

Ван Кревелен обратил внимание на то, что значения КИ полимеров, содержащих в составе элементы С, Н, N, О и галогены, зависят от композиционного параметра CP : $CP = (H/C) - 0,65 (F/C)^{1/3} - 1,1 (Cl/C)^{1/3} - 1,6 (Br/C)^{1/3}$, где H/C , F/C , Cl/C , Br/C – атомные отношения водорода и галогенов к углероду.

Чем меньше отношение H/C , тем больше ароматический характер носит полимер, тем более высокие значения КИ он обнаруживает. При $CP \geq 1$ значения КИ $\approx 0,175$. При $CP \leq 1$ КИ $\approx 0,60 - 0,425 CP$.

Здесь КИ в относительных долях, а не в процентах. Полимеры, которые не содержат атомов галогена, имеют тем выше значения КИ, чем большую склонность к карбонизации при пиролизе они обнаруживают.

Если эту способность к карбонизации при пиролизе выразить через коксовые числа (коксовое число, к. ч., представляет выход нелетучего остатка при нагревании полимера при 850 °С в инертной атмосфере, в % к исходной навеске), то между показателями КИ и к. ч. выявляется линейная зависимость:

$$КИ \cdot 100 = 17,5 + 0,4 \text{ к. ч.}, \quad (1)$$

где к.ч. – коксовое число, доли.

Экспериментальные данные, характеризующие эту корреляцию, показаны на рис. 2.

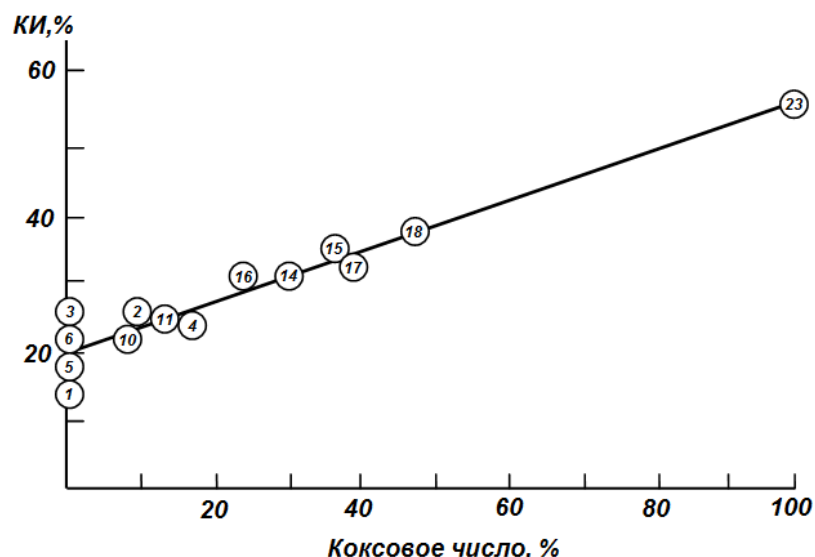


Рисунок 2 – Зависимость кислородного индекса полимеров от их коксового числа [10]:

1 – полиформальдегид; 2 – полиоксиэтилен; 3 – полиметилметакрилат; 4 – полиакрилонитрил; 5 – полиэтилен; 6 – полипропилен; 10 – целлюлоза; 11 – полиэтилентерефталат; 14 – поликарбонат; 15 – полиамид; 16 – полифениленоксид огнезащищенный; 17 – полисульфон; 18 – фенолформальдегидный полимер; 23 – углерод

Ван Кревелен сделал предположение, что каждая функциональная группа в структурном звене полимера должна вносить свой вклад в образование углеродного остатка при пиролизе. Если выразить этот групповой вклад через число углеродных эквивалентов, приходящихся на структурную единицу, то коксовое число может быть выражено следующим соотношением:

$$\text{к. ч.} = \frac{\sum_i (\text{СОК})_i \cdot 12}{M} \cdot 100, \quad (2)$$

где $(\text{СОК})_i$ – склонность группы к образованию кокса (групповой вклад), в углеродных эквивалентах. Модификация полимеров путем включения в их структуру фрагментов с большими значениями (СОК) является одним из путей снижения горючести полимерных материалов.

В настоящее время показано, что между самыми разнообразными показателями горючести полимеров (воспламеняемость, скорость горения) и коксовыми числами действительно существует тесная взаимосвязь.

Параметрами, которые объективно отражают особенности химического строения вещества в отношении реакции горения, являются такие термодинамические характеристики вещества, как энтальпии его образования (ΔH°_f) и сгорания (ΔH°_c). Джонсон предложил для ориентировочной оценки кислородного индекса полимеров использовать эмпирическую формулу $KI = 800 / \Delta H^\circ_c$ где ΔH°_c – теплота сгорания в кДж/г [3].

Существуют расчетные и экспериментальные методы определения кислородного индекса.

Традиционно индекс определяют посредством экспериментального сжигания образцов. Согласно ГОСТу Р 12.1.044-89, описывающему экспериментальный метод определения КИ, за кислородный индекс принимают минимальную концентрацию кислорода в кислородо-азотной смеси, в потоке которой наблюдается в течение 3 мин самостоятельное горение вертикального образца материала, зажженного у верхнего конца, либо за меньшее время образец сгорает на высоту 50 мм [18].

В атмосфере воздуха процентное содержание кислорода составляет 21 %. Таким образом, по значению КИ специалистами была разработана особая квалификация материалов. Все композиции разделены на три категории.

1. Интенсивное горение в воздухе.

К этой группе относятся все материалы, кислородный индекс которых не превышает 21. Согласно справочным данным, именно таково содержание O_2 в атмосферном воздухе. К рассматриваемой категории относят древесину, бумагу, уголь, топливо, смазочные составы. Такие соединения и композиции называют легкогорючими и представляют наибольшую опасность.

2. Медленное горение.

Индекс этих композиций находится в рамках 21 – 27. Как правило, такие вещества не столько горят, сколько плавятся. Понижение концентрации кислорода в воздухе влечет быстрое затухание очага, либо изменение формы окисления (тление, плавление и пр.). В качестве примеров таких материалов можно назвать современные пластики.

3. Полное отсутствие горения по типу свечи.

Образование вертикального пламени в обычной атмосфере для этих материалов полностью исключено.

1.4 Полимеры на основе эпоксидных смол

Среди полимеров эпоксидные смолы находят широкое применение в промышленности в качестве клеев в автомобилестроении, слоистых пластиков при изготовлении корпусов самолетов, заливочных и герметизирующих составов в электротехнической промышленности и т. д.

Эпоксидные смолы – это олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп



и способные превращаться в полимеры пространственного строения, характеризуются, как правило, сравнительно невысокими физико-механическими свойствами. Эпоксидные группы могут находиться в алифатических циклах или цепях, глицидиловые группы – чаще всего на концах цепей [19]. Они обладают ценным комплексом свойств (высокими прочностными показателями, водо-, коррозионно- и атмосферостойкостью, адгезией ко многим материалам) и широко применяются в строительстве. Композиции на основе эпоксидных смол характеризуются жизнеспособностью от 1–2 минут до 2 лет, их можно перерабатывать при температуре от –20 до 180 °С, продолжительность гелеобразования в условиях переработки от 30 сек до 100 ч, объемная усадка 2–8 %. При отверждении эпоксидных смол не выделяются летучие вещества, что определяет простоту их переработки [20]. К недостаткам эпоксидных полимеров относятся сравнительно низкие термо- и светостойкость, повышенная горючесть. При температуре выше 150 °С начинается их разложение. Линейная и массовая скорости горения равны 3,5–4 мм/мин и 7,8 г/(с·м³). Температура поверхности при горении достигает 500–530 °С, а температура пламени – 950–970 °С [21].

Для придания эпоксидным полимерам ценных эксплуатационных свойств, проводят их отверждение с помощью введения в матрицу отвердителей или катализаторов, которые в определенных условиях обеспечивают образование трехмерной сетчатой структуры с химическими связями между макромолекулами [22].

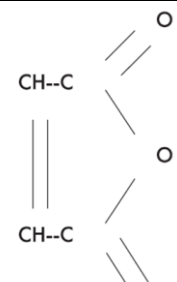
Для отверждения эпоксидных смол применяются соединения двух типов:

Кислые отвердители, к которым относятся различные дикарбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, метилтетрагидрофта левый ангидрид, эндикангидрид, додеценил янтарный ангидрид). Для отверждения эпоксидных смол этими отвердителям и требуется повышенная температура 100–200 °С, поэтому данный вид отвердителей называется отвердителями горячего отверждения.

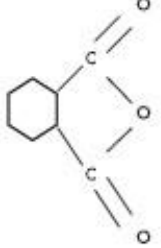
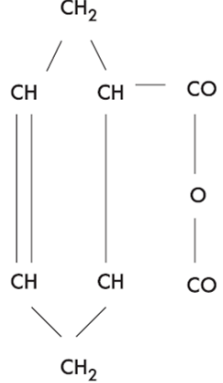
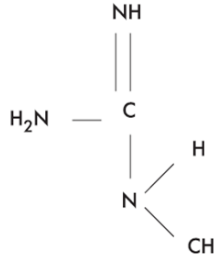
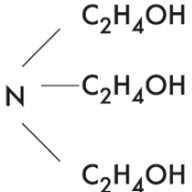
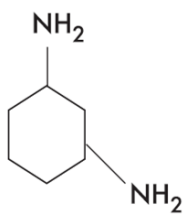
К аминным отвердителям относятся: гексаметилендиамин, полиэтилполиамин, метафенилендиамин и др. Отверждение аминами (кроме триэтанолamina и дициандиамида) происходит при небольшом нагреве (70–80 °С) или нормальной температуре. Поэтому эта группа называется отвердителями холодного отверждения.

Наиболее высокие физико-технические свойства композиции получают при горячем отверждении. Свойства отвердителей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика отвердителей эпоксидных смол

Отвердитель	Структурная формула	Внешний вид	Молекулярная масса	Плотность	Температура плавления, °С	Область применения
Малеиновый ангидрид		Белый кристаллический порошок	98,06	–	51–53	Для изготовления заливочных и пропиточных компаундов горячего отверждения

Продолжение таблицы 1

Фталевый ангидрид		Чешуйки и порошок белого, бледно-жёлтого или бледно-розового цвета	148,11	–	130	Для изготовления заливочных компаундов горячего отверждения
Метилгетрагидрофталевый ангидрид		Белое кристаллическое вещество	166,09	–	64	Для изготовления пропиточных и заливочных компаундов горячего отверждения
Дициандиамид		Белый или светло-серый кристаллический порошок	84,08	–	201-204	Для изготовления эпоксидных клеев горячего отверждения
Триэтанолмин		Прозрачная вязкая жидкость от жёлтого до коричневого оттенка	149,19	1,1-1,2	–	Как ускоритель полимеризации компаундов горячего отверждения
Метафенилендиамин		Бесцветные или слабоокрашенные кристаллы	108,14	–	63-64	Для изготовления пропиточных, заливочных и обмазочных компаундов холодного
Гексаметилендиамин	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Белый кристаллический порошок	116,20	–	39	Для изготовления компаундов холодного отверждения
Полиэтиленполиамин	$\text{NH}_4(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n\text{H}$	Маслянистая жидкость от светло-жёлтого до тёмно-бурого	146,0	0,97-1,05	Температура кипения 277	Для изготовления компаундов холодного отверждения

В данной научно-исследовательской работе объектом исследования являлась эпоксидная смола марки ЭД-20. Эпоксидная смола ЭД-20 представляет собой прозрачную вязкую жидкость желтоватого цвета без видимых механических включений.

Известно, что эпоксидные композиции на основе смолы ЭД-20 наиболее широко применяются в качестве покрытий, лаков, клеев. Однако пленкообразующие покрытия из немодифицированной ЭД-20 характеризуются низкими физико-механическими и термическими показателями. Низкая теплостойкость и ударопрочность, а также отсутствие эластичности ограничивают применение ЭД-20 в качестве антикоррозионных и электроизоляционных покрытий. Для устранения этих недостатков в состав эпоксидной композиции вводятся модификаторы, содержащие различные реакционноспособные функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, карбонильные и др.), которые способствуют улучшению эксплуатационных показателей эпоксидных покрытий. Введение модификаторов структуры I-IV в состав эпоксидной композиции значительно повышает физико-математические и тепловые характеристики эпоксидного компаунда по отношению к немодифицированной эпоксидной композиции. Полученные эпоксидиановые композиции можно использовать в качестве покрытий [23].

По химическому составу эпоксидная смола ЭД-20 представляет собой олигомер на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана.

Для отверждения диановой эпоксидной смолы ЭД-20 используют различные вещества – алифатические и ароматические амины, полиамиды, поликарбоновые кислоты и их ангидриды, фенолформальдегидные смолы и другие соединения. В зависимости от вида отверждаемого агента, характеристики смолы ЭД-20 изменяются в широких пределах.

ЭД-20 применяется в промышленном производстве и в чистом виде, и в составе композиционных материалов: заливочные и пропиточные компаунды, клей, герметик, армированный пластик, защитные покрытия.

Эпоксидная смола ЭД-20 не является взрывоопасной, но горит в источнике огня. Содержит летучие вещества (толуол и эпихлоргидрин) в микроскопических дозах. По степени воздействия на организм человека эти соединения относятся ко 2-му классу опасности.

Качественные показатели эпоксидной смолы ЭД-20 высшего сорта по ГОСТ 10587-84 включают:

- Внешний вид – высоковязкая прозрачная без механических включений и следов воды.
- Цвет по железокобальтовой шкале – не более 3.
- Динамическая вязкость, при 20 °С – 13–20 Па·с.
- Время желатинизации с отвердителем – не менее 8,0 ч.
- Кроме того предусмотрены нормы содержания различных химических соединений : массовая доля эпоксидных групп – 20,0–22,5%, хлора – не более 0,001%, омыляемого хлора – не более 0,3%, гидроксильных групп – не более 1,7%, летучих веществ – не более 0,2% [24].

В работе в качестве отвердителя эпоксидного олигомера использовался ПЭПА (полиэтиленполиамин).

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) – темно-окрашенная жидкость плотностью 950...1050 кг/м³ с резким запахом аммиака. ПЭПА гигроскопичен и, образуя с водой раствор, частично гидролизует. Поэтому ПЭПА необходимо хранить в герметических емкостях. Структурная формула полиэтиленполиамин выгядит также как триэтилететрамин, но у полиэтиленполиамин амидных групп больше:

Масса полиэтиленполиамин для отверждения 100 граммов эпоксидной смолы ЭД-20 (21% эпоксидных групп) следует выбирать в интервале от 10 до 15,75 граммов (оптимально 13,7 грамм). Рекомендуемый режим отверждения композиции, имеющей в своем составе 100 массовых частей ЭД-20 и 10 частей ПЭПА обычно 24 часа при температуре 20-25 °С. Для улучшения физико-механических свойств отверждение проводится 24 часа при температуре 20–25 °С и дополнительно 5 часов при температуре 80 °С.

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) проще в работе, он хорошо работает при комнатных температурах. С применением ПЭПА нельзя получить прозрачное изделие. Получаемый в промышленности, полиэтиленполиамин содержит 65–75 % процентов кубового остатка (примеси), который остается в готовом изделии. Поэтому не рекомендуется использовать ПЭПА в случае, если готовое изделие предназначается для бытового использования, контактирования с пищей или водой [25].

1.5 Состав продуктов горения эпоксидных полимеров

Горючесть эпоксидных полимеров зависит от соотношения кислорода и углерода в молекуле олигомера. В зависимости от природы исходных реагентов, используемых при синтезе олигомеров, а также в качестве отвердителей, кислородный индекс полимеров колеблется в пределах 19,8–24. С увеличением концентрации кислорода в молекуле олигомера горючесть полимеров возрастает, что обусловлено уменьшением термостабильности полиэпоксидов и увеличением концентрации горючих продуктов пиролиза [21].

Эпоксидные смолы под действием веществ, химически с ними взаимодействующими (отвердители) способны переходить из термопластического в термореактивное состояние, превращаясь в неплавкие нерастворимые продукты. Горят полимеры с образованием сажистого дыма. Работы по снижению горючести полимеров эпоксисоединений развиваются в нескольких направлениях [2]:

- 1) применение антипиренов реакционноспособного типа для синтеза смол;
- 2) использование аддитивных антипиренов.

Преимуществом введения наполнителей, обладающих пламягасящими свойствами, является одновременное улучшение ряда характеристик материала.

Эпоксидные смолы относятся к группе полимеров, склонных к циклизации, конденсации, интрамолекулярному отщеплению атомов или групп, сшиванию и образованию карбонизованных продуктов. Разложение полимеров этой группы при нагревании сопровождается большим экзотермическим эффектом. При термическом распаде эпоксидных полимеров образуются газообразные и жидкие продукты деструкции, а также неплавкий остаток.

Термическая устойчивость эпоксидных полимеров зависит от химического строения эпоксидного олигомера и отверждающего агента. Наиболее широко применяются эпоксидные олигомеры, получаемые при взаимодействии эпихлоргидрида и дифенилолпропана. При изучении термодеструкции эпоксидных полимеров, отверждаемых ангидридами, алифатическими или ароматическими аминами, было установлено, что более высокой термостабильностью обладают полимеры, отвержденные ангидридами. Олигомеры начинают разлагаться при температуре 200 °С, образуя воду, формальдегид, окись углерода, метан, водород, этилен, этан, пропилен и пропан. Летучие продукты пиролиза при изменении температуры представлены в таблице 2. Деструкция происходит по конечным группам и сопровождается изомеризацией эпоксидированных радикалов [22]. При увеличении температуры возрастает выход низкокипящих летучих продуктов пиролиза эпоксидных полимеров, полученных на основе эпихлорида и дифенилолпропана.

Таблица 2 – Летучие продукты пиролиза эпоксидных полимеров

Компонент	Олигомер, отвержденный метиленадиамином	
	350 °С	450 °С
Водород	–	1,12
Метан	0,14	2,59
Вода	98,7	15,4
Этилен	0,13	1,58
Метилацетамин	0,1	0,79
Пропилен	–	0,76
Ацетальдегид	–	7,71
Двуокись углерода	0,79	9,95
Метилхлорид	–	6,92
Акроленин	–	0,22

Продолжение таблицы 2

Винилхлорид	–	0,26
Циклопентадиен	0,03	1,26
Бензол	–	0,54
Толуол	0,58	0,62

Среди высококипящих продуктов идентифицированы фенол, крезолы, этилфенол, изопропил- и изопропенилфенол, бисфенол А и др. При нагревании полимеров при умеренных температурах происходит этерификация свободных эпоксидных групп, а затем дегидратация и разрыв цепи макромолекулы.

Фрагменты с непрореагировавшими эпоксидными группами в отвержденных полимерах деструктируют в первую очередь и являются источником образования почти всех газообразных продуктов.

При умеренных температурах дифенилолпропановые звенья в полимере не разрушаются, а накапливаются в остатке. Летучие продукты образуются в результате разрушения алифатических фрагментов полимера. Если глубина отверждения велика, и в полимере практически отсутствуют непрореагировавшие эпоксидные группы, первой стадией разложения является дегидратация. Эта реакция приводит к образованию ненасыщенных групп и сопровождается разрывом углерод-кислородных и азот-углеродных связей (при отверждении олигомера аминами).

Термоокислительная деструкция эпоксидных полимеров при 150–250 °С имеет автокаталитический характер. Промежуточными продуктами, ответственными за вырожденное разветвление при окислении эпоксидных полимеров, являются перекисные соединения [22].

Таким образом, анализ литературы показал, что из-за достаточно обширных областей применения эпоксидных смол и, несмотря на то, что снижению пожарной опасности эпоксидных полимеров посвящено огромное количество работ, необходима разработка методов направленного регулирования свойств эпоксидных композитов, так как она не полностью реализована, и поэтому актуальна.

2 Объект и методы исследования

Объектом исследования являлись полимеры на основе эпоксидной смолы ЭД-20, в качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин (ПЭПА), а в качестве наполнителя – многослойные углеродные нанотрубки, высокодисперсные порошки борной кислоты H_3BO_3 и гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$.

Образцы для исследований приготавливали следующим образом:

1. Подготовили навески порошков ортоборной кислоты, гидрокарбоната натрия и МУНТ;
2. Провели аппретирование поверхности наполнителя отвердителем;
3. Эпоксидную смолу нагревали до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$;
4. В навеску эпоксидной смолы добавляли наполнители и механически перемешивая, снимали с нагрева;
5. Вводили отвердитель ПЭПА;
6. Тщательно перемешивали и помещали в формочку.

Отверждение производилось при комнатной температуре в течение 24 часов. Размеры образцов для каждого из испытаний различны.

В работе для исследования свойств эпоксидной смолы, модифицированной наполнителями, применяли следующие методы анализа: электронную микроскопию, масс-спектроскопию, термический анализ, испытания на горючесть на установке ОТП (определение температуры воспламенения). Для определения физико-механических свойств полученных композитов использовали универсальную испытательную машину GOTECH AI-7000M. Также была проведена оценка погрешности измерений для термогравиметрического анализа.

На рисунке 3 представлена структурно-методологическая схема исследования.

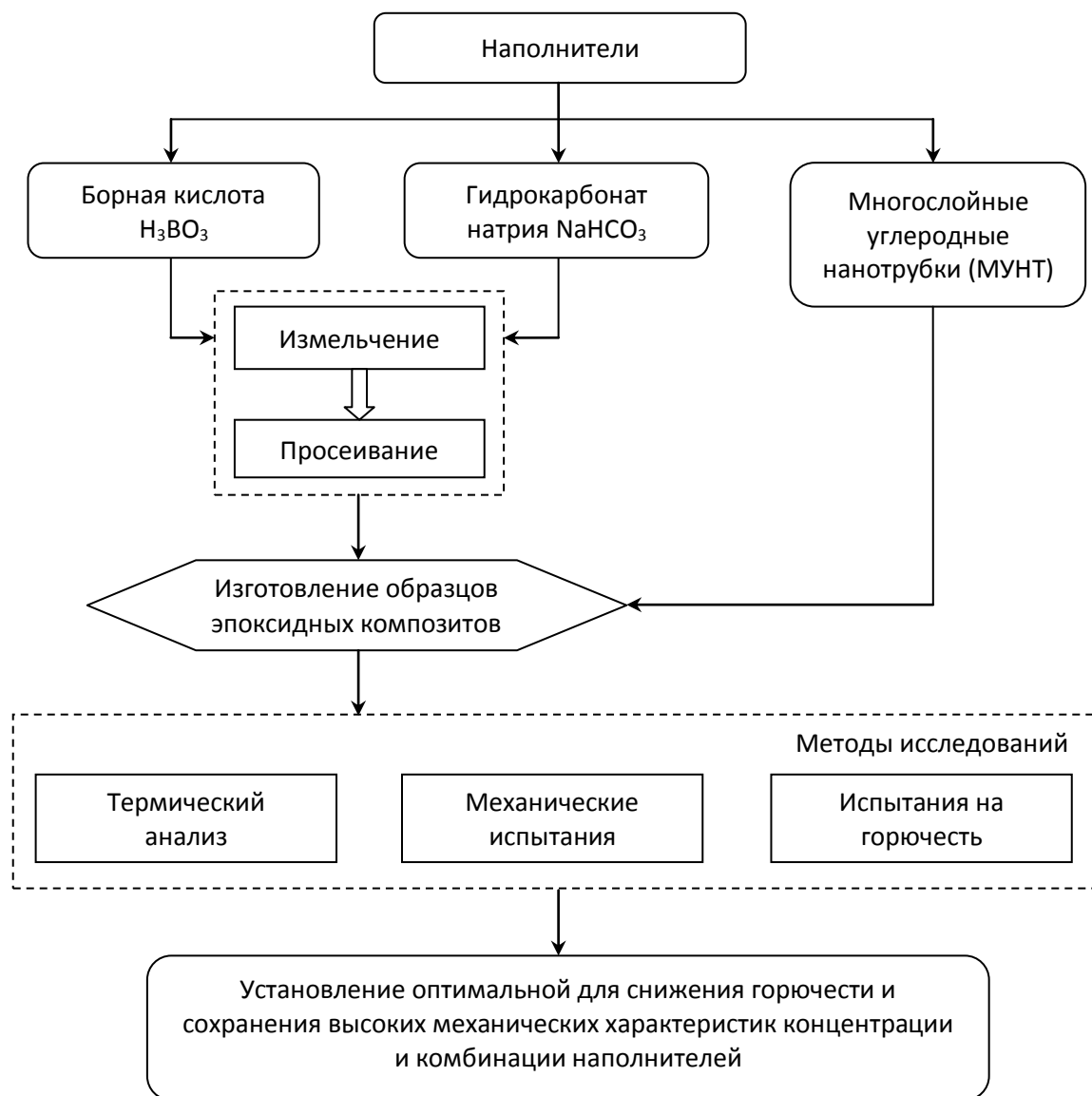


Рисунок 3 – Структурно-методологическая схема исследования

2.1 Электронная микроскопия

Для исследования дисперсного состава порошка ортоборной кислоты использовали настольный сканирующий электронный микроскоп TM3000 Hitachi (рис. 4). Микроскоп позволяет получить четкое объемное изображение с большим количеством деталей и увеличением до $\times 30\,000$. Режимы низкого или высокого вакуума и ускоряющее напряжение 5 кВ или 15 кВ позволяют подобрать условия для исследования практически любых образцов без предварительной пробоподготовки.



Рисунок 4 – Электронный микроскоп TM3000

2.2 Масс-спектропия

Масс-спектрометрия – метод изучения состава и химического строения анализируемого вещества путем определения массы и количества ионов, получающихся при ионизации, в особенности летучих продуктов пиролиза данного вещества [26].

Одной из важнейших характеристик атомов и молекул является их масса. Наиболее универсальным и точным методом измерения масс атомных и молекулярных частиц является масс-спектрометрия. В настоящее время созданы приборы, позволяющие производить измерения масс с точностью до 0,0001 % и регистрировать молекулы с массой до 10000 атомных единиц. Масс-спектрометрия широко используется для определения состава сложных

органических и биоорганических соединений, металлических сплавов, композиционных материалов, различных газовых сред [27].

Сущность масс-спектрометрического метода измерения состоит в следующем: в устройстве, которое называется ионным источником, исследуемое вещество подвергается энергетическому воздействию. При этом образуются свободные ионы, которые направляются в масс-анализатор – устройство, где происходит пространственное или временное разделение ионов по массам. После масс-анализатора ионы регистрируются. Обычно при измерениях параметры масс-анализатора изменяются таким образом, чтобы в регистрирующее устройство последовательно попадали ионы с разной массой. Такая запись, выполненная в цифровом или графическом виде, называется масс-спектром.

Масс-спектр представляет собой набор пиков. Положение пика в спектре определяет массу зарегистрированного иона, а его площадь – относительное количество ионов данного типа. Важной характеристикой любого масс-спектрометра является его разрешающая способность, которая определяется величиной $m/\delta m$, т. е. возможностью отделить ионы с массой m от иона с массой $m + \delta m$ [27].

Анализ газов образующихся при термическом разложении эпоксидной композитов наполненных борной кислотой и гидрокарбонатом натрия проводились на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aëolos (рис. 5). Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aëolos – это новейший компактный масс-спектрометр с нагревом капиллярной системы входного отверстия, позволяющий проводить измерения с высокой чувствительностью и избирательностью.



Рисунок 5 – Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 Aëolos

Технические характеристики QMS 403C Aëolos:

- Предел детектирования 1 ppm;
- Диапазон измерений атомных масс от 1 до 300 а.е.м.;
- Ионный источник: электронный удар, энергия 100 эВ;
- Y_2O_3 -катоды с иридиевым покрытием;
- Датчики: Фарадея и SEV (канальный электронный умножитель);
- Вакуумная система: турбомолекулярный и диафрагменный насосы;
- Кварцевый капилляр диаметром 75 мкм в металлической трубке;
- Регулятор нагрева, капилляр, система напуска газа и МС работают до 300°C;
- Система удаления газа из печи анализатора;
- Ионный источник высокой чувствительности;
- Совмещение с ДСК, ТГ, СТА через специальные адаптеры;
- Температура линии подачи газа до 300°C.

Рассмотрим принцип работы квадрупольного масс-спектрометра. Когда средний свободный пробег молекул газа в вакуумной системе достигает порядка нескольких сантиметров или больше, электроны с подходящей энергией начнут создавать, главным образом, положительные ионы со

скоростью, зависящей от давления газа, температуры и типа отдельных молекул. Нагретый катод является источником электронов с энергией, равной 70 эВ, и током в несколько миллиампер. Созданный поток ионов при помощи электростатической фокусировки направляется к масс-фильтру.

После того, как электроны проходят через сетку источника, они продолжают свое движение к секции датчика Байарда-Альперта, где они создают еще больше ионов. Эти ионы ударяются о проволоку датчика и вырабатывают там электрический ток, пропорциональный полному давлению газа.

Ионы, проходящие через масс-фильтр, фокусируются в направлении цилиндра Фарадея, ток измеряется при помощи чувствительного амперметра. Результирующий сигнал пропорционален парциальному давлению определенных типов ионов, прошедших через масс-фильтр.

2.3 Термический анализ

Термический анализ основан на изучении тепловых эффектов, происходящих в результате физико-химических превращений веществ при изменении их температуры и сопровождающихся выделением или поглощением тепла [28, 29]. Принципиальной основой термического анализа является изучение свойств веществ и процессов, происходящих в них при нагревании (или охлаждении) по определенной программе. В зависимости от того, какое из свойств веществ или какие процессы исследуются при этом, различают несколько вариантов этого анализа. Среди них наиболее важными являются:

- дифференциально-термический анализ (ДТА);
- термогравиметрический анализ (ТГА);
- газоволнометрический анализ;
- дилатометрический анализ;
- дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК);
- термолюминесцентный анализ.

В данной работе проводили исследования по трем видам термического анализа: ТГА ДТА, и ДСК.

Термогравиметрический анализ заключается в непосредственном определении потери массы в процентах при непрерывном нагревании исследуемого вещества с постоянной скоростью. Данные термического анализа позволяют судить о термостабильности и составе исследуемого образца, в частности, о содержании воды на различных стадиях процесса нагрева. Данные о потере массы при разных температурах наносятся на график в прямоугольных координатах: температура (ось абсцисс) – потеря массы (ось ординат).

Дифференциально-термический анализ основан на изменении фундаментальных особенностей веществ, связанных с их химическим составом и кристаллической структурой. Повышение и понижение температурных условий существования приводят к преобразованию их химического состава.

При дифференциально-термическом анализе (ДТА) измеряется разность температур ΔT исследуемого образца и инертного эталона. В качестве эталона используют вещество, не претерпевающее термических превращений в данном температурном интервале. Термограмма записывается в координатах $\Delta T - \tau$ (дифференциальная схема эксперимента). Пики, расположенные над основной (базовой) линией, обычно соответствуют экзотермическим процессам (кристаллизация, окисление), а пики под основной (базовой) линией – эндотермическим (плавление, деструкция), для стеклования характерен перегиб на кривой ДТА.

Термический анализ проводился на ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600 Научно-аналитического центра НИ ТПУ при скорости нагрева в воздухе до 1000 °С около 10 °С/мин (рис. 6).



Рисунок – 6 ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q600

2.4 Испытания на статический изгиб

Сущность метода заключается в том, что образец для испытаний, свободно лежащий на двух опорах, кратковременно нагружают в середине между опорами. При этом определяют следующие показатели:

- изгибающее напряжение и значение прогиба в момент разрушения, разрушающихся при заданной величине прогиба или до достижения этой величины;
- изгибающее напряжение при заданном значении прогиба для пластмасс, не разрушающихся при заданной величине прогиба или до достижения этой величины;
- изгибающее напряжение при максимальной нагрузке для пластмасс, у которых при заданной величине прогиба или до достижения этой величины нагрузка проходит через максимум;
- изгибающее напряжение при разрушении или при максимальной нагрузке, когда прогиб превышает заданное значение прогиба, если это предусмотрено в нормативно-технической документации на пластмассу.

Для измерения механических характеристик образцов использовалась универсальная измерительная машина А1-7000М (рис. 7) Универсальная испытательная двухколонная машина с возможностью исследования широкого

комплекса физико-механических характеристик (модуль упругости, напряжения и удлинения при разрыве, сжатии и изгибе образцов) с квазистатическим нагружением. Машина напольная, с номинальным усилием 2 тонны (20 кН). Высокоточный датчик силы на 2000 кг (20 кН) со стабильными характеристиками, температурной компенсацией в диапазоне: $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \div +40\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые сохраняют свои свойства при превышении максимально допустимой нагрузки 150 % и предельной перегрузки 250 %. Использование серводвигателей позволяет обеспечить высокую мощность и прецизионную точность, при малом весе конструкции. Машина управляется с ПК, оснащена высокоточными американскими датчиками силы.



Рисунок 7 – Универсальная измерительная машина AI-7000M

2.5 Определение температуры воспламенения

Для определения температуры воспламенения и самовоспламенения использовалась установка ОТП (рис. 8). Установка предназначена для определения температуры воспламенения и самовоспламенения твердых веществ и материалов.

Установка ОТП состоит из вертикальной электропечи с двумя коаксиально расположенными цилиндрами, выполненными из кварцевого

стекла. Цилиндр с внутренним диаметром 80 мм и высотой 240 мм является рабочей камерой. Второй цилиндр имеет внутренний диаметр 110 мм. На цилиндры навиты спиральные электронагреватели общей мощностью не менее 2 кВт, что позволяет создавать температуру рабочей зоны 600 °С за время не более 40 мин. Для наблюдения за образцом установлено зеркало. В качестве источника зажигания используют газовую горелку внутренним диаметром 4 мм. Для размещения образца исследуемого вещества (материала), применяют контейнер диаметром (45 ± 1) мм, выполненный из стальной сетки толщиной не более 0,5 мм. Контейнер устанавливают в кольцо держателя.



Рисунок 8 – Установка ОТП

Принцип работы установки основан на задании температурного режима в реакционной камере и воздействии пламени горелки, контроле температурных показателей после внесения в реакционную камеру исследуемого материала.

2.6 Оценка погрешности измерений

Для исследования и обработки результатов термического анализа в научно-исследовательской работе была использована программа MS Excel.

Была исследована зависимость потери массы образцов при увеличении температуры в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха в диапазоне температур 20–1000 °С с помощью аппроксимации. Аппроксимация – это метод, состоящий в замене исходного объекта более простым объектом, но близким в определенном смысле.

При аппроксимировании начальной функции более простыми данными зачастую значительно упрощается решение задачи по оптимизации. С помощью программы Microsoft Excel, можно анализировать большие массивы данных: применяется более четырехсот статистических, финансовых, математических и других специализированных функций; программа позволяет соединять различные табличные данные посредством и между собой, создавать различные структуры, выбирать случайно выбранные форматы предоставления данных.

При выборе аппроксимирующей функции необходимо исходить из конкретной задачи эксперимента. Обычно, чем более легкое уравнение используется для аппроксимации, тем более приближенное значение мы получим при описании зависимости. При описании зависимостей определенных значений можно добиться гораздо увеличенной точности, используя какое-либо более сложное, параметрическое уравнение. Однако нет никакого смысла стремиться к максимальной точностью передать появившиеся отклонения величин в конкретных рядах данных эксперимента. Гораздо важнее найти общую закономерность, которая в данном случае наиболее правильно и с позволяющей точностью выражается именно двухпараметрическим уравнением степенной функции. В Microsoft Excel можно построить график и добавить линию тренда, – это и послужит примером аппроксимирующей формулы [30].

При добавлении линии тренда на диаграмму Microsoft Office Excel можно выбрать любой из следующих шести различных типов тренда или

регрессии: прямые, логарифмические, полиномиальные, степенные и экспоненциальные линии тренда, а также линии тренда с линейной фильтрацией. Тип линии тренда, который следует выбирать, определяется типом имеющихся данных. Линия тренда является более точной, когда ее величина достоверности аппроксимации близка к единице. При аппроксимации данных с помощью линии тренда значение величины достоверности аппроксимации рассчитывается приложением MS Excel автоматически. При необходимости полученный результат можно вывести на график.

При подборе линии тренда Excel автоматически рассчитывает значение величины R_2 , которая характеризует достоверность аппроксимации: чем ближе значение R_2 к единице, тем надежнее линия тренда аппроксимирует исследуемый процесс.

Для зависимости был выбран полиномиальный тип тренда, на графике выведено уравнение описывающее процесс термического разложения образца и коэффициент корреляции. На рисунке 9 изображена линия тренда с описывающим уравнением и коэффициентом корреляции.

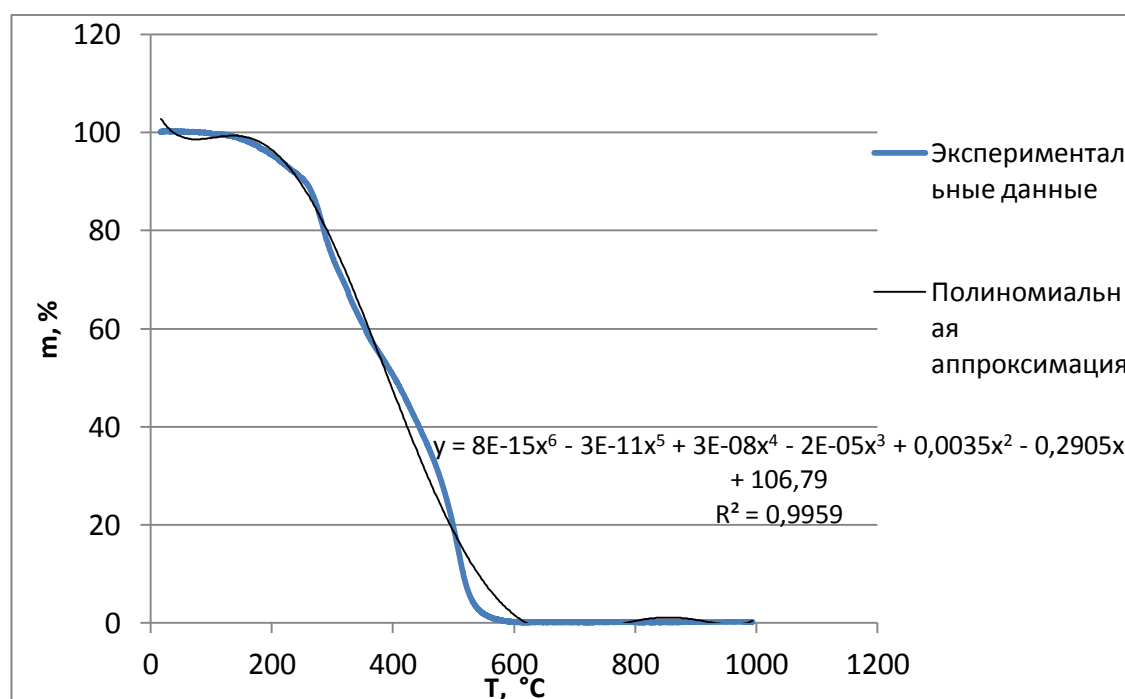


Рисунок 9 – Полиномиальная аппроксимация зависимости изменения массы образца от температуры

Процесс термоокислительной деструкции наиболее точно описала полиномиальная аппроксимация шестой степени, выраженная уравнением $y = 8E - 15x^6 - 3E - 11x^5 + 3E - 08x^4 - 2E - 05x^3 + 0,0035x^2 - 0,2905x + 106,79$ с достоверностью аппроксимации R^2 равной 0,9959.

Используя данные своей научно-исследовательской работы – температуру 50%-ой потери массы, оценили случайную погрешность 5 образцов. Для расчета основных параметров выборки в пакете «Анализ данных» программы MS Excel использовался модуль «Описательная статистика». Были рассчитаны параметры выборки (среднее, стандартная ошибка, стандартное отклонение, уровень надежности и другие), в таблице 3 представлены результаты расчета.

Таблица 3 – Параметры выборки для $T_{50\%масс}$

Среднее	392,58
Стандартная ошибка	2,898627261
Медиана	390,49
Мода	#Н/Д
Стандартное отклонение	6,481527598
Дисперсия выборки	42,0102
Эксцесс	0,520977537
Асимметричность	0,965922017
Интервал	16,68
Минимум	385,83
Максимум	402,51
Сумма	1962,9
Счет	5
Уровень надежности(95,0%)	8,047879471

Смысл рассчитанных параметров указан в таблице 4.

Таблица 4 – Основные параметры выборки, рассчитанные в Excel

Параметр Excel	Описание	Расчетная формула
Среднее	Выборочное среднее	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x}{n}$
Стандартная ошибка	Выборочное стандартное отклонение (среднеквадратичное отклонение) среднего значения	$S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$

Продолжение таблицы 4

Стандартное отклонение	Выборочное стандартное отклонение (среднеквадратичное отклонение) отдельного измерения	$S(x) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
Уровня надежности	Доверительный интервал	$\varepsilon(\bar{x}) = t_p(f)s(\bar{x})$

Окончательный результат для оцениваемых результатов был записан в виде среднего значения и его доверительного интервала $C = \bar{C} + \varepsilon(\bar{C})$ соблюдая правила округления и значимость цифр. Доверительный интервал используется при интервальной оценке статистических параметров, покрывает оцениваемый параметр с заданной надежностью (95,0%).

Окончательный результат расчета основных характеристик выборок для данных термического анализа был записан в виде среднего и его доверительного интервала, соблюдая правила округления: $T_{50\%_{\text{масс}}} = 393 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 8 \text{ } ^\circ\text{C}$. Таким образом, для данных термического анализа, был принят доверительный интервал 8 °С. Ошибка для температуры 50% потери массы составила 2%.

3 Результаты проведенного исследования

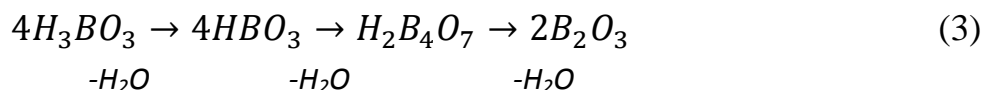
3.1 Характеристика наполнителей

3.1.1 Ортоборная кислота

В данной выпускной квалификационной работе в качестве наполнителя был использован порошок борной кислоты производителя ООО «Самарская фармацевтическая фабрика» упаковкой 10 грамм.

Ортоборная кислота является одним из известных замедлителей горения. Это слабая кислота, представляет собой бесцветное кристаллическое вещество в виде чешуек, не имеет запаха. Структура борной кислоты представлена в виде слоистой триклинной решетки, в которой молекулы кислоты соединены водородными связями в плоские слои, а слои соединены между собой межмолекулярными связями.

Борная кислота проявляет огнезащитные свойства следующим образом: в результате горения полимера образуется минимальное количество горючих компонентов, а в основном выделяется только углерод. Отщепление и испарение воды при нагреве полимерного материала, содержащего борную кислоту, предотвращает попадание кислорода в место горения, в связи с чем горение замедляется. Температура плавления борной кислоты (170,9 °С) ниже температуры разложения на 14 °С. Этим также объясняется резкое снижение теплоты сгорания полимерных материалов, содержащих борную кислоту как замедлителя горения. Борная кислота разрушается с выделением воды в несколько стадий. При нагревании ортоборная кислота при 107,5 °С переходит в метаборную, затем в тетраборную кислоту и в борный ангидрид при 160 °С:



При горении на поверхности материала возможно образование оксидной пленки B_2O_3 , которая содействует коксообразованию.

С помощью рентгенофазового анализа была получена дифракционная картина ортоборной кислоты (рис. 10).

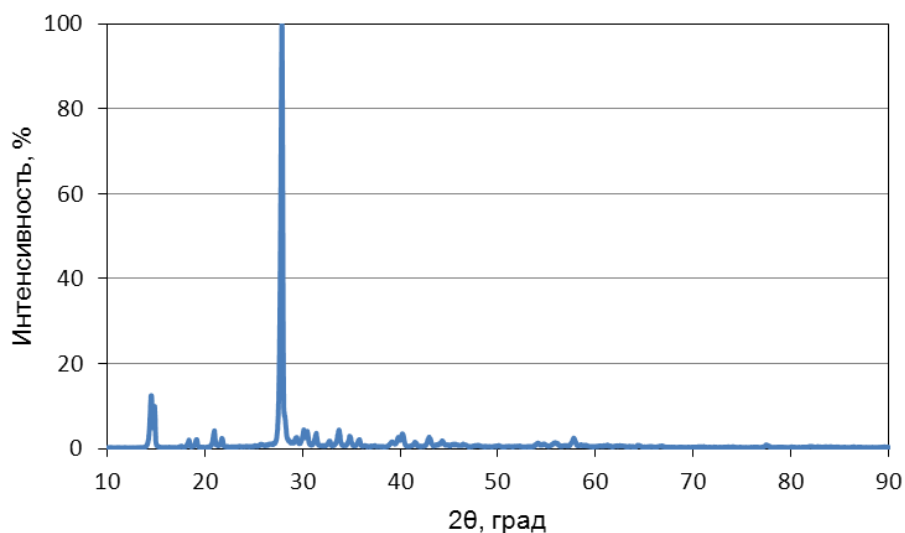


Рисунок 10 – Рентгенограмма ортоборной кислоты

На рисунке 11 представлена микрофотография порошка борной кислоты, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Частицы порошка являются чешуйчатыми кристаллами, состоящими из плоских слоев размером ~ 100 нм.

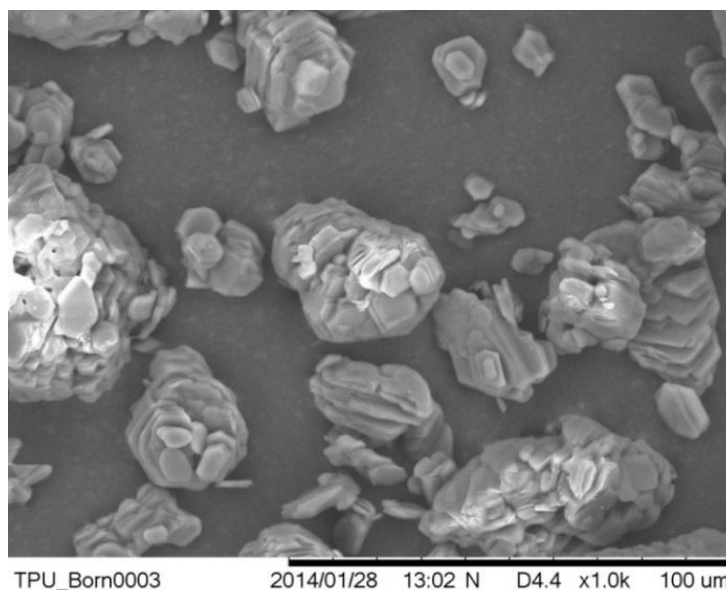


Рисунок 11 – Микрофотография порошка борной кислоты

По результатам электронной микроскопии был выполнен анализ дисперсного состава используемых порошков. На диаграмме (рис. 12) показано распределение размеров частиц по численной доле. Согласно полученным данным порошок борной кислоты является полидисперсным, причем более 40 % частиц имеют размер меньше 20 мкм.

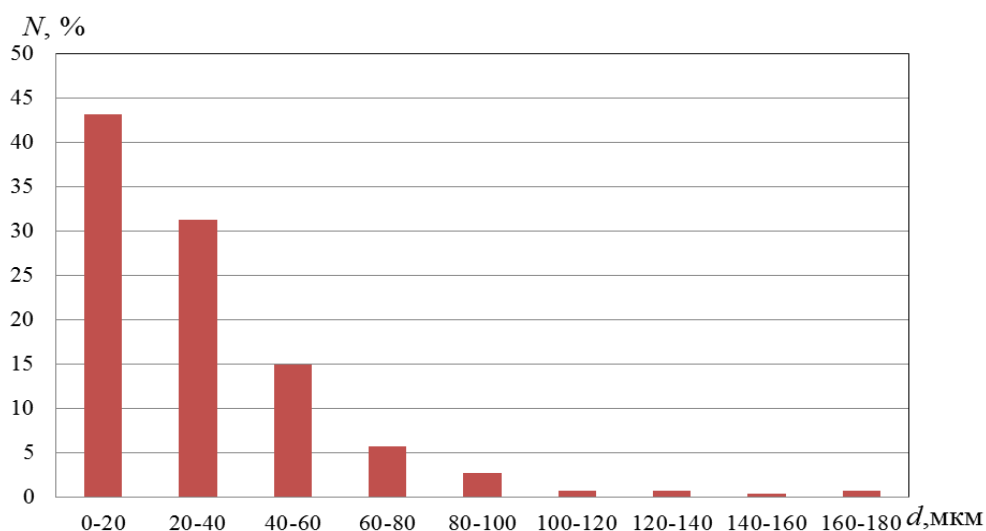


Рисунок 12 – Гистограмма распределения частиц порошка ортоборной кислоты по размерам

3.1.2 Многослойные углеродные нанотрубки

В качестве наполнителя в образцы были введены многослойные углеродные нанотрубки. Нанопорошок МУНТ был получен на кафедре технологических процессов и аппаратов Новосибирского государственного технического университета.

Идеальная углеродная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Многослойные нанотрубки отличаются от одностенных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) – это углеродные квазиодномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренним каналом (рис.13).

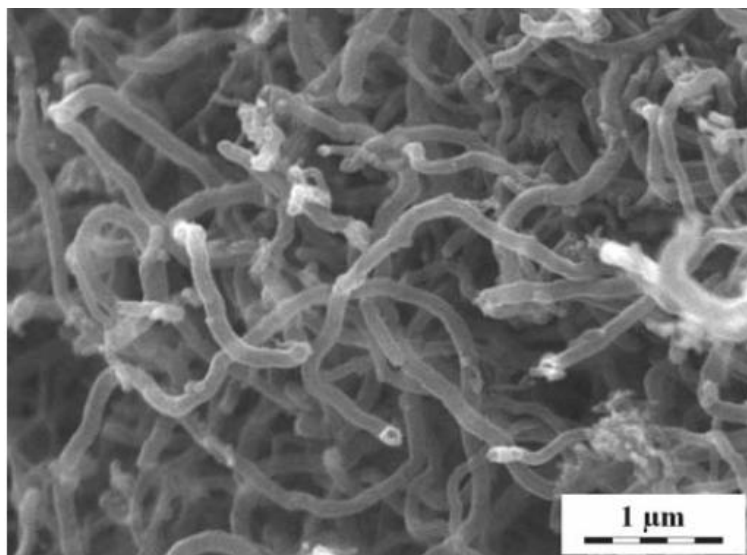


Рисунок 13 – Многослойные углеродные нанотрубки

Применение наполнителя МУНТ связано со значительным улучшением физико-механических свойств. За счет модифицирования нанотрубками модуль Юнга волокна увеличился на 20 % по сравнению с исходным материалом. Введение углеродных многослойных нанотрубок в полимеры позволяет улучшить их прочностные свойства. С введением углеродных многослойных нанотрубок существенно меняются трибологические свойства материалов и frictionных изделий из них. Возник интерес использования МУНТ в качестве наполнителя в малых добавках (до 1 %) для оценки его влияния на горючесть полимера.

Модифицирование материалов углеродными многослойными нанотрубками открывает новые области их применения. Например, материалы, включающие ориентированные углеродные нанотрубки, можно использовать в качестве торцевых и радиальных уплотнительных узлов, функционирующих в экстремальных условиях (сухое трение, высокие скорости (порядка 1,8 м/с) и температуры) [31].

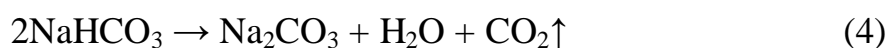
В настоящее время потребность в промышленном производстве многослойных углеродных нанотрубок ограничивается спросом и практическим отсутствием развитого рынка их потребления в России. Между тем, возможности их потенциального применения расширяются – от

электроники и космической промышленности до медицины и строительной промышленности.

3.1.3 Гидрокарбонат натрия

Бикарбонат натрия (NaHCO_3) представляет собой белый порошок, широко известный как пищевая сода. В научно-исследовательской работе был использован порошок бикарбоната натрия производителя ОАО «Сода».

Реакция разложения гидрокарбоната натрия при повышении температуры является эндотермической, поскольку проходит с поглощением тепла. При температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ гидрокарбонат натрия распадается на карбонат натрия, углекислый газ и воду (процесс разложения наиболее эффективен при $200\text{ }^\circ\text{C}$):



При дальнейшем нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ полученный карбонат натрия распадается на углекислый газ и оксид натрия:



Гидрокарбонат натрия используют в качестве огнетушащего состава в огнетушителях.

Использование данного вещества в качестве наполнителя было обосновано способностью NaHCO_3 вытеснить кислород от очага горения выделяемым углекислым газом и водой, а, следовательно, замедлить процесс горения.

Влияние порошка бикарбоната натрия в качестве наполнителя на поведение эпоксидных композитов при нагреве было решено исследовать как индивидуально, так и в комбинации с наполнителем МУНТ.

3.2 Результаты термического анализа

3.2.1 Термическая стабильность эпоксидных композитов модифицированных порошками борной кислоты

Термическая стабильность полученных модифицированных образцов эпоксидных композитов, а также индивидуальных веществ была исследована методом термического анализа в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин от 20 до 900 °С в атмосфере воздуха.

По полученным результатам термического анализа был построен график зависимости остаточной массы образцов от концентрации наполнителя (0, 5, 10 и 15 масс. %) и температуры (рис. 14).

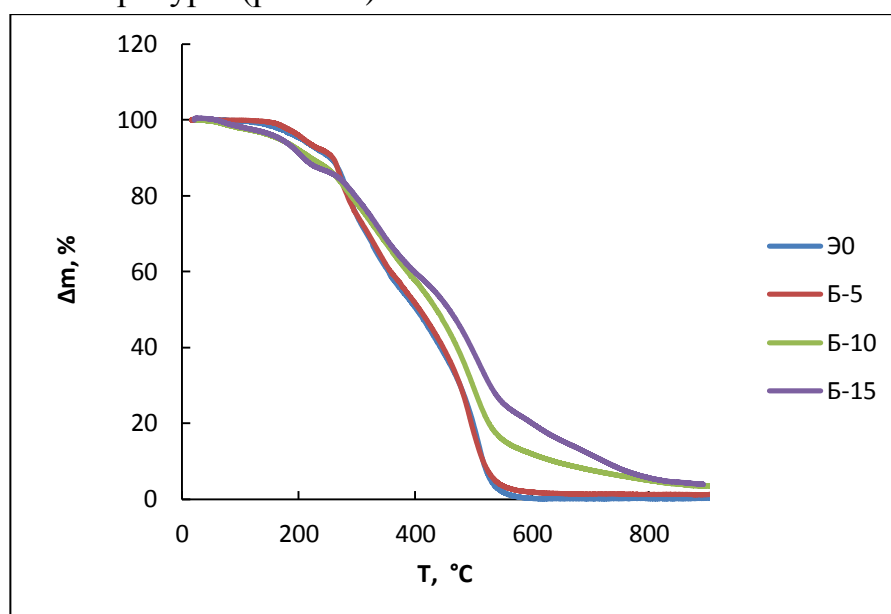


Рисунок 14 – Зависимость остаточной массы образца от концентрации наполнителя и температуры

По данным термического анализа определили остаточную массу образцов (в мг) при температурах 100, 200, 300, 400, 500 и 600 °С. Результаты представлены в табл. 5. Увеличение содержания наполнителя в эпоксидной смоле привело к росту остаточной массы образцов.

Увеличение выхода остатка по окончании термоокислительной деструкции говорит о снижении количества летучих продуктов.

Таблица 5 – Остаточная масса образцов при фиксированных температурах

Температура, °С	100	200	300	400	500	600
Э0	99,53	95,27	74,49	50,39	19,28	0,18
Б5	99,97	95,97	74,91	51,63	17,64	1,85
Б10	97,85	92,15	78,02	57,64	29,49	11,91
Б15	98,26	91,35	79,52	59,85	38,82	20,10

Из таблицы 5 видно, как уменьшается остаточная масса образцов. Можно заметить, что с увеличением концентрации наполнителя остаточная масса растет. Особенно это хорошо заметно при температуре 600 °С. На рисунке 15 представлена зависимость остаточной массы образцов при температуре окончания основной стадии термоокислительной деструкции 600 °С в зависимости от концентраций наполнителя (0, 5, 10, 15 масс. %).

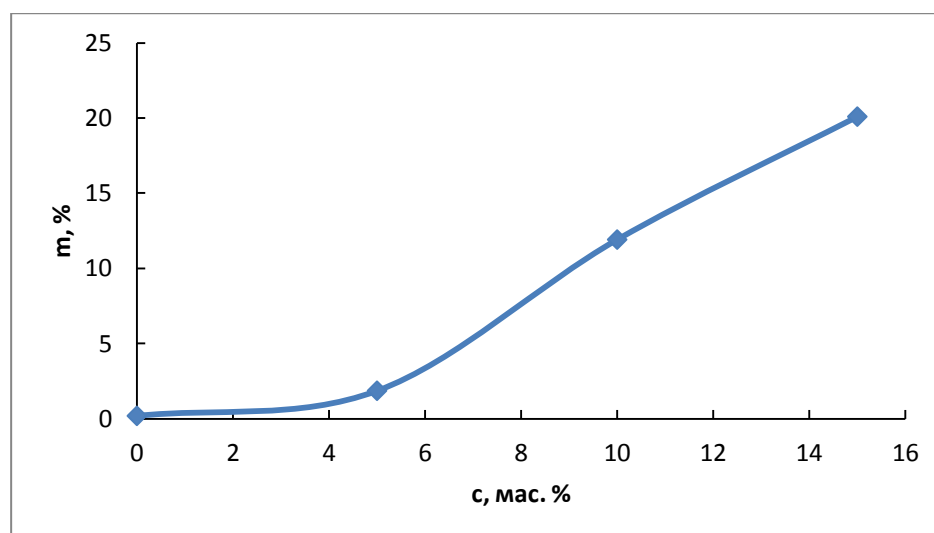


Рисунок 15 – Остаточная масса образцов при 600 °С в зависимости от концентраций наполнителя

При концентрации наполнителя 15 масс. % остаточная масса образца составляет 20,1 масс. %, что на 19,92 % больше, чем для ненаполненного образца эпоксидной смолы.

По данным термического анализа определили температуры, соответствующие потере массы 50 % для различных концентраций наполнителя. Эти результаты представлены на рисунке 16.

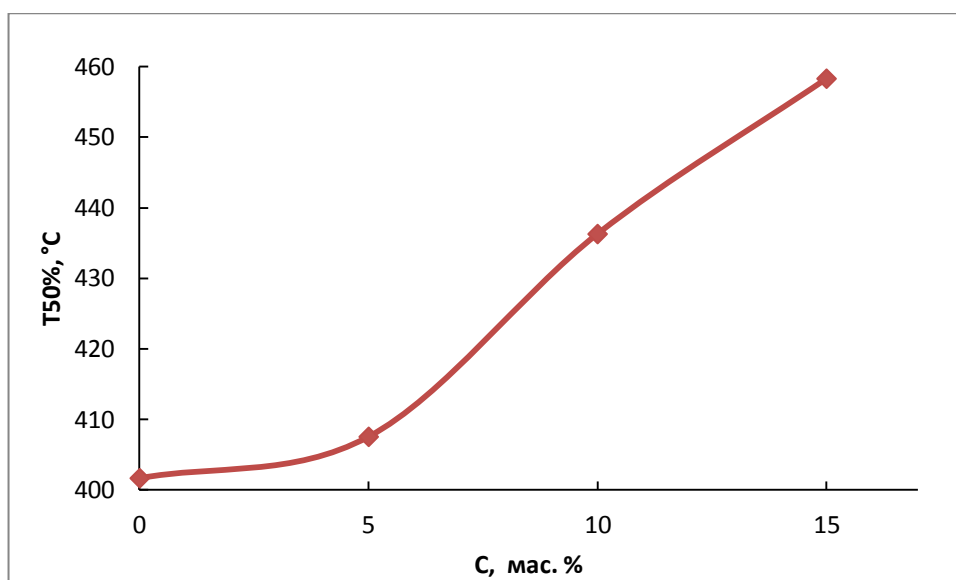


Рисунок 16 – Зависимость температуры от концентрации наполнителя при потере массы 50 %

Из построенного графика (рис. 16) видно, что температура, при которой образец теряет 50 % массы при нагревании, увеличивается с ростом концентрации наполнителя. Для образца с содержанием наполнителя 15 масс. % это значение на 56,6 °C выше, чем для исходной эпоксидной смолы. Это свидетельствует о положительном влиянии наполнителя на течение процесса термоокислительной деструкции и эффективности данной добавки для снижения горючести полимерных материалов.

3.2.2 Термическая стабильность эпоксидных композитов модифицированных гидрокарбонатом натрия

На рисунке 17 приведены графики зависимости остаточной массы образцов от концентрации наполнителя бикарбоната натрия (0, 1, 5 и 10 %) и температуры. Так же был исследован образец с совместным использованием в качестве наполнителя 5 % NaHCO_3 и 10 % борной кислоты.

Судя по графикам, можно сделать вывод, что введение наполнителя бикарбоната натрия приводит к снижению температуры начала окисления полимерных образцов. При нагревании образцов выше ~270 °C наблюдается резкое снижение массы образцов с 5 % и 10 % NaHCO_3 . В то же время при температуре выше ~410 °C скорость изменения массы для этих образцов

замедляется по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером и образцом с 1 % NaHCO_3 . На зависимости скорости изменения массы от температуры наблюдается пять максимумов. Свойство бикарбоната натрия при нагреве выделять углекислый газ и воду приводит к тому, что максимальная температура, соответствующая третьему максимуму, повышается с 413 °С для ненаполненного образца до 433 °С для образца с 10 % NaHCO_3 , что приводит к замедлению процесса термоокислительной деструкции на этой стадии.

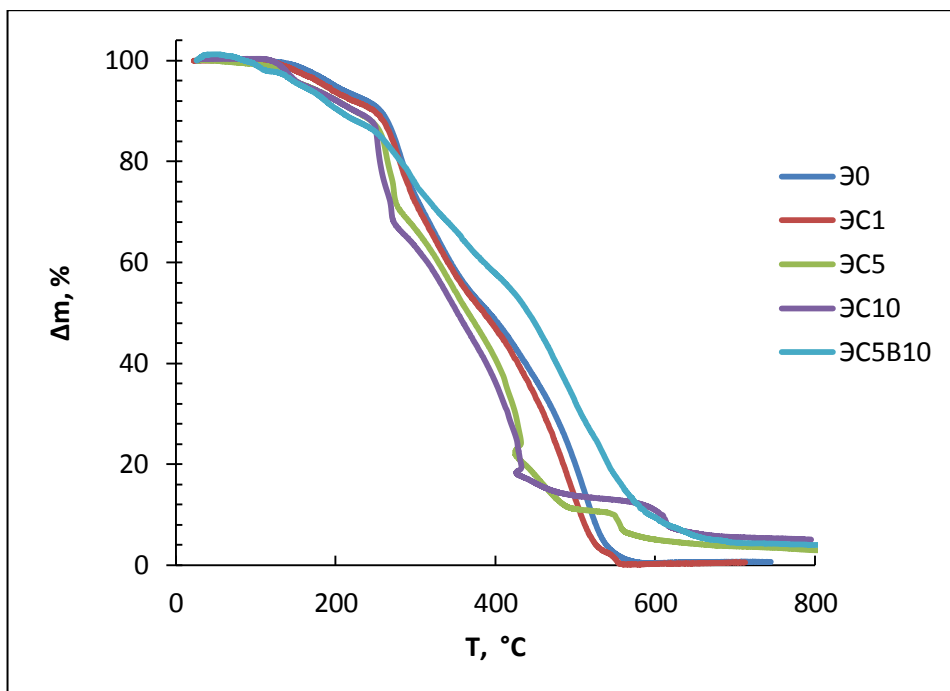


Рисунок 17 – Зависимости остаточной массы образцов от температуры и наполнителя: Э0 – эпоксидная смола, ЭС1 – эп. смола с NaHCO_3 (1%), ЭС5 – эп. смола с NaHCO_3 (5%), ЭС10 – эп. смола с NaHCO_3 (10%), ЭС5В10 – эп. смола с NaHCO_3 (5%) и H_3BO_3 (10%)

Термоокислительная деструкция образца с комбинацией наполнителей 5% NaHCO_3 и 10% H_3BO_3 проходит медленнее и более равномерно. Температура, при которой образец теряет 50 % массы при нагревании самая высокая и составляет 441,5 °С, что на 49 °С выше, чем для ненаполненного образца и на 89 °С выше, чем у образца с 10 % NaHCO_3 (рис. 18).

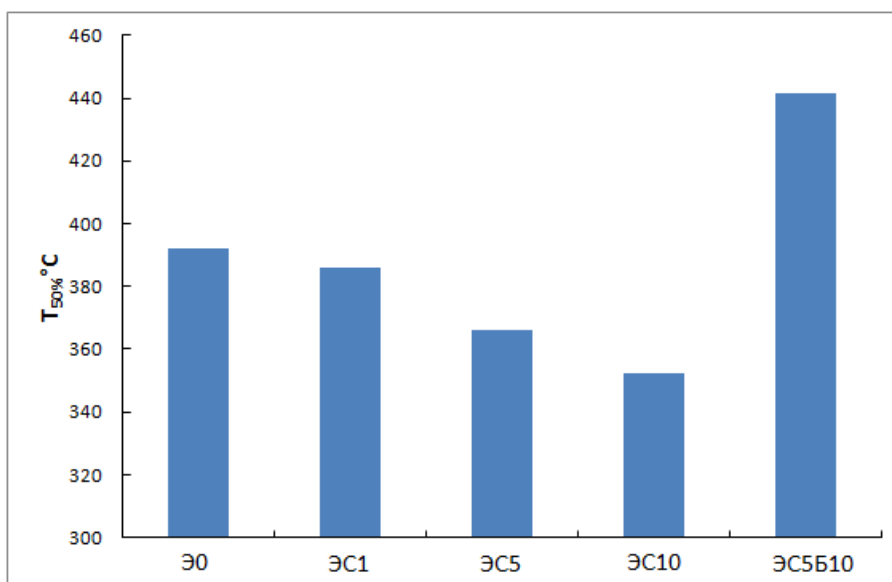


Рисунок 18 – Зависимость температуры при 50% потере массы образцов: Э0 – эпоксидная смола, ЭС1 – эп. смола с NaHCO_3 (1%), ЭС5 – эп. смола с NaHCO_3 (5%), ЭС10 – эп. смола с NaHCO_3 (10%), ЭС5Б10 – эп. смола с NaHCO_3 (5%) и H_3BO_3 (10%)

На рисунке 19 представлена остаточная масса образцов при температуре окончания основной стадии термоокислительной деструкции. При концентрации наполнителя бикарбоната натрия 10 масс. %, остаточная масса образца составляет 10,86 масс. %, для образца ЭСБ10 – 9,44 %, что на 10,48 и на 9,06 масс. % больше, чем для ненаполненного образца эпоксидной смолы Э0, соответственно.

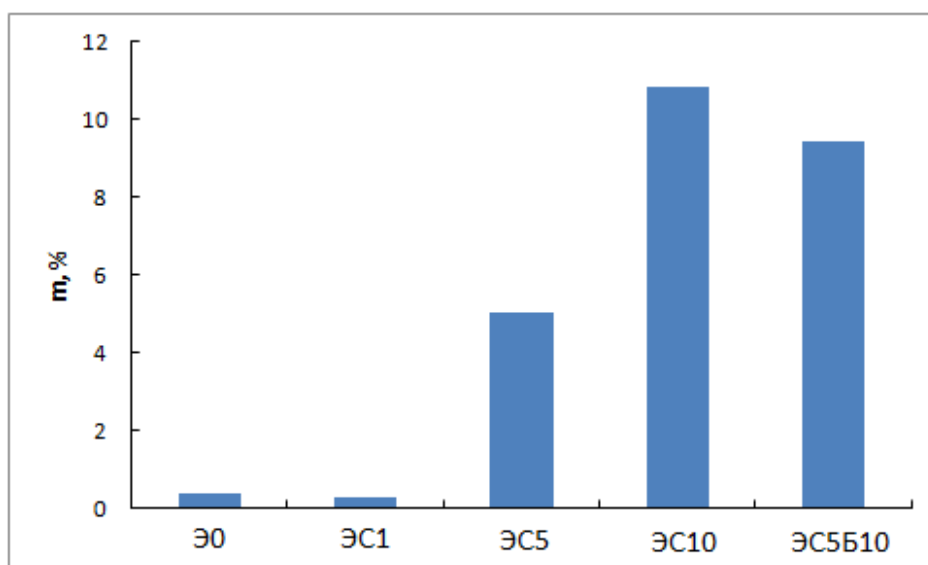


Рисунок 19 – Остаточная масса образцов при 600 °C в зависимости от наполнителя

Таким образом, выявлено, что наполнитель NaHCO_3 оказывает неоднозначное действие на процесс термоокислительной деструкции эпоксидных композитов: ускоряет этот процесс на начальной стадии деструкции, но оказывает положительное влияние на конечной стадии. Бикарбонат натрия не целесообразно применять в качестве единственного наполнителя, способного понизить горючесть эпоксидных полимеров. Положительное влияние на термическую стабильность может оказать совместное использование бикарбоната натрия с другими замедлителями горения.

3.3 Результаты масс-спектрометрического анализа для образцов, наполненных порошком гидрокарбоната натрия

Согласно термическому анализу, проведенному в пункте 3.2.2, было выявлено, что использование наполнителя гидрокарбоната натрия до 10 масс. % неоднозначно влияет на термическую стабильность, поэтому в данном разделе было решено исследовать интенсивность выделяющихся газообразных продуктов на разных стадиях термоокислительной деструкции эпоксидных композитов. Для этого были построены температурные зависимости величин ионных токов от температуры для образцов чистой эпоксидной смолы Э0 (рис. 20), эпоксидного композита наполненного 10 % гидрокарбоната натрия ЭС10 (рис. 21) и эпоксидного композита с наполнителями NaHCO_3 5% и H_3BO_3 10 % (рис. 22).

Для масс-спектрометрического анализа были исследованы температурные зависимости выхода молекулярных ионов газообразных продуктов деструкции с массовыми числами $m/z = 16, 17, 28; 30, 44, 50, 78, 90$ основных выделяющихся газообразных продуктов, таких как: метан CH_4 , группа OH , вода H_2O , окись углерода CO , формальдегид CH_2O , двуокись углерода CO_2 , хлорметан CH_3Cl , бензол C_6H_6 , соответственно.

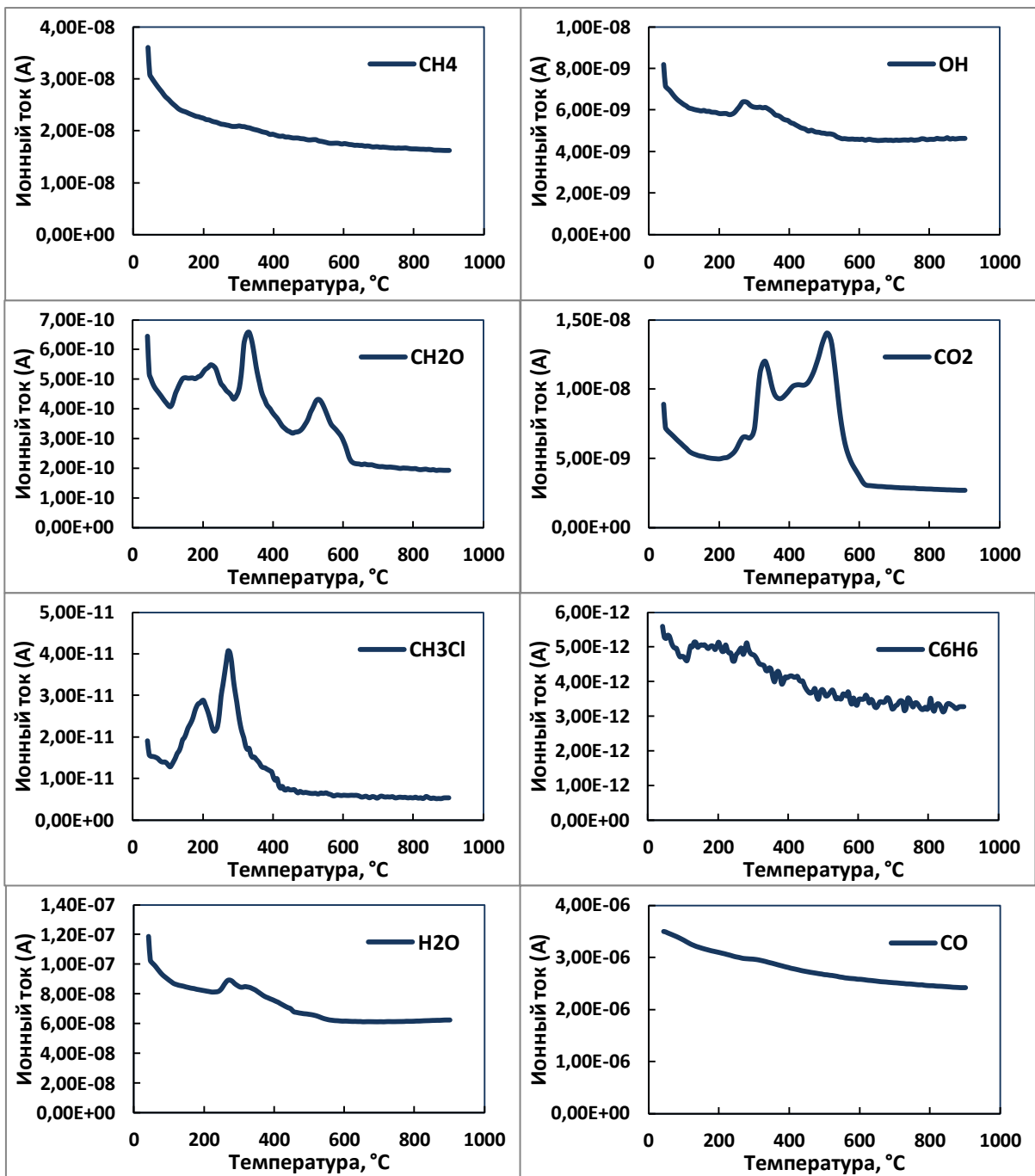


Рисунок 20 – Зависимость ионных токов от температуры для ненаполненного эпоксидного композита Э0

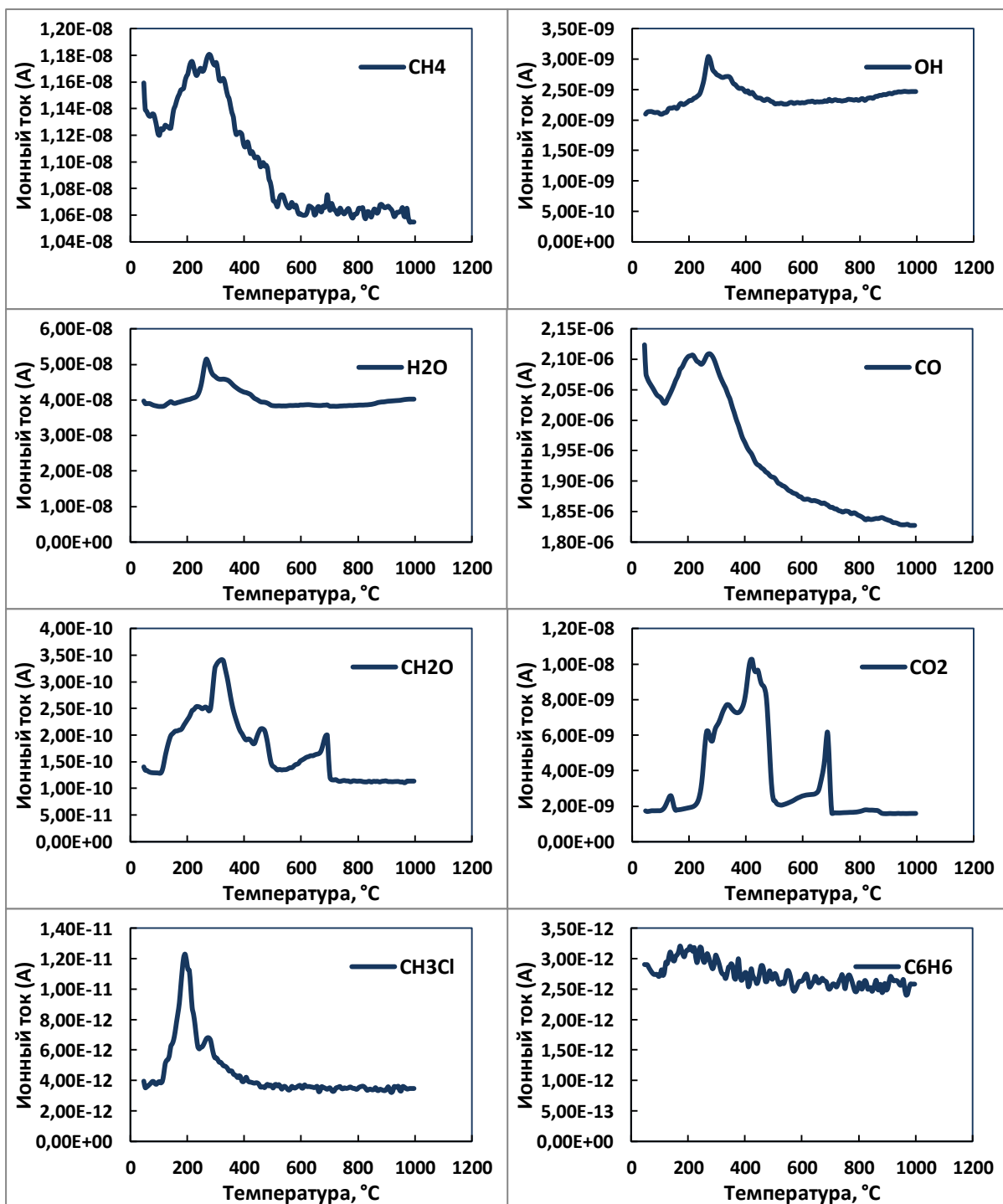


Рисунок 21 – Зависимость ионных токов от температуры для эпоксидного композита с наполнителем NaHCO_3 10%

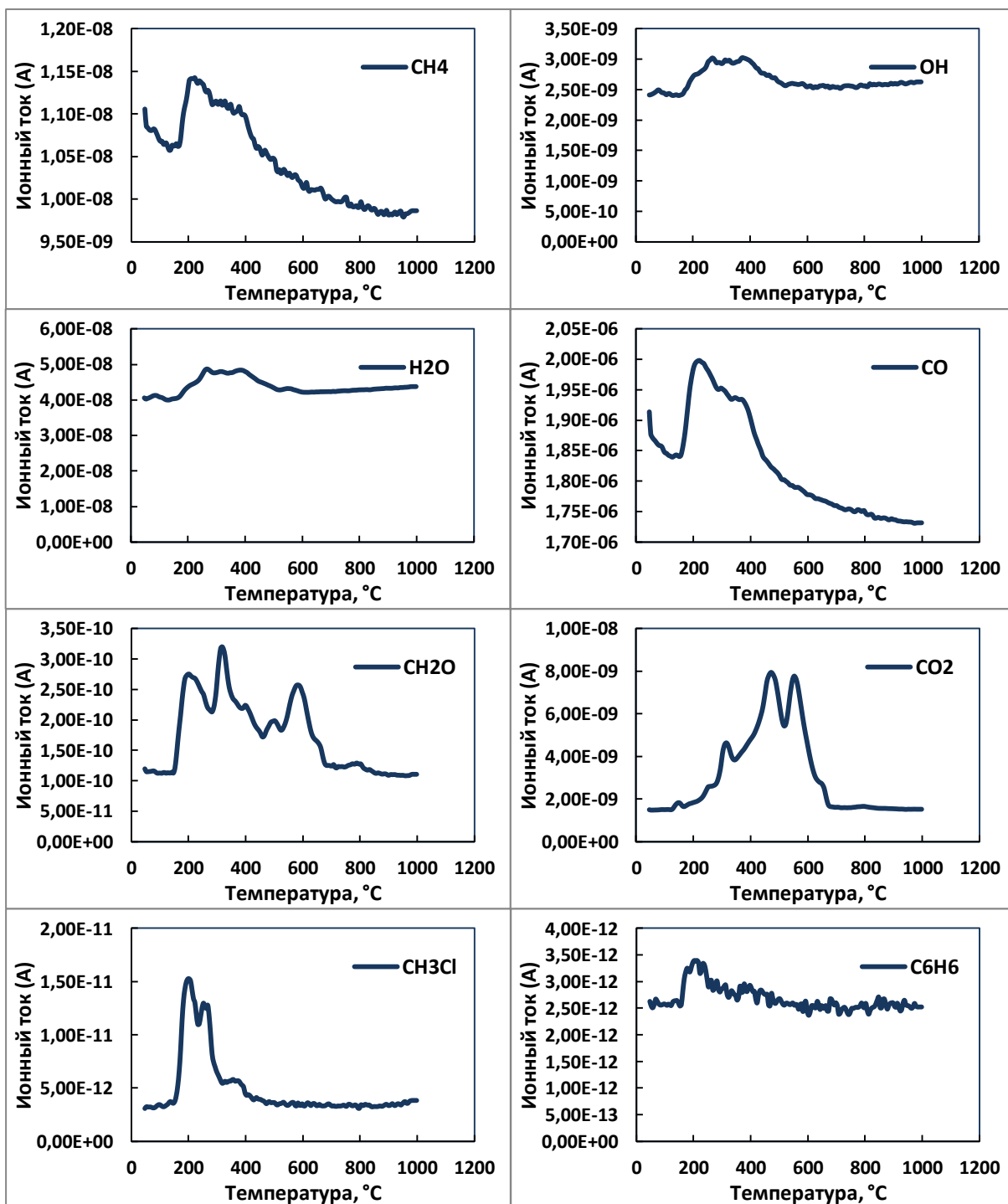


Рисунок 22 – Зависимость ионных токов от температуры для эпоксидного композита с наполнителями NaHCO_3 5% и H_3BO_3 10%

Как видно из рисунков 18, 19 и 20, ионный ток для молекулярного иона с $m/z = 28$, который соответствует монооксиду углерода $[\text{CO}]^+$, является наиболее интенсивным. Это означает, что основным летучим газообразным продуктом, выделяющимся при термоокислительной деструкции исследуемых композитов, является окись углерода. Для образца Э0 выделение CO

происходит без видимых пиков, т.е. с увеличением температуры выделение окиси углерода плавно снижается.

Наибольшее образование CO для образца ЭС10 регистрируется от 122 °С до 412 °С и имеет два максимума при 211 °С и 267 °С. Образование CO для образца ЭС5В10 регистрируется от 142 °С до 438 °С и имеет три максимума при 208 °С, 292 °С и 362 °С.

Выделение CO₂ ($m/z = 44$) для образца Э0 происходит в температурном интервале 210–616 °С и имеет максимумы при 272, 327, 417, 507 °С. Для образцов ЭС10 и ЭС5В10 образование CO₂ сдвигается в сторону более низкой температуры. Для образца ЭС10 наблюдается несколько стадий образования CO₂: с 102 °С до 497 °С (максимумы при 262, 337, 417 и 442 °С); с 660 °С до 701 °С (максимум при 686 °С). Для образца ЭС5В10 выброс CO₂ начинается при 112 °С и имеет максимумы при 142, 242, 302, 467, 542, 637 °С. Переход к более низкой температуре для заполненных образцов по сравнению с незаполненным образцом Э0 обусловлен высвобождением двуокиси углерода из разложения бикарбоната натрия в соответствии с химической реакцией (4).

При нагревании до 1000 °С происходит дальнейшее разложение карбоната натрия Na₂CO₃ на углекислый газ и оксид натрия, поэтому наблюдается вторая стадия выделения углекислого газа для образца ЭС10 в температурном интервале 660 °С до 701 °С.

Для молекулярных ионов [CH₄]⁺ интенсивные фоновые сигналы наблюдаются на кривой интенсивности ионов для образца Э0. Для образцов ЭС10 и ЭС5В10 обнаружено образование метана в температурном диапазоне 142–380 °С и 157–442 °С соответственно.

Если сравнивать величину ионных токов аммиака между образцами Э0, ЭС10 и ЭС5В10, то несмотря на наличие интервалов с максимальным выделением CH₄ для ЭС10 и ЭС5В10, величина ионных токов для них меньше, чем у ненаполненного образца.

Выделение воды [H₂O]⁺ ($m/z = 18$) обнаружено в образце Э0 в интервале температур 232–562 °С, с максимумами при 272, 327 и 507 °С и обусловлено

обезвоживанием и улетучиванием влаги. Для образца ЭС10 выделение воды начинается при 110 °С и имеет максимумы при 160, 267 и 327 °С. Первый пик выделения воды для образца ЭС10 связан с разложением бикарбоната натрия в соответствии с реакцией (1). Для образца ЭС5Б10 высвобождение воды начинается при 122 °С и имеет максимумы при 252, 302, 372 и 542 °С. От 120 до 350 °С выделение воды происходит из-за разложения бикарбоната натрия по реакции (4) и борной кислоты в соответствии с реакциями (3).

Выделение формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 30$) регистрируется от 102 до 627 °С для образца Э0 и для образцов ЭС10 и ЭС5Б10 в диапазоне температур 102–707 °С и 132–672 °С, соответственно.

Образование хлорметана $[\text{CH}_3\text{Cl}]^+$ для ненаполненного эпоксидного композита Э0 наблюдается в интервале температур 142–402 °С с двумя максимумами 201 и 272 °С. Для образца ЭС10 в диапазоне температур 117–326 °С с максимумами 192 и 271 °С. Несмотря на то, что образование CH_3Cl сдвигается в сторону более низкой температуры, величина ионных токов для хлорметана у образца с 10% гидрокарбоната натрия на степень меньше, чем для ненаполненного образца. Также наблюдается сокращение температурного диапазона выделения данного вещества. Для образца ЭС5Б10 выделение хлорметана регистрируется в диапазоне температур 157–397 °С с максимумами при 202, 252, 267, 357 °С.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что введение в эпоксидную матрицу бикарбоната натрия и борной кислоты в качестве наполнителей уменьшает интенсивность выделения летучих продуктов деструкции эпоксидных образцов.

3.4 Результаты механических испытаний

Механические испытания эпоксидных композитов проводились по ГОСТу 4648 – 2014 «Метод испытания на статический изгиб» [32].

Для проведения испытаний были изготовлены образцы размерами 40×15 мм.

В таблице 6 приведены результаты механических испытаний для образцов, наполненных борной кислотой концентрацией 5, 10, 15%.

Таблица 6 – Результаты механических испытаний эпоксидных композитов наполненных борной кислотой

Наполнитель, %	0	5%Н ₃ ВО ₃	10%Н ₃ ВО ₃	15%Н ₃ ВО ₃
Модуль упругости при изгибе, E , МПа	569,33	623,20	901,53	424,78
Относительная величина $E_{обр}/E_0$	1,00	1,09	1,58	0,75

С увеличением концентрации наполнителя борной кислоты до 10 % физико-механические характеристики улучшаются, при дальнейшей модификации эпоксидной смолы наполнителем Н₃ВО₃ наблюдается уменьшение модуля упругости. Это может быть связано как с самим действием кислоты на полимерные цепи, как химического агента, так и со слишком большой концентрацией объемных молекул борной кислоты, которые препятствуют взаимным сшивкам эпоксидной смолы и образуют между цепями большие расстояния, что затрудняет их связи/сшивки между собой.

На рисунке 23 изображен график зависимости относительной величины модуля упругости $E_{обр}/E_0$ от концентрации наполнителя, где наглядно видно ухудшение физико-механических характеристик при повышении концентрации наполнителя Н₃ВО₃ до 15%.

Таким образом, установлена оптимальная для сохранения высоких механических характеристик концентрация борной кислоты в эпоксидных композитах – 10 масс. %

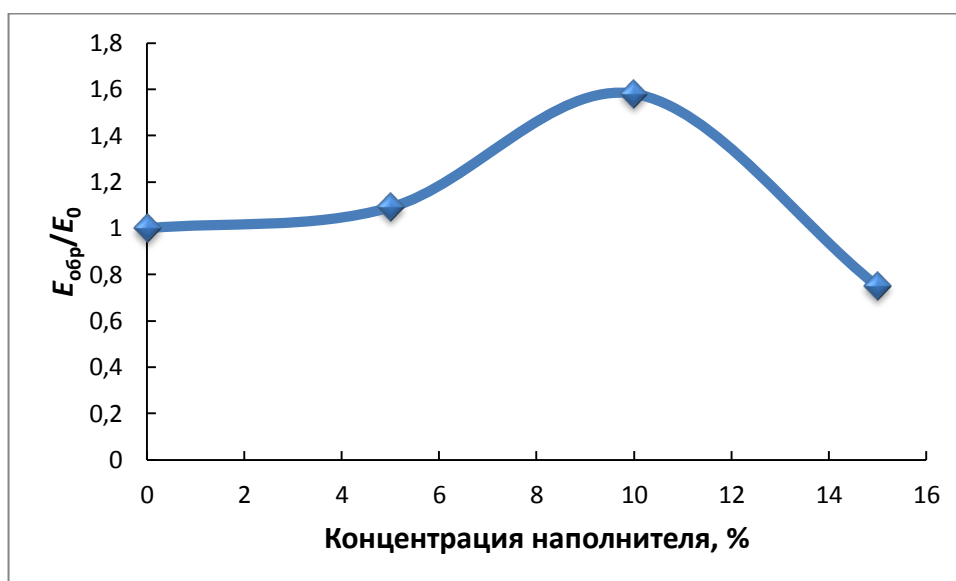


Рисунок 23 – Зависимость $E_{обр}/E_0$ от концентрации наполнителя H_3BO_3

Также были проведены механические испытания на статический изгиб образцов с наполнителем $NaHCO_3$ (концентрацией 0, 1, 5, 10%). Так как в предыдущей серии механических испытаний было выявлено, что концентрация борной кислоты 10% положительно сказывается на модуле упругости, было принято решение испытать на статический изгиб образцы с совместным использованием 10% H_3BO_3 и 5 % $NaHCO_3$ (таблица 7).

Таблица 7 – Результаты механических испытаний эпоксидных композитов

Наполнитель, %	0	1% $NaHCO_3$	5% $NaHCO_3$	10% $NaHCO_3$	5% $NaHCO_3$ + 10% H_3BO_3
Модуль упругости при изгибе, МПа	2401,52	2531,71	2372,07	1995,87	1931,28
Относительная величина $E_{обр}/E_0$	1,00	1,05	0,99	0,83	0,80

По результатам испытания выявлено, что бикарбонат натрия в малых количествах (до 1 %) благоприятно влияет на физико-механические характеристики, однако при больших концентрациях наблюдается ухудшение

этих показателей (модуль упругости уменьшается). Совместное использование NaHCO_3 и H_3BO_3 также ухудшает эти показатели (рис. 24).

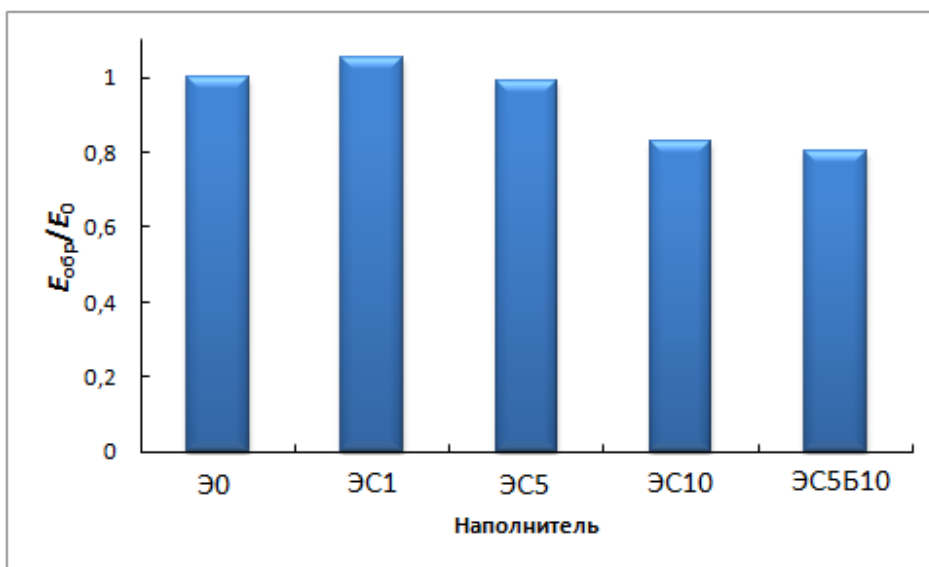


Рисунок 24 – Зависимость $E_{обр}/E_0$ от наполнителей: Э0 – эпоксидная смола, ЭС1 – эп. смола с 1% NaHCO_3 , ЭС5 – эп. смола с 5% NaHCO_3 , ЭС10 – эп. смола с 10% NaHCO_3 , ЭС5Б10 – эп. смола с 5% NaHCO_3 и 10% H_3BO_3

Обобщая результаты относительной величины модуля упругости $E_{обр}/E_0$ для образцов было выявлено, что введение наполнителя гидрокарбоната натрия как индивидуально, так и в комбинации с наполнителем H_3BO_3 , неблагоприятно сказывается на результатах испытаний прочности на изгиб эпоксидных композитов. Помимо этого, результаты измерения твердости по Шору D также не привели к положительному эффекту (таблица 8). С увеличением концентрации NaHCO_3 до 15% наблюдается уменьшение твердости H_D эпоксидных композитов. Доверительный интервал у таких образцов по твердости сильно растет при наличии добавок, среднее значение закономерно падает. Под твердостью по Шору понимается сопротивление материала вдавливанию наконечника определенной формы с определенной силой в течение установленного времени в материал. Для измерения твердости полимеров используется дюрометр, на конце которого имеется стержень. Когда стержень застревает, стрелка дюрометра показывает твердость материала. Чем больше число, тем выше твердость.

Для улучшения физико-механических характеристик эпоксидных материалов было решено ввести в эпоксидную матрицу нанопорошок МУНТ (многослойные углеродные нанотрубки). Как известно, введение в полимер МУНТ улучшает прочностные свойства эпоксидных композитов по сравнению с исходным материалом.

В таблице 8 представлены результаты измерения твердости эпоксидных полимеров наполненных МУНТ и гидрокарбонатом натрия.

Таблица 8 – Значения твердости эпоксидных композитов по Шору D

№ п/п	Наполнитель	Твердость, Н _D
1	Э0	81,22±2,717
2	ЭМ0,5	85,28±2,527
3	ЭС10	79,57±4,313
4	ЭС15	75,18±3,38

Где: Э0 – ненаполненный эпоксидный полимер; ЭМ0,5 – эп. композит с концентрацией 0,5 % МУНТ; ЭС10 – эп. композит с 10% NaHCO₃; ЭС15 – эп. композит с 15% NaHCO₃.

Как видно из таблицы, введение в полимерный композит МУНТ повышает твердость материала, по сравнению с ненаполненным образцом и образцами наполненными гидрокарбонатом натрия.

Введение наполнителей приводящих к улучшению механических, теплофизических, и др. свойств материала зачастую приводит к повышению их горючести. На данный момент, работ, направленных на изучение влияния наполнителя МУНТ на термические характеристики полимерных материалов не обнаружено. В связи с этим, в ходе работы было принято решение исследовать влияние многослойных углеродных нанотрубок на горючесть отвержденной эпоксидной смолы как индивидуально, так и в комбинации с гидрокарбонатом натрия и борной кислотой.

3.5 Результаты испытаний эпоксидных композитов на горючесть

3.5.1 Определение температуры воспламенения образцов наполненных МУНТ, гидрокарбонатом натрия и борной кислотой

Определение температуры воспламенения проводили согласно рекомендациям ГОСТ 12.1.044–89 [33].

Для проведения испытаний было подготовлено 10 серий образцов эпоксидной смолы, наполненных МУНТ, NaHCO_3 , H_3BO_3 различных концентраций и сочетаний наполнителей (таблица 9).

Таблица 9 – Характеристика образцов

Образец №	Наполнитель 1	Концентрация наполнителя 1	Наполнитель 2	Концентрация наполнителя 2
Серия 1				
1 – 5	–	–	–	–
Серия 2				
6 – 10	МУНТ	0,5 масс. %	–	–
Серия 3				
11 – 15	МУНТ	0,5 масс. %	NaHCO_3	10 масс. %
Серия 4				
16 – 20	МУНТ	0,5 масс. %	NaHCO_3	15 масс. %
Серия 5				
21 – 25	МУНТ	0,5 масс. %	H_3BO_3	10 масс. %
Серия 6				
26 – 30	МУНТ	0,5 масс. %	H_3BO_3	15 масс. %
Серия 7				
31 – 35	–	–	NaHCO_3	10 масс. %
Серия 8				
36 – 40	–	–	NaHCO_3	15 масс. %
Серия 9				
41 – 45	–	–	H_3BO_3	10 масс. %
Серия 10				
46 – 50	–	–	H_3BO_3	15 масс. %

Образцы были изготовлены в Новосибирском государственном техническом университете, на кафедре химии и химической технологии в группе под руководством к.т.н. Баннова А. Г.

Изготовление образцов было произведено следующим образом: эпоксидную смолу нагревали до 65 °С после чего добавляли наполнители и механически перемешивая, снимали с нагрева, вводили отвердитель ПЭПА (полиэтиленполиамин). Была произведена навеска образцов. Отверждение производилось при комнатной температуре в течение 24 часов. В итоге, образцы имели цилиндрическую форму диаметром $30\pm 0,1$ мм, масса каждого образца составила $6\pm 0,1$ г.

На рисунке 25 изображены образцы с наполнителем МУНТ 0,5 масс. % и гидрокарбонатом натрия 10 и 15 масс. %.



a

б

Рисунок 25 – Образцы эпоксидной смолы с наполнителями: *a* – МУНТ 0,5 масс. % и NaHCO_3 10 масс. %; *б* – МУНТ 0,5 масс. % и NaHCO_3 15 масс. %

Образцы, наполненные МУНТ концентрацией 0,5 масс. % и борной кислотой 10 и 15 масс. %, представлены на рисунке 26.



a



б

Рисунок 26 – Образцы эпоксидной смолы с наполнителями: *a* – МУНТ 0,5 масс. % и H_3BO_3 10 масс. %; *б* – МУНТ 0,5 масс. % и H_3BO_3 15 масс. %

На рисунках 27 и 28 изображены образцы с наполнителями NaHCO_3 и H_3BO_3 концентрацией 10 и 15 масс. %.



a



б

Рисунок 27 – Образцы эпоксидной смолы с наполнителями: *a* – NaHCO_3 10 масс. %; *б* – NaHCO_3 15 масс. %



a

б

Рисунок 28 – Образцы эпоксидной смолы с наполнителями: *a* – H_3BO_3 10 масс. %; *б* – H_3BO_3 15 масс. %

Результаты экспериментального определения температуры воспламенения эпоксидных композитов и особенности испытаний приведены в приложении Б.

За температуру воспламенения исследуемого вещества принимают среднее арифметическое трех температур. В таблице 10 отображены результаты экспериментального определения температуры воспламенения эпоксидных полимеров для каждой серии испытаний, а так же отображено усредненное время воспламенения образцов и средняя потеря массы.

Таблица 10 – Температура, время воспламенения и потеря массы образцов

Серия испытаний	Наполнители	Температура воспламенения, °С	Время индукции	Средняя потеря массы (Δm), %
1	–	305	6 мин 55 сек	15,00
2	МУНТ 0,5 масс. %	315	7 мин 21 сек	17,58
3	МУНТ 0,5 масс. %; NaHCO_3 10 масс. %	306	6 мин 53 сек	13,16
4	МУНТ 0,5 масс. %; NaHCO_3 15 масс. %	312	6 мин 16 сек	13,00
5	МУНТ 0,5 масс. %; H_3BO_3 10 масс. %	312	7 мин 1 сек	14,83
6	МУНТ 0,5 масс. %; H_3BO_3 15 масс. %	318	7 мин 13 сек	14,66

Продолжение таблицы 10

7	NaHCO ₃ 10 масс. %	320	6 мин 36 сек	9,83
8	NaHCO ₃ 15 масс. %	318	6 мин 32 сек	12,66
9	H ₃ BO ₃ 10 масс. %	318	7 мин 1 сек	13,50
10	H ₃ BO ₃ 15 масс. %	318	7 мин 12 сек	16,00

Ниже представлен график испытания одного из образцов (серия 7 образец № 31), на котором наглядно можно увидеть при какой температуре образец воспламенился (рис. 29).

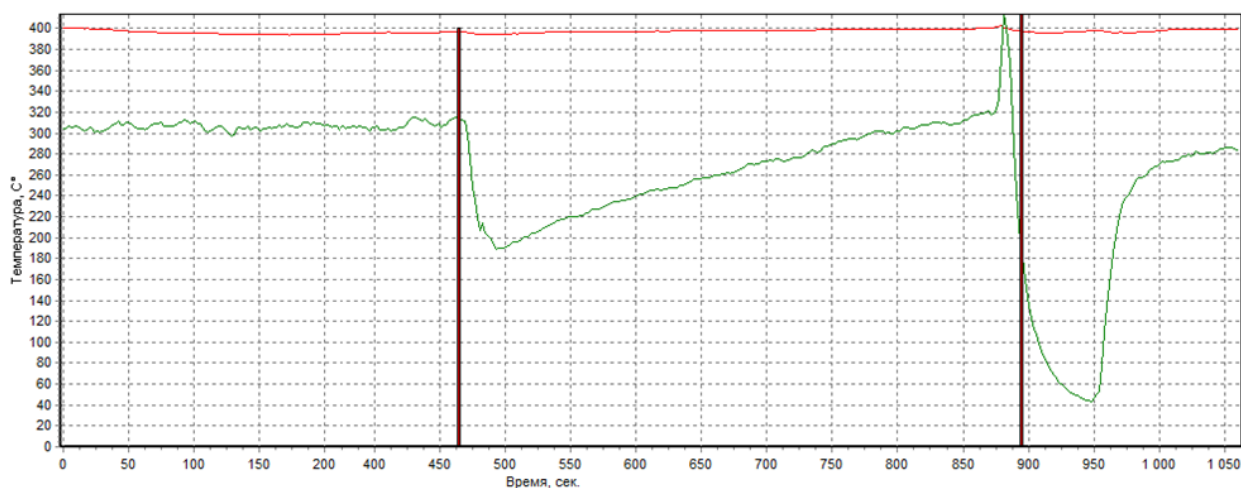


Рисунок 29 – График воспламенения образца

Анализ полученных результатов позволил определить время и температуру воспламенения для исследуемых образцов.

Согласно полученным результатам можно сделать вывод, что введение всех наполнителей приводит к увеличению температуры воспламенения образцов по сравнению с ненаполненным образцом (температура воспламенения образца эпоксидной смолы без наполнителей, отвержденной ПЭПА, составила 305 °С). Комбинация МУНТ с борной кислотой (15 масс. %) приводит к увеличению температуры воспламенения образцов по сравнению с образцом, наполненным только МУНТ. При других сочетаниях наполнителей температура воспламенения ниже по сравнению с образцом, наполненным только МУНТ, но выше, чем для ненаполненного образца эпоксидной смолы. Несмотря на то, что образцы, наполненные NaHCO₃, имеют высокую температуру воспламенения (320 и 318 °С), время до воспламенения у этих

образцов ниже. Дополнительное введение NaHCO_3 в композит, наполненный МУНТ, не привело к желаемому увеличению времени воспламенения. Наполнитель H_3BO_3 способствует увеличению времени воспламенения образцов до 7-ми минут.

Потеря массы образцов, наполненных NaHCO_3 , меньше, чем образцов с наполнителем H_3BO_3 , это объясняется тем, что образцы с борной кислотой, помимо процессов химического разложения наполнителя и полимерной матрицы под действием высоких температур, становятся вязкими и приплавляются к стенкам и сетке контейнера (рисунок 30).



Рисунок 30 – Образец, наполненный борной кислотой

Таким образом, выявлено, что использование таких наполнителей как многослойные углеродные нанотрубки, борная кислота и гидрокарбонат натрия индивидуально, а также комбинации 0,5 масс. % МУНТ и 15 масс. % борной кислоты приводят к увеличению температуры воспламенения эпоксидных композитов на их основе.

3.5.2 Определение кислородного индекса эпоксидных композитов

В настоящее время наиболее точный расчетный метод определения кислородного индекса полимерных материалов разработали голландские ученые Ван-Кревелен и Хофтийзер. Согласно их методу, КИ рассчитывается по формуле:

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4 \cdot \text{КО}, \quad (6)$$

где КО – коксовый остаток при температуре 850 °С.

Величина коксового остатка была определена по данным термического анализа при температуре 850 °С, проведенного в инертной атмосфере (рис. 31).

Для создания инертной атмосферы в термоанализаторе использовали газ аргон.

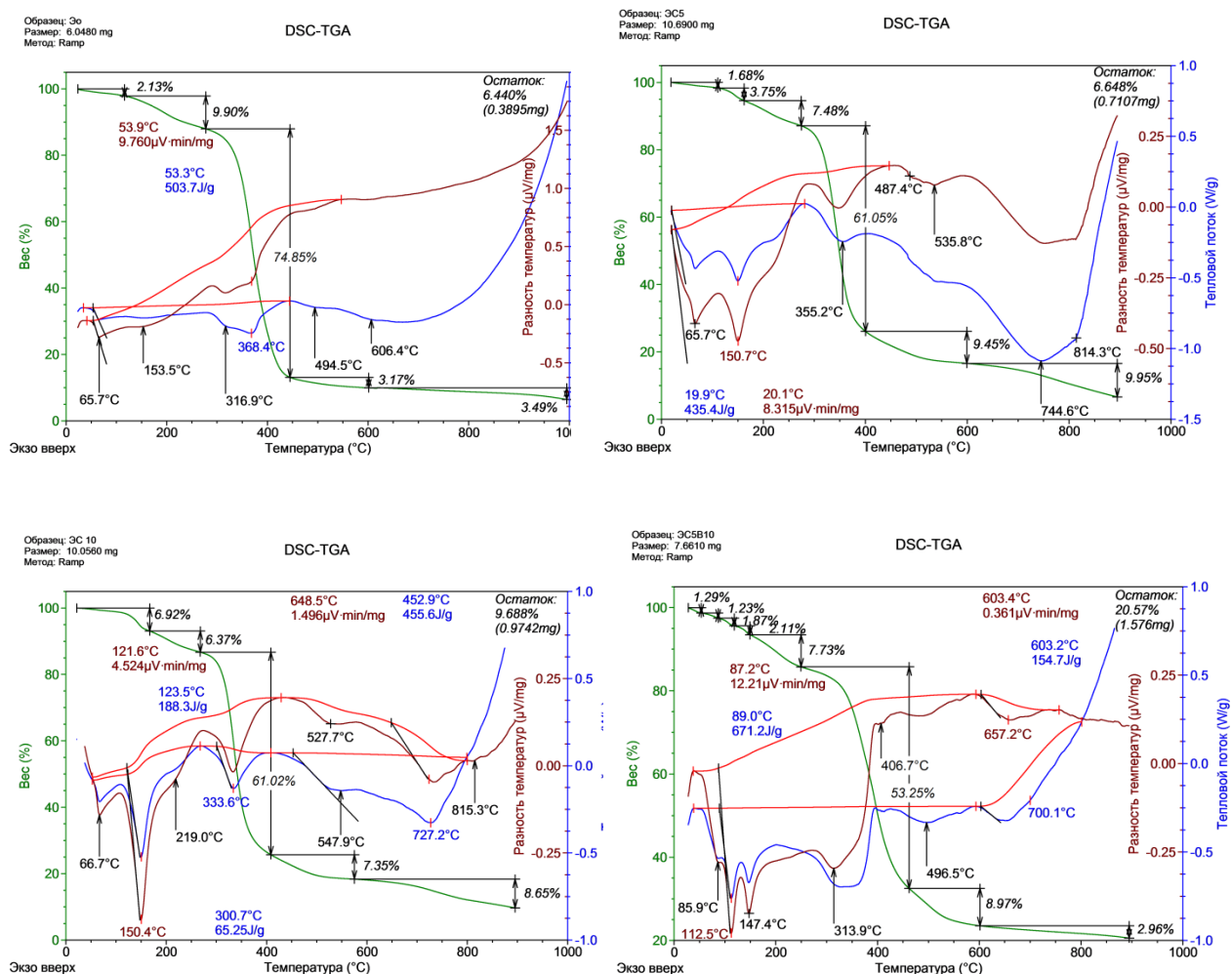


Рисунок 31 – Результаты термического анализа:

Э0 – ненаполненный эпоксидный полимер; ЭС5 – эп. композит с наполнителем NaHCO_3 (5%); ЭС5 – эп. композит с NaHCO_3 (10%); ЭС5В10 – эп. композит с NaHCO_3 (5%) и H_3BO_3 (10%)

Величина коксового остатка, определенная по данным термического анализа и результаты расчета кислородного индекса представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Значения кислородного индекса образцов

№	Образец	Температура, 850 °С	
		КО, %	КИ, %
1	Э0	8,49	20,90
2	ЭС1	8,33	20,83
3	ЭС5	8,40	20,86
4	ЭС10	10,9	21,86
5	ЭС5В10	21,2	25,98

Проведя оценку результатов расчета кислородного индекса, можно увидеть тенденцию роста КИ (21–22%) с увеличением концентрации наполнителей гидрокарбоната натрия NaHCO_3 . При комбинированном использовании соды и ортоборной кислоты кислородный индекс увеличивается до 26%. В случае если величина КИ лежит в интервале от 21 до 27, таким композиционным материалам свойственно медленное горение, как правило, такие вещества плавятся. Повышение кислородного индекса свидетельствует о снижении горючести исследуемых эпоксидных композитов, что объясняется разложением наполнителей при повышении температуры на воду и углекислый газ.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов [34].

Цель исследования – определение потребности в интеллектуальных и материальных ресурсах, необходимых для проведения комплекса этих работ. Достижение цели обеспечивается следующим решением задач:

- Определение потенциальных потребителей результатов работы;
- Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения;
- Определение сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта;
- Оценка готовности проекта к коммерциализации;
- Инициализация проекта;
- Планирование научно-исследовательского проекта и определение контрольных событий;
- Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта;
- Составление организационной структуры в рамках научного исследования.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Данный научно-исследовательский проект (далее НИП) направлен на решение фундаментальной проблемы создания новых полимерных композиционных материалов за счет управления их структурными, термическими, прочностными характеристиками путем введения нанодисперсных неорганических и природных органических соединений, обладающих способностью уменьшить пожароопасные характеристики материалов на основе эпоксидных смол.

Целевым рынком потребления эпоксидной смолы с улучшенными характеристиками огнестойкости и механической прочности является большинство отраслей промышленности и хозяйства.

Области применения эпоксидной смолы достаточно велики: электротехника; радиоэлектроника; судостроительная промышленность – для пропитки волокон; авиастроение; машиностроение; строительство – гидроизоляция помещений; производство лакокрасочных материалов и т.д.

Так как сегментирование данного целевого рынка обширно, в данном подразделе рассмотрим использование эпоксидной смолы в строительстве.

Потенциальными потребителями результатов НИП являются крупные и мелкие строительные фирмы, частные лица. Критериями сегментирования были выбраны: сфера деятельности строительной компании и область применения эпоксидной смолы в строительстве. В таблице 12 приведена карта сегментирования рынка услуг по описанным выше критериям.

Таблица 12 – Карта сегментирования рынка услуг по выпуску эпоксидной смолы с улучшенными характеристиками

		Область применения			
		Клеевой состав	Герметик	Защитное покрытие	Заливочные и пропиточные компаунды
Сфера деятельности	Архитектурно-дизайнерские компании				
	Строительно-ремонтные фирмы				
	Строительно-монтажные фирмы				
	Широкопрофильные строительные компании				

Как видно из карты сегментирования, для архитектурно-дизайнерских компаний эпоксидная смола нужна в качестве клеевого состава для склеивания деталей макетов зданий и сооружений. Строительно-ремонтные фирмы занимаются в основном ремонтом и отделкой помещений и фасадов, для них эпоксидная смола применяется как герметик, защитное покрытие и компаунды. Строительно-монтажные выполняют монтаж легких конструкций (окна, двери и т.п.), для них эпоксидная смола необходима в качестве клея, герметика и защитного покрытия от пыли и влаги. Широкопрофильные строительные компании захватывают все сферы строительных услуг: возведение различных зданий и сооружений как частично, так и «под ключ»; ремонтные и монтажные работы; разработка проектов; торговля стройматериалами и т.д. Область применения эпоксидной смолы для таких компаний обширна.

Согласно полученному сегментированию выявлено, что эпоксидная смола с наилучшими функциональными характеристиками будет востребована во всех сферах строительства, но наибольшее внимание следует уделить широкопрофильным строительным фирмам, для которых эпоксидная смола

необходима в качестве клеевых составов, герметиков, защитных покрытий, заливный и пропиточных компаундов.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

В данном научно-исследовательском проекте была модифицирована эпоксидная смола марки ЭД-20. На данный момент представленная на рынке эпоксидная смола ЭД-20 не обладает высокой термической стабильностью, пониженной горючестью и высокими физико-механическими характеристиками.

Проведен анализ конкурентов, выпускающих эпоксидную смолу марки ЭД-20, проанализированы сильные и слабые стороны выпускаемой на рынке продукции, данные занесены в оценочную карту (табл. 13).

Таблица 13 – Оценочная карта для сравнения конкурентной продукции

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б _к	Б _ф	К _к	К _ф
1	2	3	4	6	7
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,05	5	5	0,25	0,25
2. Энергоэкономичность	0,05	4	4	0,2	0,2
3. Надежность	0,05	4	5	0,2	0,25
4. Безопасность	0,1	4	4	0,4	0,4
5. Простота эксплуатации	0,08	5	5	0,4	0,4
6. Теплостойкость	0,1	3	4	0,3	0,4
7. Прочность	0,1	3	5	0,3	0,5
8. Время полимеризации	0,03	4	4	0,12	0,12
Экономические критерии оценки эффективности					
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	3	5	0,3	0,5
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	5	5	0,25	0,25
3. Цена	0,05	5	4	0,25	0,2
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	5	5	0,5	0,5
5. Финансирование научной разработки	0,07	3	5	0,21	0,35
6. Гарантийный срок хранения	0,07	5	5	0,35	0,35
Итого	1	58	65	4,03	4,67

Где B_k – баллы за конкурентную разработку; B_ϕ – баллы разрабатываемый композитный материал, представленный в НИП.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле [34]:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (7)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Из проведенного анализа видно, что конкурентная продукция проигрывает разрабатываемому композитному материалу, представленному в работе в следующих пунктах: надежность, теплостойкость, прочность и финансирование. Однако цена модифицированной эпоксидной смолы будет выше рыночной. Несмотря на это, создаваемый продукт будет обладать значительно-улучшенными характеристиками, по сравнению с продукцией, представленной на рынке в настоящее время.

4.1.3 SWOT-анализ

Результаты SWOT-анализа представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Наличие опытного научного руководителя.</p> <p>С2. Экологичность технологии.</p> <p>С3. Высокая прочность изготавливаемого модифицированного материала.</p> <p>С4. Пониженная горючесть материала.</p> <p>С5. Научная новизна проекта, заключающаяся в установлении новых закономерностей влияния высокодисперсных наполнителей на функциональные свойства эпоксидных композитов.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Недостаточная оснащенность лаборатории для проведения испытаний и изготовления образцов.</p> <p>Сл2. Медленный процесс вывода на рынок нового материала.</p> <p>Сл3. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство «под ключ».</p> <p>Сл4. Сложность в получении доступа к необходимому оборудованию для более глубокого исследования.</p> <p>Сл5. Слабое финансирование проекта.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ.</p> <p>В2. Возможность привлечения инвесторов.</p> <p>В3. Появление дополнительного спроса на новый продукт.</p> <p>В4. Получение патента на дальнейшее усовершенствование изготавливаемого материала.</p> <p>В5. В случае принятия рынком, выход на большие объемы производства продукции.</p>	<p>- используя инновационные инфраструктуры ТПУ, возможно создать продукт с наилучшими функциональными характеристиками;</p> <p>- появление дополнительного финансирования в виде инвесторов и получение патента способствует развитию научно-исследовательских работ в области создания композитного материала необходимого качества;</p> <p>- все перечисленные сильные стороны продукции, в случае выхода на рынок, создадут конкуренцию другим производителям и способствуют выводу на большие объемы производства нового материала.</p>	<p>- получение дополнительного финансирования для создания необходимых условий глубокого исследования вопроса и изготовления композитного материала нового качества.</p>

Продолжение таблицы 14

<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на продукцию У2. Развитая конкуренция технологий производства У3. Ограничения на экспорт технологии У4. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции У5. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>- при всех имеющихся сильных сторонах проекта, создаваемый продукт будет активно конкурировать с другими производителями; - введение дополнительных государственных требований к сертификации только закрепит высокие позиции на рынке качественно нового материала из-за перечисленных выше достоинств.</p>	<p>- вследствие недостаточного оснащения лаборатории и слабого финансирования возможность изготовления продукции должного качества подрывается, а следовательно, появляется опасность отсутствия спроса продукции на рынке и разорение из-за высокой конкуренции.</p>
--	--	---

С помощью интерактивной матрицы проекта составлено соответствие сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие помогает выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. Использование интерактивной матрицы дает возможность разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Данные интерактивной матрицы настоящего проекта представлены в таблицах 15, 16, 17 и 18.

Таблица 15 – Интерактивная матрица проекта В-С

Сильные стороны проекта						
		C1	C2	C3	C4	C5
Возможности проекта	B1	–	0	+	0	+
	B2	–	–	+	+	+
	B3	+	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+	+
	B5	+	+	+	+	+

Анализ данной интерактивной таблицы позволяет выявить следующие коррелирующие сильные стороны и возможности: B1C3C5; B2C3C4C5; B3C1C2C3C4C5; B4C1C2C3C4C5; B5C1C2C3C4C5.

Таблица 16 – Интерактивная матрица проекта В-Сл

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	V1	+	0	0	+	+
	V2	+	+	+	+	+
	V3	–	+	–	–	+
	V4	+	+	0	+	+
	V5	0	+	–	–	+

Анализ данной интерактивной таблицы позволяет выявить следующие коррелирующие слабые стороны и возможности: V1Сл3Сл4Сл5; V2Сл1Сл2Сл3Сл4Сл5; V3Сл2Сл5; V4Сл1Сл2Сл4Сл5; V5Сл2Сл5.

Таблица 17 – Интерактивная матрица проекта У-С

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		С1	С2	С3	С4	С5
	У1	+	+	+	+	+
	У2	+	+	+	+	+
	У3	+	–	–	0	0
	У4	+	–	–	+	+
	У5	0	–	–	–	–

Коррелирующие сильные стороны и угрозы: У1С1С2С3С4С5; У2С1С2С3С4С5; У3С1; У4С1С4С5.

Таблица 18 – Интерактивная матрица проекта У-Сл

Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	0	+	+	–	0
	У2	+	+	+	–	0
	У3	–	+	–	–	–
	У4	–	+	–	0	–
	У5	+	0	0	+	+

Анализ данной интерактивной таблицы позволяет выявить следующие коррелирующие слабые стороны и угрозы: У1Сл2Сл3; У2Сл1Сл2Сл3; У3Сл2; У4Сл2; У5Сл1Сл4Сл5.

Согласно полученным результатам SWOT-анализа выявлено, что при получении дополнительного финансирования возможно устранить многие слабые стороны данного научно-исследовательского проекта. Это

поспособствует дальнейшему усовершенствованию функциональных характеристик изготавливаемого материала, позволит вывести модифицированную эпоксидную смолу на рынок, где она создаст высокую конкуренцию другим производителям.

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Показатели степени проработанности научно-исследовательского проекта с позиции коммерциализации приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический раздел	5	5
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4	Определена товарная форма научно-технического раздела	3	3
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
7	Проведены маркетинговые исследования рынка сбыта	1	1
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1

Продолжение таблицы 19

13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	3
15	Проработан механизм реализации научной разработки	3	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	42	41

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле [34]:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (8)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ для степени проработанности проекта составило 42 балла, а для уровня имеющихся знаний у разработчика – 41. Эти значения лежат в интервале от 30 до 44 баллов, что соответствует средней перспективности данного научно-исследовательского проекта.

Согласно полученному результату, данному проекту требуются инвестиции для дальнейшего улучшения разработки. Необходимо разработать бизнес-план коммерциализации научной разработки. Требуется повысить знания у разработчика в области маркетинга, определить перспективные направления коммерциализации проекта, проработать вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки и финансирования.

4.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта [35].

4.2.1 Цели и результат проекта

В данном разделе приведена информация об иерархии целей проекта и критериях достижения целей (табл. 20).

Таблица 20 – Цели и результаты проекта

Цели проекта	Исследование влияния наполнителей неорганической природы и природных органических материалов на особенности протекания процессов термической и термоокислительной деструкции, на механические свойства и на процесс горения полимерных композитов
Ожидаемые результаты проекта	Разработка научно обоснованных подходов к повышению термической стабильности и снижению горючести полимерных материалов за счет создания их нанокристаллитной структуры при введении нанодисперсных соединений, обладающими пламягасящими и армирующими свойствами
Критерии приемки результата проекта	Установление новых закономерностей влияния нанодисперсных неорганических и природных органических соединений, а также установление механизма действия наполнителей на процесс горения модифицированных полимерных материалов
Требования к результату проекта	Выполнение проекта в срок
	Научная новизна проекта
	Подготовка по результатам исследований публикаций в рецензируемых изданиях
	Получение материала высокой прочности
	Термическая и термоокислительная стабильность
	Снижение горючести эпоксидных композитов
Установление оптимального соотношения компонентов в комбинации наполнителей	

4.2.2 Организационная структура проекта

Организационная структура рабочей группы проекта представлена в таблице 21.

Таблица 21 – Рабочая группа проекта

№	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Назаренко Ольга Брониславовна, д.т.н., профессор кафедры ЭБЖ ИНК ТПУ	Руководитель проекта	Работа над реализацией проекта, координация деятельности исполнителя	450
2	Мельникова Татьяна Вячеславовна, магистр ЭБЖ ИНК ТПУ	Исполнитель проекта	Проведение исследований, оценка результатов по проекту, формулирование выводов	100
Итого:				550

2.3. Ограничения и допущения проекта

В таблице 22 приведены все ограничения проекта.

Таблица 22 – Ограничение проекта

Фактор	Ограничения/допущения
Бюджет проекта	7500 рублей
Источник финансирования	Личные средства руководителя и исполнителя проекта
Сроки выполнения	01.03.17-27.05.17 г.
Дата утверждения плана управления проектом	20.02.2017 г.
Дата завершения проекта	27.05.2017 г.
Прочие ограничения и допущения	-Ограничение по времени работы проекта; -Сложность в получении доступа к необходимому оборудованию для более глубокого исследования; -Недостаточная оснащенность лаборатории для проведения испытаний и изготовления образцов

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела были определены ключевые события научно-исследовательского проекта, определены их даты и результаты. Эта информация сведена в таблице 23.

Таблица 23 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат
1	Разработка технического задания	01.03.2017-09.03.2017	Техническое задание НИП
2	Выбор направления исследований	10.03.2017-10.04.2017	Постановка задач исследования и согласование их с руководителем
3	Теоретические исследования и экспериментальные исследования	11.04.2017-17.05.2017	Получение результатов исследования
4	Обобщение и оценка результатов	18.05.2017-23.05.2017	Формирование отчета
5	Оформление отчета по НИП	24.05.2017-31.05.2017	Предоставление отчета о проделанной работе научному руководителю

4.3.2 План проекта

В рамках планирования научного проекта построен календарный и линейный график проекта.

Линейный график представлен в виде таблицы (табл. 24).

Таблица 24 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Составление и утверждение темы проекта	5	01.03.2017	06.03.2017	Назаренко О.Б.
2	Выдача задания по тематике проекта	3	07.03.2017	09.03.2017	Назаренко О.Б.
3	Выбор направления исследований	2	10.03.2017	11.03.2017	Назаренко О.Б. Мельникова Т.В.

Продолжение таблицы 24

4	Постановка задач работы	3	13.03.2017	15.03.2017	Мельникова Т.В.
5	Определение стадий, этапов и сроков разработки проекта	3	16.03.2017	18.03.2017	Назаренко О.Б. Мельникова Т.В.
6	Подбор литературы по тематике работы	12	20.03.2017	31.03.2017	Мельникова Т.В.
7	Сбор материалов и анализ существующих разработок	10	01.04.2017	10.04.2017	Мельникова Т.В.
8	Проведение теоретических расчетов и обоснований	12	11.04.2017	22.04.2017	Мельникова Т.В.
9	Анализ конкурентных методик	4	23.04.2017	27.04.2017	Мельникова Т.В.
10	Выбор наиболее подходящей и перспективной методики	2	28.04.2017	29.04.2017	Назаренко О.Б. Мельникова Т.В.
11	Проведение экспериментов	12	01.05.2017	12.05.2017	Мельникова Т.В.
12	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	4	13.05.2017	17.05.2017	Мельникова Т.В.
13	Согласование полученных данных с научным руководителем	2	18.05.2017	19.05.2017	Мельникова Т.В.
14	Оценка эффективности полученных результатов	3	20.05.2017	23.05.2017	Мельникова Т.В.
15	Работа над выводами по проекту	4	24.05.2017	27.05.2017	Мельникова Т.В.
16	Составление пояснительной записки к работе	3	29.05.2017	31.05.2017	Назаренко О.Б. Мельникова Т.В.
Итого		84	март	май	

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов.

Далее построена диаграмма Ганта, которая используется для иллюстрации календарного плана проекта, где работы по теме представляются

протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни.

Согласно данным производственного и налогового календаря на 2017 год, количество календарных дней составляет 365 дней, количество рабочих дней составляет 247 дней, количество праздничных и выходных дней – 118.

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 118} = 1,48$$

$$k_{\text{кал}}=1,48.$$

Все полученные значения заносим в таблицу (табл. 25).

После заполнения таблицы 25 строим календарный план-график научно-исследовательского проекта (табл. 26). График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. При этом работы на графике выделяем различной штриховкой в зависимости от исполнителей.

Таблица 25 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ									Исполнители	Длительность работ в рабочих днях T_{pi}			Длительность работ в календарных днях T_{ki}		
	t_{min} , чел-дни			t_{max} , чел-дни			$t_{ожл}$, чел-дни				Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3							
Составление и утверждение темы проекта	2	2	2	5	5	5	3,2	3,2	3,2	Руководитель	3	3	3	5	5	5
Выдача задания по тематике проекта	1	1	1	2	2	2	1,8	1,8	1,8	Руководитель	2	2	2	3	3	3
Выбор направления исследования	1	2	1	2	3	2	1,4	2,4	1,4	Рук. – студент	1	2	1	1	2	1
Постановка задач работы	1	1	1	2	2	2	1,8	1,8	1,8	Студент	2	2	2	3	3	3
Определение стадий, этапов и сроков разработки проекта	3	1	2	5	2	4	3,8	1,8	2,8	Рук. – студ.	2	1	1,5	3	1	2
Подбор литературы по тематике работы	7	6	7	10	8	10	8,2	6,8	8,2	Студент	8	7	8	12	10	12
Сбор материалов и анализ существующих методик	6	6	7	10	10	11	7,6	7,6	8,6	Студент	7	8	8	8	10	10
Проведение теоретических расчетов и обоснований	7	7	7	9	9	9	7,8	7,8	7,8	Студент	8	8	8	12	12	12
Анализ конкурентных методик	2	2	2	3	4	5	5,8	5,8	5,8	Студент	6	6	6	4	4	4
Выбор наиболее подходящей и перспективной методики	3	2	3	5	4	3	3,4	2,4	3,4	Рук. – студ.	3	1	3	2	2	2
Проведение экспериментов	10	8	8	12	10	10	10,8	8,8	8,8	Студент	11	11	11	9	9	12
Соп-е рез-тов экспериментов с теоретическими исследованиями	2	3	2	3	4	3	2,4	3,4	2,4	Студент	5	4	4	4	5	4
Согласование полученных данных с научным руководителем	2	1	2	5	3	4	3,2	1,8	2,8	Рук. – студ.	1,5	1	1,5	2	1	2
Оценка эффективности полученных результатов	2	2	2	3	3	3	2,4	2,4	2,4	Студент	2,5	2,5	2,5	4	4	4
Работа над выводами по проекту	1	1	1	2	2	2	1,4	1,4	1,4	Студент	2	2	2	3	3	3
Составление пояснительной записки к работе	4	4	4	6	6	6	4,8	4,8	4,8	Рук. – студент	3	3	3	3	3	3

Таблица 26 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№	Вид работ	Исполнители	Т _{кi} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ										
				март			апрель			май				
				1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Составление и утверждение темы проекта	Руководитель	5	■										
2	Выдача задания по тематике проекта	Студент	3		■									
3	Выбор направления исследования	Руководитель	2			■								
4	Постановка задач работы	Студент	3			■								
5	Определение стадий, этапов и сроков разработки проекта	Руководитель, Студент	3			■								
6	Подбор литературы по тематике работы	Студент	12			■	■							
7	Сбор материалов и анализ существующих методик	Студент	10				■	■						
8	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Студент	12				■	■	■					
9	Анализ конкурентных методик	Студент	4					■	■					
10	Выбор наиболее подходящей и перспективной методики	Руководитель, Студент	2							■				
11	Проведение эксперимента	Студент	12							■	■	■		
12	Соп-е рез-тов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент	4									■		
13	Согласование полученных данных с научным рук-лем	Руководитель, Студент	2									■	■	
14	Оценка эффективности полученных результатов	Студент	4										■	
15	Работа над выводами	Студент	3											■
16	Составление пояснит. записки	Студент	3											■

■ – студент; ▨ – научный руководитель.

4.3.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета НИП должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НИП;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки;
- контрагентные расходы;
- накладные расходы.

4.3.4.1 Расчет материальных затрат НИП

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3–5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты занесены в таблицу 27.

Таблица 27 – Материальные затраты

Наименование	Марка, размер	Единица измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Бумага	SvetoCopy, 210×297 мм	лист	310	0,5	155
Картон	SvetoCopy, 210×297 мм	лист	6	5	30
Степлер	Attache до 22 листов	шт	1	60	60
Металлические скобы	24/6	шт	30	0,14	4,2

Продолжение таблицы 27

Картридж	ic-h109 №655	шт	3	800	2400
Интернет	TPUNet	Гб	5	100	500
Ручка	Parker Jotter S0162540/S0705660, 08 мм	шт	4	20	80
Карандаш	Pelikan, 05 мм	шт	3	10	30
Тетрадь	Полиграфика, 48 л	шт	3	30	90
Электроэнергия	Томскэнергосбыт	кВт/час	114	2,7	307,8
Эпоксидная смола ЭД- 20	Химпродукт, объем 500 мл	мл	1500	1,2	1800
Отвердитель ПЭПА	Химпродукт, объем 50 мл	г	150	1,8	270
Борная кислота	Самарская ФФ, упаковка 10 г	г	30	6	180
МУНТ (многослойные углеродные нанотрубки)	НГТУ, нанодисперсный порошок	г	10	–	–
Гидрокарбонат натрия	Уральский промышленный холдинг АМК-Групп, упаковка 500 г	г	30	0,06	1,8
Пластиковая пробирка	ООО «НордЛаб», объем 1,5 мл	шт	45	4	180
Силиконовая форма	Delicia, 5 см, упаковка 6 шт	шт	45	16	720
Силиконовый коврик	Delicia, 200×300 мм	шт	3	50	150
Медицинский шприц	Здравторг, объем 10 мл	шт	14	8	112
Линейка	ООО АгроСистемПрибор р, длина 30 см	шт	1	20	20
Ацетон	Химик, объем 500 мл	мл	500	0,12	60
Всего за материалы					7150,8
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)					350
Итого по статье С _м					7500,8

Итого материальные затраты на проведение научно-исследовательской работы составили 7500,8 рублей.

Согласно исследованию, приведенному в данной работе, затраты по статье «специальное оборудование для научных работ» не предусматриваются.

4.3.4.2 Основная и дополнительная заработная плата

В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20–30 % от тарифа или оклада. Расчет основной заработной платы сводится в таблице 28.

Таблица 28 – Расчет основной заработной платы

№ п/п	Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.			Зарплата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс. руб.			Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс. руб.		
			Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Составление и утверждение темы проекта	Руководитель	2	2	2	3,6	3,6	3,6	7,2	7,2	7,2
2	Выдача задания по тематике проекта	Руководитель	1	1	1	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
3	Выбор направления исследования	Руководитель, студент	1	2	1	1,8	3,6	1,8	1,8	7,2	1,8
4	Постановка задачи	Студент	1	1	1	0,8	0,8	0,8	0,8	1,6	1,2
5	Определение стадий, этапов и сроков разработки проекта	Руководитель, студент	3	1	2	4,4	4,4	4,4	8,8	4,4	6,6
6	Подбор литературы по тематике работы	Студент	7	6	7	0,8	0,8	0,8	5,6	7,2	6,4
7	Сбор материалов и анализ существующих методик	Студент	12	13	10	0,8	0,8	0,8	11,2	12	12
8	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Студент	7	7	7	0,8	0,8	0,8	6,4	6,4	6,4
9	Анализ конкурентных методик	Студент	5	5	5	0,8	0,8	0,8	4	4,8	4
10	Выбор наиболее подходящей и перспективной методики	Руководитель, Студент	3	2	3	4,4	4,4	4,4	13,2	5,9	13,2

Продолжение таблицы 28

11	Проведение экспериментов	Студент	14	15	18	0,8	0,8	0,8	11,2	12	12
12	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент	5	5	8	0,8	0,8	0,8	5,6	4	6,4
13	Согласование полученных данных с научным руководителем	Руководитель, Студент	2	1	2	4,4	4,4	4,4	8,8	4,4	6,6
14	Оценка эффективности полученных результатов	Студент	2	2	2	0,8	0,8	0,8	1,6	2	2,4
15	Работа над выводами по проекту	Студент	1	1	1	0,8	0,8	0,8	1,6	1,6	1,6
16	Составление пояснительной записки к работе	Руководитель, студент	4	4	4	0,8	0,8	0,8	4,8	4	4,8
Итого:									97	89,1	99,4

Проведем расчет заработной платы относительно того времени, в течение которого работал руководитель и студент. Принимая во внимание, что за час работы руководитель получает 450 рублей, а студент 100 рублей (рабочий день 8 часов).

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (9)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{осн}$).

Должностной оклад руководителя (доктора наук) составляет 36800 рублей (без учета районного коэффициента), а студента 23000 рублей [36]. Учитывая районный коэффициент (1,3 для Томска) заработные платы составят 47840 рублей для руководителя и 29900 рублей для студента.

Расчет дополнительной заработной платы определяем по формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (10)$$

где, $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15).

Таким образом, заработная плата руководителя равна 53580,8 рублей, студента – 33488 рублей.

4.3.4.3 Отчисления на социальные нужды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (11)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2017 г. согласно налоговому кодексу РФ, глава 34, для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность установлен размер страховых взносов равный 27,1% [37].

Таблица 29 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб			Дополнительная заработная плата, руб		
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Руководитель проекта	36000	23400	32400	5400	3510	4860
Студент-дипломник	42400	43200	44400	6360	6480	6660
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271					
Итого						
Исполнение 1	24433,4 руб.					
Исполнение 2	20755,9 руб.					
Исполнение 3	23934,7 руб.					

4.3.4.2 Накладные расходы

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (12)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%. Таким образом, наибольшие накладные расходы равны:

при первом исполнении $Z_{\text{накл}} = 103291 \cdot 0,16 = 16526,6$ руб;

при втором исполнении $Z_{\text{накл}} = 98881,5 \cdot 0,16 = 15821,04$ руб;

при третьем исполнении $Z_{\text{накл}} = 114526,5 \cdot 0,16 = 18324,24$ руб.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИП (таблица 30).

Таблица 30 – Группировка затрат по статьям

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НТИ	2957,6	2340,6	2262,8
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	–	–	–
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	66000	65900	76800
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей	9900	9885	11520
5. Отчисления во внебюджетные фонды	24433,4	20755,9	23943,7
6. Научные и производственные командировки	–	–	–
7. Накладные расходы	16526,6	15821,04	18324,24
8. Бюджет затрат НТИ	119817,6	114702,5	132850,7

4.3.5 Организационная структура проекта

В практике используется несколько базовых вариантов организационных структур: функциональная, проектная, матричная. Для данного научно-исследовательского проекта, согласно критериям критериям выбора, была построена проектная организационная структура (рис.32).

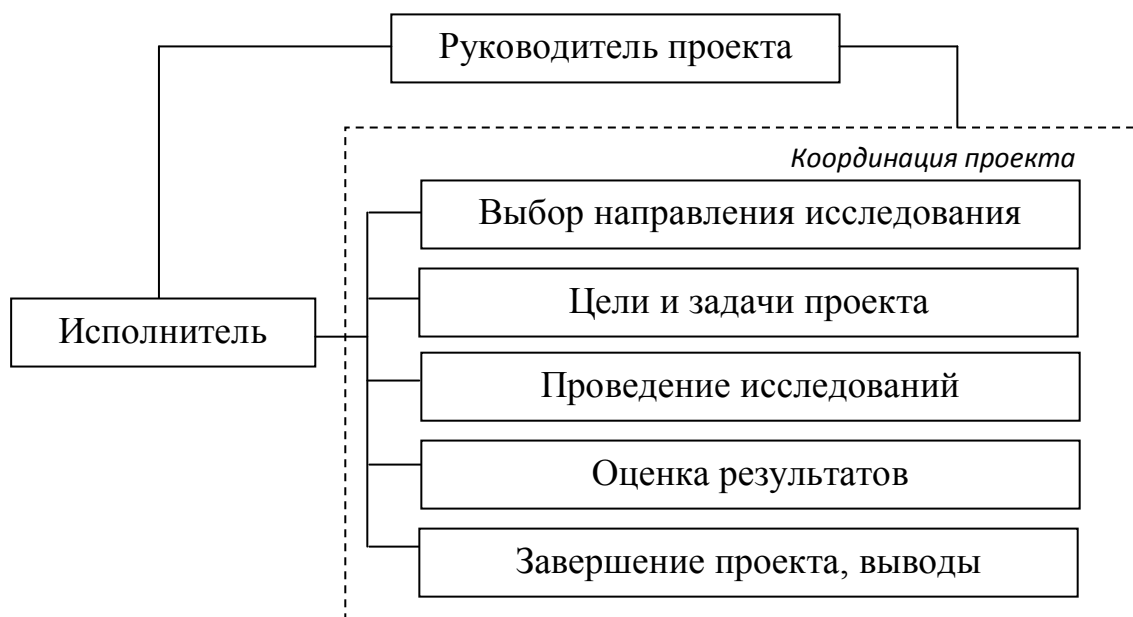


Рисунок 32 – Проектная структура проекта

В разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» были исследованы потенциальные потребители результатов научного исследования и построена карта сегментирования рынка услуг по выпуску эпоксидной смолы с улучшенными характеристиками. Проведен анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Построена интерактивная матрица проекта, в которой показаны слабые и сильные стороны, возможности и угрозы для проекта.

Проведена оценка готовности научного проекта к коммерциализации. По значению $B_{\text{сум}}$ для степени проработанности проекта определено, что данный проект соответствует средней перспективности.

Определены ключевые события научно-исследовательского проекта, определены их даты и результаты (таблица 23). Составлен полный перечень работ, проводимых при исследовании влияния высокодисперсных наполнителей на горючесть и термическую стабильность эпоксидных композитов, данные сведены в таблицу 24, общее число работ – 26.

Разработан календарный план-график проведения научного исследования (таблица 25). Время работы над проектом – с марта по май.

Рассчитан бюджет научного исследования. Итоговые данные сведены в таблицу 30. Построена проектная организационная структура научно-исследовательского проекта.

5 Социальная ответственность

В текущем разделе рассматриваются вопросы социальной ответственности, охраны труда и техники безопасности, связанные с работой в лаборатории, а также разрабатываются мероприятия по предотвращению воздействия на здоровье работников лаборатории опасных и вредных факторов, создание безопасных условий труда.

В работе рассматривается аудитория №256, которая расположена на втором этаже 8 учебного корпуса ТПУ по адресу Усова 7. В данной аудитории расположены: 6 персональных компьютера, 5 из которых имеют ЖК мониторы, а 1 – ЭЛТ; лабораторное оборудование; проектор и экран. Габариты помещения: 12х6,5х4м. Стены окрашены матовой краской светло-бежевых тонов, потолки светлые. В кабинете 4 оконных проема размером 1,6х2,2 м, общая площадь которых равна 14,08 м².

5.1 Профессиональная социальная безопасность

5.1.1 Анализ вредных и опасных производственных факторов

Во время проведения работ в лаборатории, работник может столкнуться с рядом различных вредных и опасных факторов, представленных в таблице 1.

Таблица 31 – Опасные и вредные факторы при изготовлении образцов эпоксидных композитов

Наименование видов работ	Вредные и опасные факторы	Нормативные документы
Работа в лаборатории: 1) Организация рабочего места; 2) Изготовление образцов эпоксидных композитов с использованием отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамин) 3) Отверждение образцов в течении 24 часов 4) Обработка полученных	1. Повышенная или пониженная температура рабочей зоны; 2. Повышенная или пониженная влажность воздуха; 3. Недостаточная освещенность рабочей зоны; 4. Повышенный	ГОСТ 12.1.007 – 76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»; ГОСТ 12.2.003 – 91 «ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности»; ГОСТ 12.1.005 – 88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»; ГОСТ 12.1.038 – 82 «ССБТ. Электробезопасность. Предельно

Наименование видов работ	Вредные и опасные факторы	Нормативные документы
данных за компьютером	уровень шума на рабочем месте; 5. Электрический ток; 6. Вредные вещества.	допустимые уровни напряжений прикосновения и токов»; СП 52.13330 – 2011 «Естественное и искусственное освещение»; СП 5159 – 89 «Санитарные правила при производстве и применении эпоксидных смол и материалов на их основе»; ГОСТ 12.4.011 – 89 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация».

5.1.1.1. Параметры микроклимата

Параметры микроклимата являются оптимальными, если они при систематическом и длительном воздействии на человека гарантируют сохранение адекватного функционирования и теплового состояния организма, создают условия теплового оптимума и являются основой для высокого уровня работоспособности. Допустимые и оптимальные значения параметров микроклимата устанавливаются в соответствии с ГОСТ 12.1.005 – 88, исходя из категории тяжести выполняемой работы, величины избытков явного тепла и периода года [38].

На условия работы в помещении влияют такие параметры как температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Нормы параметров микроклимата для помещения без избытка выделения тепла для работ второй категории тяжести приведены в таблице 32 согласно [39].

Таблица 32 – Нормы параметров микроклимата

Наименование параметров и единицы измерения	В холодное время	В теплое время
Температура, °С	20...22	22...25
Относительная влажность, %	30...60	30...60
Скорость движения воздуха, м/с	Не более 0,2	Не более 0,5

В нашем помещении температура: зимой $t = 20 - 22$ °С; летом $t = 22 - 25$ °С. Влажность 55%, скорость движения воздуха – 0,2 м/с. Эти данные соответствуют нормам.

5.1.1.2. Освещенность

Немаловажную роль имеет освещенность рабочего места. От степени освещенности напрямую зависит не только здоровье глаз и работоспособность человека, но еще и его физическое и психоэмоциональное состояние.

Оценка освещенности рабочей зоны необходима для обеспечения нормативных условий работы в помещениях и проводится в соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Согласно СанПиНу норма освещенности для лаборатории в высшем учебном заведении составляет 400 Лк [40]. В аудитории № 256 освещенность в пределах нормы.

5.1.1.3 Производственный шум

Шум является одним из наиболее распространенных в производстве факторов. Он создается работающим оборудованием, преобразователями напряжения, работающими осветительными приборами дневного света, а также проникает извне. Шум является одним из часто встречающихся факторов внешней среды, которые пагубно воздействуют на организм человека. Действие шума разнообразно: от затруднения разборчивости речи, провоцирования снижения работоспособности, повышения утомляемости, до вызова необратимых изменений в органах слуха человека. Кроме органов слуха, шум оказывает свое воздействие на весь организм человека. Люди, работающие при постоянных шумовых эффектах, жалуются на головную боль, быструю утомляемость, бессонницу и сонливость, ослабляется внимание, ухудшается память.

Нормативным документом, регламентирующим уровни шума для различных рабочих мест, является ГОСТ 12.1.003 – 80 [41].

Шум на рабочих местах создается внутренними источниками – вентиляторы в ЭВМ, и внешними источниками – шум с улицы.

Согласно паспорта ЭВМ уровень ее шумов не превышает 42 дБ, а нормы для проведения исследовательской работы с использованием ЭВМ – 50 дБ.

Поэтому никаких мер защиты от шума в нашем помещении не требуется и не предусмотрено.

5.1.1.4 Электробезопасность

В процессе использования электроприборов и электрооборудования может возникнуть опасность поражения электрическим током. По опасности поражения током лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности.

5.1.1.5 Вредные вещества

Объектом исследования являлась эпоксидная смола марки ЭД-20. По химическому строению эпоксидная смола ЭД-20 представляет собой синтетическое олигомерное соединение на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. Эпоксидная смола не взрывоопасна, но горит при внесении в источник огня. Летучие компоненты – толуол и эпихлоргидрин относятся к веществам 2-го класса опасности по степени воздействия на организм человека. Для отверждения эпоксидной смолы использовался отвердитель ПЭПА (полиэтиленполиамин). В результате смешения основного компонента с отвердителем, эпоксидная смола необратимо затвердевает и приобретает новые физико-химические свойства. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) – темно-окрашенная жидкость плотностью 950...1050 кг/м³ с резким запахом аммиака. Отвердитель полиэтиленполиамин относится к 3 классу опасности, поэтому очень важно соблюдать требования транспортировки и применять штатную транспортировочную тару.

5.1.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

Согласно проведенному анализу, в лаборатории могут возникнуть следующие вредные и опасные производственные факторы:

- опасность поражения электрическим током;

- токсическое, раздражающее, сенсibiliзирующее действие вредных химических веществ, возможность поражения кожных покровов.

Чтобы исключить опасность поражения электрическим током необходимо соблюдать следующие правила электробезопасности:

- перед включением прибора в сеть должна быть визуально проверена его электропроводка на отсутствие возможных видимых нарушений изоляции, а также на отсутствие замыкания токопроводящих частей на корпус;

- при появлении признаков замыкания необходимо немедленно отключить от электрической сети устройство и устранить неисправность;

- запрещается при включенном устройстве одновременно прикасаться к приборам, имеющим естественное заземление (например, радиаторы отопления, водопроводные краны и др.)

- запрещается эксплуатация оборудования в помещениях с повышенной опасностью;

- запрещается включать и выключать устройство при помощи штепсельной вилки. Штепсельную вилку включать и выключать из розетки можно только при выключенном устройстве [42].

Существуют следующие способы защиты от поражения током в электроустановках:

- предохранительные устройства;
- защитное заземление;
- применение устройств защитного отключения;
- зануление.

Самый распространенный способ защиты от поражения током при эксплуатации измерительных приборов и устройств – защитное заземление, которое предназначено для превращения «замыкания электричества на корпус» в «замыкание тока на землю» для уменьшения напряжения прикосновения и напряжения шага до безопасных величин (выравнивание потенциала) [43].

Возможность поражения эпоксидной смолой может возникнуть в результате несоблюдения норм безопасности при работе с эпоксидными смолами. При работе с эпоксидными смолами возможны два пути проникновения в организм вредных веществ: ингаляционный и кожный. Ингаляционный обусловлен наличием в смолах летучих компонентов – эпихлоргидрина и толуола (не более 0,9 % по массе), кожный – непосредственным контактом с летучими и нелетучими компонентами смолы. Наибольшую опасность представляют заболевания кожи, возникающие от непосредственного контакта и в результате сенсибилизации. Дерматиты сопровождаются иногда раздражением глаз и верхних дыхательных путей.

Работающие с эпоксидными смолами должны быть обеспечены спецодеждой и индивидуальными средствами защиты по ГОСТу 12.4.011 – 89 [44]. Все операции при работе с эпоксидными смолами должны проводиться в помещениях оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией, а так же местной вытяжной вентиляцией. Вытяжную вентиляцию рекомендуется располагать так, чтобы летучие вещества не попадали в зону дыхания рабочих. Кратность воздухообмена должна составлять не менее 5 раз. Контроль за состоянием воздушной среды осуществляется по ГОСТу 12.1.005 – 88 [38].

Брызги смол должны быть немедленно удалены сухими марлевыми тампонами. Затем пораженное место следует обработать этиловым спиртом, тщательно промыть водой с мылом, осушить бумажным полотенцем одноразового пользования и смазать мягкой мазью на основе ланолина, вазелина или касторового масла.

Работы с эпоксидными смолами и материалами на их основе должны проводиться в защитной спецодежде.

Для защиты кожи рук от воздействия эпоксидных смол лаборант должен обеспечиваться резиновыми перчатками вместе с нитяными, надеваемыми под резиновые, или полиэтиленовыми перчатками на бязевой подкладке. При выполнении работ, связанных с возможностью случайного незначительного

загрязнения рук неотвержденными эпоксидными смолами и композициями на их основе, рекомендуется наносить на кожу рук специальные защитные пасты (паста ИЭР-1, паста МП-1). Запрещается использовать пасты, содержащие жировые вещества, так как эпоксисоединения и отвердители являются жирорастворимыми веществами.

Все рабочие, имеющие контакт с химическими веществами, должны после смены мыться в душе. Для профилактики грибковых заболеваний их необходимо обеспечить индивидуальной открытой защитной обувью [45].

5.2 Экологическая безопасность

5.2.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду

Неотвержденные эпоксидные смолы представляют собой растворимые и плавкие реакционноспособные олигомерные продукты, способные под действием отвердителя образовывать сшитые полимеры.

Роль полимеров как конструкционных материалов проявляется с развитием строительства объектов химической промышленности, цветной металлургии, целлюлозно-бумажной и полиграфической промышленности, пищевой и многих других, связанных с использованием разнообразных агрессивных продуктов – органических и неорганических кислот, растворителей, щелочей.

Среди крупнейших потребителей полимерных материалов на одном из первых мест стоит строительная индустрия. Широкому применению полимерных материалов в строительстве способствуют не только высокая химическая стойкость, хорошие декоративные свойства многих из них, но и сравнительная простота применения, технологичность и другие свойства.

В связи с этим в самых разнообразных отраслях промышленности все ошутимей сказывается отсутствие строительных материалов, которые сочетали бы высокую химическую стойкость с высокой прочностью и долговечностью.

В то же время необходимо отметить, что полимерные материалы, и в том числе синтетические смолы, еще сравнительно дороги и дефицитны.

Поэтому в настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом [46].

5.2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

Учитывая специфические свойства полимерных материалов (они не подвергаются гниению, коррозии), проблема их утилизации носит прежде всего экологический характер. Общий объём захоронения твёрдых бытовых отходов составляет около 4 млн т в год. От общего уровня отходов перерабатываются только 5...7 % их массы. По данным на 1998 г. в усреднённом составе твёрдых бытовых отходов, поставляемых на захоронение, 8 % составляет пластмасса, т.е. 320 тыс. т в год [46].

Наиболее приемлемым способом переработки полимерных отходов, содержащихся в бытовом мусоре, является их переработка вместе с мусором: сжиганием, спеканием в блоки с последующим захоронением, вывозом на санитарные контролируемые свалки. Однако при наличии дефицита полимерных материалов предпочтительнее является способ извлечения полимерных отходов из мусора. В настоящее время предпринимаются усилия по выделению из бытового мусора компонентов, которые могут быть использованы в качестве сырья.

В настоящее время существует два основных направления: уничтожение и утилизация. Уничтожение отходов не решает проблем защиты окружающей среды и пополнения сырьевых ресурсов и является временным вынужденным направлением, вызванным недостаточным развитием промышленности утилизации вторичного сырья. Термин «утилизация» включает все направления

полезного использования отходов. В настоящее время к уничтожению может быть отнесено только захоронение, разложение и сжигание. Современные установки по сжиганию отходов предусматривают полезное использование выделяющегося тепла.

При захоронении термопластичные отходы играют положительную роль: они практически не разлагаются с выделением газообразных и легко растворимых продуктов, загрязняющих окружающую среду, и могут служить в качестве связующего при прессовании отходов с целью их уплотнения при 100-150°C.

Наиболее универсальными методами для этих целей являются пиролиз или крекинг пластмассовых отходов. Пиролиз позволяет переработать смешанные и загрязненные отходы. В результате пиролиза образуются газообразные и жидкие продукты, подобные составу нефти. Обычно пиролиз осуществляется при 400–500 °С, т. е. при более низкой температуре, чем сжигание. В газообразные продукты превращается лишь часть перерабатываемых отходов, часть же превращается в жидкость и твердые остатки. С экономической точки зрения затраты на пиролиз не превышают затраты на сжигание отходов. Путем регулирования температуры пиролиза конечные продукты могут быть, в основном, газообразные или жидкие (масла). Выход масла обычно превышает 50%. Термическое разложение полимеров позволяет во многих случаях получить олигомерные или мономерные соединения, которые после соответствующей очистки могут использоваться для производства высококачественного полимера.

Наряду с методами уничтожения и разложения отходов в последнее время наибольшее внимание уделяется их повторной переработке. Существуют два основных направления в регенерации полимерных материалов из смешанных отходов: прямое термоформование смеси в гранулят и изделия и разделение смеси на основные, составляющие компоненты с последующим их использованием [47].

Захоронение отходов пластмасс на полигонах и свалках, которое пока наиболее широко распространено у нас в стране, может рассматриваться лишь как временная мера их утилизации, так как пластмассы подвергаются разложению чрезвычайно медленно. При этом методе из сферы возможного полезного использования изымаются тысячи тонн ценного вторичного сырья.

Одним из наиболее простых способов ликвидации пластмассовых отходов является их сжигание с бытовым мусором. Разработаны и продолжают совершенствоваться различные конструкции печей сжигания: подовых, ротационных, форсуночных, с кипящим слоем и др. Предварительное тонкое измельчение и распыление отходов обеспечивают при достаточно высокой температуре практически полное их превращение в CO_2 и H_2O . Однако сжигание некоторых видов полимеров сопровождается образованием токсичных газов: хлорида водорода, оксидов азота, аммиака, цианистых соединений и др., что вызывает необходимость мероприятий по защите атмосферного воздуха. Кроме того, несмотря на значительную тепловую энергию сжигания пластмасс, экономическая эффективность этого процесса является наименьшей по сравнению с другими процессами утилизации пластмассовых отходов. Тем не менее, сравнительная простота организации сжигания определяет довольно широкое распространение этого процесса на практике [48].

В охране окружающей среды важную роль играют службы контроля качества окружающей среды, призванные проводить систематизированные наблюдения за состоянием атмосферы, воды и почв для получения фактических уровней загрязнения окружающей среды.

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

Федеральный закон № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», принятый 22 июля 2008 г., определяет основные положения технического регулирования в области пожарной безопасности и устанавливает общие требования пожарной безопасности к объектам защиты (продукции), в том числе к зданиям и сооружениям, промышленным объектам, пожарно-технической продукции и продукции общего назначения [49].

Источником возгорания может оказаться неисправность и неправильная эксплуатация электроустановок. Возникновение пожара при работе с оборудованием может быть как электрического, так и неэлектрического характера.

Причины возникновения пожара неэлектрического характера:

- халатное неосторожное обращение с огнем (курение, оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня);
- самовоспламенение и самовозгорание веществ.

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

Для устранения причин возникновения пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- а) сотрудники лаборатории должны пройти противопожарный инструктаж;
- б) сотрудники обязаны знать расположение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться;
- в) необходимо обеспечить правильный тепловой и электрический режим работы оборудования;

г) пожарный инвентарь и первичные средства пожаротушения должны содержаться в исправном состоянии и находиться на видном, легкодоступном месте.

Пожарная безопасность объектов народного хозяйства, в том числе электрических установок, регламентируется ГОСТ 12.1.004 – 91 «Пожарная безопасность. Общие требования» [50], а также строительными нормами и правилами, межотраслевыми Типовыми правилами пожарной безопасности на отдельных объектах.

Здание, в котором находится лаборатория, воздвигнуто из устойчивого к воздействию пожара материала, а именно кирпича, и относится к зданиям второй степени огнестойкости.

Согласно ФЗ РФ №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22 июля 2008 г., статья 32 о классификации зданий, сооружений и пожарных отсеков по функциональной пожарной опасности, лаборатория относится к классу Ф4.2 – здания образовательных организаций высшего образования, организаций дополнительного профессионального образования [49]. В качестве возможных причин пожаров можно указать следующие:

- различные короткие замыкания;
- опасна перегрузка сетей, влекущая за собой сильный нагрев токоведущих частей и загорание изоляции;
- нередко пожары происходят при пуске оборудования после ремонта.

Для предупреждения пожаров от короткого замыкания, перегрузок, необходимы правильный выбор, монтаж и соблюдение требуемого режима эксплуатации электросетей, дисплеев и других электрических средств автоматизации.

Мероприятия, необходимые для предупреждения пожаров:

- проведение противопожарного инструктажа;
- соблюдение норм, правил при установке оборудования, освещения, направленных на предупреждение возникновения пожара;
- эксплуатация оборудования в соответствии с техническим паспортом;
- рациональное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования;
- запрещение курения в неустановленном месте.

Для тушения пожаров используются воздушно-механическая пена, углекислый газ, а также галогидрированные углеводороды.

На этаже имеются порошковые огнетушители ОП-4 и углекислотные огнетушители ОУ-5.

5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС

На случай возникновения пожара в лаборатории должны быть в наличии первичные средства тушения пожара. Так как основная опасность – неисправность электропроводки, то при пожаре необходимо немедленно обесточить электросеть в помещении. Главный рубильник должен находиться в легкодоступном месте. До момента выключения рубильника, очаг пожара можно тушить сухим песком или углекислотными огнетушителями. Одновременно с этим необходимо сбить пламя, охватившее горючие предметы, расположенные вблизи проводников.

Водой и химическими пенными огнетушителями горящую электропроводку следует тушить только тогда, когда она будет обесточена.

При возникновении пожара обязанности по его устранению должны быть четко распределены между работниками лаборатории.



Рисунок 33 – План эвакуации из учебной лаборатории 256 корпуса №8 ТПУ при возникновении пожара

5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

Действие норм трудового законодательства и иных нормативных правовых актов, содержащих нормы трудового права по кругу лиц, означает, что они распространяются на всех работников (общие нормы) либо охватывают лишь их отдельные категории (специальные нормы). В соотношении общих и специальных норм выражается единство и дифференциация (различие) правового регулирования труда.

Единство проявляется в общих нормах трудового права, распространяющихся на всех работников и всех работодателей на территории Российской Федерации, что получило свое закрепление, как известно, в Трудовом кодексе.

Все работодатели (физические лица и юридические лица, независимо от их организационно-правовых форм и форм собственности) в трудовых

отношениях и иных непосредственно связанных с ними отношениях с работниками обязаны руководствоваться положениями трудового законодательства и иных актов, содержащих нормы трудового права [51].

Дифференциация правового регулирования труда (т.е. различие) выражается в специальных нормах, применяемых лишь к определенным работникам, и проводится законодателем, учитывающим в нормах права ее основания. Основаниями дифференциации, создающей специальные нормы (льготы, ограничения), являются:

- вредность и тяжесть условий труда;
- климатические условия Крайнего Севера и приравненных к нему мест;
- субъектные основания: физиологические особенности женского организма (его детородная функция и материнская роль), а также социальная роль одинокой матери (одинокоего отца), лиц с семейными обязанностями, психофизиологические особенности неокрепшего организма и характера подростка, ограниченная трудоспособность инвалидов;
- специфика краткой трудовой связи временных и сезонных работников;
- особенность трудовой связи членов производственных кооперативов, членов коллегиального исполнительного органа юридического лица;
- особенности труда в данной отрасли (отраслевая дифференциация), сочетание труда с обучением;
- специфика содержания труда и ответственный характер труда государственных служащих, судей, прокуроров, специфика и ответственность труда работников транспортных отраслей, значение и роль труда в руководстве производством руководителей организаций.

Дифференциация (различие) норм трудового права выражается в специальном законодательстве для некоторых категорий работников, т. е. в специальных нормативных актах трудового права и специальных нормах в общих актах.

Дифференциация трудового права и ее результат – специальное законодательство дает всем работникам равную возможность реализовывать свои конституционные трудовые права, обеспечивая их осуществление особенностями правового регулирования труда (дифференциацией) отдельных категорий работников, нуждающихся в дополнительной защите от производственных вредностей или с учетом характера их труда, трудовой связи.

Виды специальных норм трудового права:

- нормы-льготы, предоставляющие дополнительные гарантии трудовых прав (большинство среди специальных норм);
- нормы-приспособления, подстраивающие общие нормы к данным условиям труда (например, отраслевая дифференциация, т. е. по отраслям народного хозяйства, содержит в основном нормы-приспособления);
- нормы-изъятия (ограничивают права по сравнению с общими нормами для некоторых работников – временных, сезонных, государственных служащих и др.).

5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Рабочее место должно обеспечивать возможность удобного выполнения работ в положении сидя или стоя или в положениях и сидя, и стоя. При выборе положения работающего необходимо учитывать:

- физическую тяжесть работ;
- размеры рабочей зоны и необходимость передвижения в ней работающего в процессе выполнения работ;
- технологические особенности процесса выполнения работ (требуемая точность действий, характер чередования по времени пассивного наблюдения и физических действий, необходимость ведения записей и др.) [52].

При выполнении работ, требующих общего (периодического) наблюдения за ходом технологического процесса (синтез смол, приготовление компаундов, пропитка смолами наполнителей, прессование и др.), должна быть обеспечена возможность чередования рабочей позы «стоя» с позой «сидя» [45].

Рабочее место должно обеспечивать выполнение трудовых операций в пределах зоны досягаемости моторного поля. Выполнение трудовых операций «часто» и «очень часто» должно быть обеспечено в пределах зоны легкой досягаемости и оптимальной зоны моторного поля.

При проектировании оборудования и организации рабочего места следует учитывать антропометрические показатели исследователя. Организация рабочего места и конструкция оборудования должны обеспечивать прямое и свободное положение корпуса тела работающего или наклон его вперед не более чем на 15° .

Конструкцией производственного оборудования и организацией рабочего места должно быть обеспечено оптимальное положение работающего, которое достигается регулированием высоты рабочей поверхности [53].

При выборе помещения надо учитывать, что норма площади служебных помещений должна составлять не менее $4,5 \text{ м}^2$ на одного работника. При выполнении данной научно-исследовательской работы было задействовано 2 человека: научный руководитель и студент-исполнитель. Кроме того принимается во внимание возможность установки и размещения оборудования и, прежде всего, персональных ЭВМ, принтеров, лабораторного оборудования. Поэтому, определив состав и тип предполагаемых к размещению технических средств и вспомогательного оборудования, учитывают суммарную площадь, необходимую для их размещения. Скопление в небольшом помещении большого количества средств автоматизации и механизации значительно изменяет микроклимат в комнате, условия труда и приводит к быстрой утомляемости. Поэтому расчёт площади на одного сотрудника, работающего за дисплеем компьютера, ведётся от нормы $4,5 \text{ м}^2$ на человека, согласно СанПиН

2.2.2/2.4.1340–03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» [54]. Помещение всегда должно быть хорошо проветриваемым или оборудованным кондиционерами. Повышенные требования к вентиляции (скорости воздухообмена) предъявляют скоростные копировальные и печатающие устройства.

Не меньшее значение имеет правильное освещение рабочих мест. Недостаток освещения часто является одной из причин быстрой утомляемости. Наилучшим признано естественное освещение. Свет должен падать слева или спереди. Искусственное освещение рабочих мест может быть общим (светильники расположены на потолке) или местным, когда на каждом рабочем месте имеется настольная лампа. Оно должно быть достаточным по уровню и равномерности освещения.

При наличии компьютеров для устранения бликов на экране дисплея светильники общего освещения монтируются не на потолке, а в верхней части стенных панелей.

В помещении рекомендуется поддерживать температуру 22–24 °С, а влажность 60-40%.

При размещении рабочего места и оборудования учитываются размеры, рекомендуемые для проходов:

- между отопительными приборами и рабочим столом – 55 см;
- между стеной и столом – 65 см.

Не желательно располагать экран дисплея напротив окон, а работающему на дисплее – сидеть лицом к окнам [55].

Габариты мебели должны соответствовать площади помещения. Она не должна загромождать комнату. Данные требования, предъявляемые для рабочего места, при выполнении научно-исследовательской работы были соблюдены.

Проведя анализ вредных и опасных производственных факторов на рабочем месте в учебной аудитории №256 учебного корпуса №8, можно

сделать вывод о том, что в данном помещении соблюдаются все требования нормативно-правовых документов, что является подтверждением безопасности данного места работы. Нарушений экологической безопасности на рабочем месте не выявлено, угрозы для жизни и здоровья людей не наблюдается.

Заключение

В данной работе исследована возможность направленного регулирования свойств эпоксидных композитов с применением наполнителей МУНТ, борной кислоты и гидрокарбоната натрия в высокодисперсном состоянии.

В результате выполненной работы были решены задачи, поставленные в процессе исследования, и получены следующие результаты:

1. В ходе проведения термического анализа было выявлено, что наполнитель ортоборная кислота оказывает положительное влияние на течение процесса термоокислительной деструкции эпоксидных композитов. Наблюдается тенденция увеличения выхода остатка (до 20,1%) с повышением концентрации наполнителя H_3BO_3 . Использование гидрокарбоната натрия в качестве наполнителя неоднозначно отразилось на процессе термоокислительной деструкции эпоксидных композитов. На начальной стадии $NaHCO_3$ наблюдалось ускорение процесса термического разложения, а на конечной этот процесс замедлялся. Совместное использование наполнителей гидрокарбоната натрия и борной кислоты привело к замедлению деструкции на всех стадиях этого процесса. Таким образом, термогравиметрический анализ показал, что использование наполнителя ортоборной кислоты в качестве антиперена как отдельно, так и в комбинации с гидрокарбонатом натрия приводит к улучшению термической стабильности эпоксидных композитов. Помимо этого, увеличение выхода остатка по окончании термоокислительной деструкции говорит о снижении количества выделяющихся газообразных продуктов.

2. С помощью масс-спектрометрического метода анализа были исследованы температурные зависимости выхода молекулярных ионов основных выделяющихся газообразных продуктов термического разложения эпоксидных композитов, таких как: метан, вода, окись углерода, формальдегид, двуокись

углерода, хлорметан и бензол. Самые высокие ионные токи характерны для окиси углерода, воды, двуокиси углерода и метана. Данный метод не позволяет дать количественную оценку образования летучих продуктов для сравнения интенсивности их выделения с введением наполнителей, но дает возможность увидеть качественные изменения интенсивности выделяющихся газов на различных стадиях термоокислительной деструкции композитов.

3. В работе было исследовано влияние наполнителей H_3BO_3 , NaHCO_3 и МУНТ на физико-механические характеристики эпоксидных полимеров. Была установлена оптимальная для сохранения высоких механических характеристик концентрация борной кислоты в эпоксидных композитах – 10 %. Бикарбонат натрия в малых количествах (до 1 %) благоприятно влияет на физико-механические характеристики, однако при больших концентрациях наблюдается ухудшение этих показателей (модуль упругости уменьшается). Введение в полимер МУНТ улучшает прочностные свойства эпоксидных композитов.

4. При оценке влияния наполнителей на основе борной кислоты, МУНТ и гидрокарбоната натрия на горючесть эпоксидных композитов экспериментальным методом (определение температуры воспламенения образцов), выявлено, что введение наполнителей NaHCO_3 и H_3BO_3 приводит к увеличению температур воспламенения образцов, по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером. Наполнитель МУНТ концентрацией 0,5 масс.% не оказывает негативного влияния на горючесть эпоксидных композитов. Комбинация 0,5 масс.% МУНТ с борной кислотой 15 масс.% приводит к увеличению температуры воспламенения эпоксидных композитов на их основе. влияния на время и температуру воспламенения эпоксидных композитов. Наполнитель H_3BO_3 как отдельно, так и в комбинации с 0,5 масс. % МУНТ способствует увеличению времени индукции образцов до 7,1 минут.

5. Для косвенной оценки горючести эпоксидных полимеров был использован метод кислородного индекса. Согласно полученным результатам, для образцов, наполненных гидрокарбонатом натрия и образца с 5% NaHCO_3 и 10% H_3BO_3 , величина КИ лежит в интервале от 21 до 26. Это говорит том, что таким композиционным материалам свойственно медленное горение, как правило, такие вещества плавятся. С увеличением концентрации наполнителей гидрокарбоната натрия NaHCO_3 величина КИ растет. При комбинированном использовании соды и ортоборной кислоты кислородный индекс увеличивается до 26%. Повышение кислородного индекса свидетельствует о снижении горючести исследуемых эпоксидных композитов, что объясняется разложением наполнителей при повышении температуры на воду и углекислый газ.

Исходя из полученных результатов проведенных анализов в работе, была установлена оптимальная для уменьшения пожароопасности и улучшения эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов концентрация и комбинация наполнителей – совместное использование наполнителя МУНТ 0,5 масс. % и борной кислоты 15 масс. %.

Список публикаций

1. Амелькович Ю.А., Назаренко О.Б., Мельникова Т.В. Оценка влияния наполнителя на термическую стабильность эпоксидных композитов // Контроль. Диагностика. – 2014. – № 13. – С. 46–50.
2. Мельникова Т.В., Назаренко О.Б. Влияние борной кислоты на характеристики горючести эпоксидных полимеров // Вестник науки Сибири. – 2015 – №. Спецвыпуск (15). – С. 108–112.
3. Назаренко О.Б., Мельникова Т.В. Термическая стабильность эпоксидных композитов, наполненных высокодисперсными порошками сахаптинского цеолита // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Международной научной конференции. В 2-х томах, Томск, 21–22 Мая 2015. – Томск: ТГУ, 2015. – Т. 2. – С. 169–171.
4. Амелькович Ю.А., Мельникова Т.В., Назаренко О.Б., Путенпуракалчира М.В. Влияние высокодисперсных порошков борной кислоты на параметры термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: материалы XX Всероссийской научно-технической конференции, Томск, 2–4 Декабря 2014. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 111–113.
5. Амелькович Ю.А., Мельникова Т.В., Назаренко О.Б., Путенпуракалчира М.В. Исследование термической деструкции эпоксидных полимеров, наполненных высокодисперсными порошками борной кислоты // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: материалы XX Всероссийской научно-технической конференции, Томск, 2–4 Декабря 2014. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 116–118.
6. Мельникова Т.В. Исследование влияния добавок ортоборной кислоты на свойства эпоксидных композитов [Электронный ресурс] // Неразрушающий контроль: сборник трудов V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность». В 2 т, Томск, 26–30 Мая 2014. – Томск: ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 180–184. – Режим доступа: http://portal.tpu.ru/files/departments/publish/INK_KONFERENTCIIa_NERAZRNER_KONTROL%60_TOM_2.pdf.
7. Мельникова Т.В. Влияние наполнителей на основе борной кислоты на горючесть эпоксидных композитов // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской

научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Юрга, 27–28 Ноября 2014. – Томск: ТПУ, 2014. – С. 14–17.

8. Мельникова Т.В. Влияние борной кислоты на термические и механические характеристики эпоксидных композитов // Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении: сборник трудов VI Всероссийской научно-практической конференции для студентов и учащейся молодежи, 9–11 апреля 2015 / Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 802–804.

9. Бухарева П. Б., Мельникова Т. В. Влияние борной кислоты на газообразные продукты термоокислительной деструкции эпоксидных композитов // Химия и химическая технология в XXI веке: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва, 25-29 мая 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – Том 2. – С. 256-258.

10. Мельникова Т.В., Фрянова К.О., Путенпуракалчира М.В. Влияние нанопорошка алюминия на термическую стойкость и механические характеристики эпоксидных композитов // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, 21–24 апреля 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 1034-1036.

11. Назаренко О. Б. , Мельникова Т. В. , Путенпуракалчира Маниян В., Нгуен А. Влияние комбинированного наполнителя на термическую стойкость эпоксидных композитов // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: материалы трудов XXI Всероссийской научно-технической конференции: в 2 т., Томск, 2–4 Декабря 2015. – Томск: Скан, 2015 – Т. 2 – С. 29–32.

12. Мельникова Т. В. Исследование влияния высокодисперстных наполнителей на термическую стабильность и механическую прочность эпоксидных композитов // Неразрушающий контроль: сборник трудов V Всероссийской научно-практической конференции «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность». В 2 т., Томск, 25–29 Мая 2015. – Томск: ТПУ, 2015 – Т. 2 – С. 281–285.

13. Мельникова Т. В., Назаренко О. Б. Влияние наполнителей на основе борной кислоты и нанопорошка меди на термические и механические характеристики эпоксидных композитов // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: материалы трудов XXI Всероссийской научно-технической

конференции: в 2 т., Томск, 2–4 Декабря 2015. – Томск: Скан, 2015 – Т. 2 – С. 225–227.

14. Мельникова Т. В. , Фрянова К. О. Влияние нанопорошков на термические и механические характеристики эпоксидных композитов [Электронный ресурс] // Россия Молодая: сборник материалов VII Всероссийской научно-практической конференции молодых учёных с международным участием, Кемерово, 21-24 Апреля 2015. – Кемерово: КузГТУ, 2015 – С. 1–5 – <http://science.kuzstu.ru/wp-content/Events/Conference/RM/2015/RM15/pages/Articles/ИТМА/4/8.pdf>.

15. Мельникова Т. В. , Русаков Д. А. , Назаренко О. Б. Термические и механические характеристики полимерных композитов на основе эпоксидной смолы и природного цеолита // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции, Томск, 3–6 Июня 2015. – Томск: ТПУ, 2015 – С. 180.

16. Nazarenko O. B., Bukhareva P. B., Melnikova T. V., Putenpurakalchira Maniyan V. Effect of Boric Acid on Volatile Products of Thermooxidative Degradation of Epoxy Polymers // Journal of Physics: Conference Series. – 2016 – Vol. 671, Article number 012041. – p. 1–5.

17. Nazarenko O. B. , Melnikova T. V. , Putenpurakalchira Maniyan V. Thermal and Mechanical Characteristics of Polymer Composites Based on Epoxy Resin, Aluminium Nanopowders and Boric Acid // Journal of Physics: Conference Series. – 2016 – Vol. 671, Article number 012040. – p. 1–5.

18. P.M. Visakh, Olga B. Nazarenko, Yulia A. Amelkovich, Tatyana V. Melnikova. Effect of zeolite and boric acid on epoxy-based composites // Polymers advanced technologies. – 2016 – DOI: 10.1002/pat3776 – p. 1–4.

19. Visak P. M., Nazarenko O. B., Amelkovich Y. A., Melnikova T. V. Thermal properties of epoxy composites filled with boric acid // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015 – Vol. 81, Article number 012095. – p. 1–7.

20. Melnikova T. V. , Nazarenko O. B. , Putkhenpurakalchira Maniyan V., Martemjyanov D. V. Effect of zeolite modification on mechanical properties of epoxy composites // 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST – 2016): Proceedings: in 2 vol., Novosibirsk, June 1–3, 2016. – Novosibirsk: NSTU, 2016 – Vol. 1 – p. 36–39.

21. Nazarenko O. B. , Sechin A. I. , Melnikova T. V. , Putkhenpurakalchira Maniyan V. Thermal characteristics of polymer composites based on epoxy resin and copper nanopowders // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia: Proceedings: in 2 vol., Saint Petersburg, September 16–23, 2016. – St. Petersburg: SPbPU, 2016 – Vol. 1 – p. 724–728.
22. Т.В. Мельникова, О.Б. Назаренко. Оценка влияния различных отвердителей и наполнителя МУНТ на пожароопасные характеристики эпоксидных композитов // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции / Юргинский технологический институт. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 43–46.
23. Putkhenpurakalchira Maniyan V., Nazarenko O. B. , Amelkovich Y. A. , Melnikova T. V. Effect of zeolite and boric acid on epoxy-based composites // Polymers for Advanced Technologies. – 2016 – Vol. 27 – №. 8. – p. 1098–1101.
24. Nguyen A., Putkhenpurakalchira Maniyan V., Nazarenko O. B. , Chandran C. S. , Melnikova T. V. Effect of electron beam irradiation on thermal and mechanical properties of epoxy polymer // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. –2017 – Vol. 168, Article number 012073. – p. 1–6.
25. Nazarenko O. B., Melnikova T. V., Putkhenpurakalchira Maniyan V. Combined effect of zeolite and boric acid on thermal behavior of epoxy composites // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017 – Vol. 128 – №. 1. – p. 169–175.
26. Putkhenpurakalchira Maniyan V., Nazarenko O. B., Chandran C. S. , Melnikova T. V., Nazarenko S. Y., Jin-Chun K. Effect of electron beam irradiation on thermal and mechanical properties of aluminum based epoxy composites // Radiation Physics and Chemistry. – 2017 – Vol. 136. – p. 17–22.

Список использованных источников

1. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
2. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокомпозиты. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.
3. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. – М.: Знание, 1981. – 64 с.
4. Федеральный закон РФ от 22 августа 2004 года № 122-ФЗ (с изм. на 19 июля 2009 года) «О пожарной безопасности».
5. Анализ обстановки с пожарами и последствий от них на территории РФ за 2015 год / Департамент надзорной деятельности и профилактической работы. – Москва, 2016. – С. 8.
6. Архипов В.А., Синогина Е.С. Горение и взрывы. Опасность и анализ последствий: учебное пособие – Томск: Изд-во ТГПУ, 2007. – 124 с.
7. Щеглов П.П., Иванников В.Л. Пожароопасность полимерных материалов. – М.: Стройиздат, 1992. – 110 с.
8. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57–63.
9. Rakotomalala M., Wagner S., Doring M. Recent developments in halogen free retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications // Materials journal. – 2010. – V. 3. – P. 4300-4327.
10. Асеева, Р.М. Горение полимерных материалов: учебник / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М. : Химия, – 1981. – 280 с
11. Дубкова, В.И. Эпоксидные нанокомпозиты на основе элементосодержащих углеродных // 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 23–28 сент., 2007: Тезисы докладов. Т. 2. Химия материалов. наноструктуры и нанотехнологии. М.: Граница. – 2007. – С. 230.
12. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
13. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. и др. Гидроксидные и оксидные порошки – эффективные пламягасящие добавки в полимеры // Проблемы и

- перспективы развития Томского нефтехимического комбината: Тез. докл. 10-го отраслевого совещания. – Томск, 1996. – С. 37.
14. Putkhenpurakalchira Maniyan V., Nazarenko O. B. , Chandran C. S. , Melnikova T. V. , Nazarenko S. Y. , Jin-Chun K. . Effect of electron beam irradiation on thermal and mechanical properties of aluminum based epoxy composites // Radiation Physics and Chemistry. – 2017 – Vol. 136. – p. 17–22.
 15. Томишко М.М., Демичева О.В., Данилов В.Д., Покровский Е.М., Скородумов В.Ф. Научная сессия МИФИ-2007. Сборник научных трудов, 2007, т. 9, с. 195–197.
 16. Томишко М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Отарашвили З.А., Томишко А.Г., Клинова Л.Л. Матер. XIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 23–28 сентября 2007, Москва.
 17. Айрапетов Г.А., Безродный О. К., Жолобов А. Л. Строительные материалы. Учебно-справочное пособие - Издание 4-е, перераб. и доп. Феникс, – 2009 г. – 699 с.
 18. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1979. – 424 с.
 19. Черкин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 230 с.
 20. Х. Ли, К. Кеввил. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия, 1973. – 415с.
 21. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1978. – 224с.
 22. Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии. – 2003. – № 8. – С. 170–173
 23. Ш.Ф. Садыгов, Н. Я. Ищенко Покрытия на основе модифицированной смолы ЭД 20 // Пластические массы. – 2006 – №6 – с. 34–36.
 24. ГОСТ 10587-84 Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам. – 20 с.
 25. Отвердители для эпоксидных смол [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.chimexltd.com/catalog/category/806>.

26. Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений – М.: Химия, 1983. – 120 с.
27. Cole R.B. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry // J. Mass Spectrom. – 2000. – № 35. – P. 763 – 772.
28. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. Под ред. В.А. Степанова, В.И. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 527 с.
29. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
30. Калиткин Н.Н. Аппроксимация: Численные методы. Учеб. пособие для вузов / Под ред. Г.М. Лизнева. – М.: «Информационные системы в экономике», 2008. – 400 с.
31. М. М. Томишко, О. В. Демичева, А. М. Алексеев, А. Г. Томишко, Л. Л. Клинова, О. Е. Фетисова. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008 – № 5 – С. 39–43.
32. ГОСТ 4648 – 2014 (ISO 178:2010) Метод испытания на статический изгиб. – М.: Стандартиформ. – 20 с.
33. ГОСТ 12.1.044–89 Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд-во стандартов. – С. 13–23.
34. Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
35. Мазур И.И., Шапиро В.Д., Ольдерогге Н.Г. Управление проектами: Учебное пособие. – М.: Омега-Л, 2004. – 664 с.
36. Томский политехнический университет [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://portal.tpu.ru/departments/otdel/peo/documents>.
37. Налоговый кодекс РФ от 05.08.2000 № 117-ФЗ (ред. от 03.04.2017 г.) / гл. 34 НК РФ // Консультант-плюс: справ.-правовая система.

38. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
39. Князевский Б.А. Охрана труда – М.: Высш. шк., 1982. – 320 с.
40. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
41. ГОСТ 12.1.003-80. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов.
42. Долин П.А. Справочник по технике безопасности. – М.: Энергия, 1981. – 590 с.
43. ГОСТ 12.1.019-2009 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. Государственный стандарт от 10.12.2009
44. ГОСТ 12.4.011-89. ССБТ. Средства защиты работающих. – М.: Изд-во стандартов. С. 2-6.
45. СП 5159-89. Санитарные правила при производстве и применении эпоксидных смол и материалов на их основе.
46. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. Проблемы утилизации полимерных отходов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8-2. – С. 331-334.
47. Левин В.С, Коростелев В.И., Эрлих Т.А. – Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1975, № 10 27–31.
48. О.А. Федяева. Промышленная экология / Конспект лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2007. – 145 с.
49. Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123-ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
50. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная опасность. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов. С. 3-4.

51. Федеральный закон от 30.12.2001 № 197-ФЗ, Трудовой кодекс Российской Федерации (ред. от 03.07.2016).
52. ГОСТ 12.2.049-80 ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования. – М.: Государственный комитет по СССР по стандартам – 15 с.
53. ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования. – М.: Госстандарт. – 9 с.
54. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы. – М.: Минздрав России, 2003. – 56 с.
55. ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения. – М.: Госстандарт России. – 13 с.

Приложение А

Раздел 3 Results of the study

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1EM51	Мельникова Татьяна Вячеславовна		

Консультант кафедры ЭБЖ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Назаренко Ольга Брониславовна	Доктор технических наук		

Консультант – лингвист кафедры ИЯФТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Данейкина Наталья Викторовна			

3 Results of the study

Polymeric materials are widely used in industry and everyday life due to such properties as low density, high strength, chemical stability, ease of processing etc. A significant disadvantage of polymeric materials and products made of them is high flammability. Burning of polymeric materials in fire leads to environmental pollution by combustion products; it causes human injury and deaths as well as entails huge economic losses. Thermal decomposition and combustion of polymers is accompanied by the release of heat, smoke and toxic gases such as carbon monoxide, carbon dioxide, formaldehyde, water, methane, ethylene, propylene, and others. Among the toxic gases carbon monoxide is considered the major cause of fire deaths.

Decrease in flammability and combustibility of polymers is an urgent problem. One of the methods of this problem decision is the incorporation of flame retardants into the polymers. The use of conventional halogenated flame retardants (bromine and chlorine) can lead to highly dangerous and persistent toxicants, having also carcinogenic action, such as phosgene, cyanogen compounds, dioxins. Therefore, current studies aimed at finding and developing environmentally friendly flame retardants.

The epoxy-diane resin ED-20 (ER) and Polyethylenepolyamine (PEPA) as a hardener were used for Preparation of the samples.

Epoxy resins are very important and widely used thermosetting polymers that find many practical applications. The incorporation of different types flame retardant into epoxy resin has been investigated in order to improve its thermal characteristics and mechanical properties.

3.1 Characteristics of fillers

3.1.1 Boric acid

Boron compounds, including boric acid, are known as effective flame retardant additives.

As a rule, boric acid is used in cellulosic products and coatings: wood, plywood, particle board, wood fibre, paper, cotton. Boron compounds reduce the flame spread of wood but may have diverse effects on hygroscopicity. Wood treated with inorganic flame-retardant salts is usually more hygroscopic than untreated wood, particularly at high relative humidity. Increases in the equilibrium moisture content of such treated wood will depend upon the type of chemical, level of chemical retention, and size and species of the wood involved.

To the best of our knowledge no systematic work has been reported on the use of boric acid as reinforcement in epoxy resin, although these composites can be used for many applications.

When heated above 170 °C, it dehydrates, forming metaboric acid (HBO₂):



Metaboric acid is a white, cubic crystalline solid and is only slightly soluble in water. Metaboric acid melts at about 236 °C, and when heated above about 300 °C further dehydrates, forming tetraboric acid or pyroboric acid (H₂B₄O₇):



The term boric acid may sometimes refer to any of these compounds. Further heating leads to boron trioxide.



The water released during the process of boric acid decomposition reduces polymer temperature and degradation. The resulting boron oxide forms a polymer protective glassy membrane on the burning surface, which makes diffusion of flammable gases into the flame difficult. Boric acid decomposition reaction is endothermic, resulting in cooling of the polymer matrix.

According to the scanning electron microscopy image (Fig. 1).

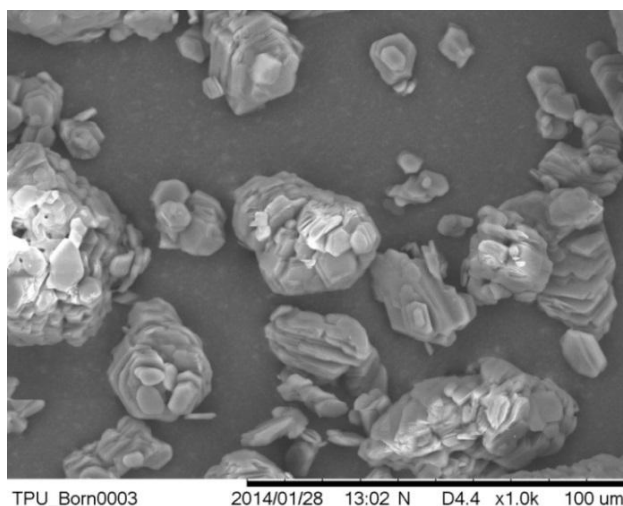


Figure 1 – Scanning electron microscope micrographs of boric acid powder

Boric acid powder is polydisperse system. The analysis of the dispersed composition of boric acid revealed that 45% of the particles have a size less than 20 μm . The powder particles are scaly of the planar layers of thickness about 100 nm.

The aim of this study was to investigate the influence of boric acid used as filler for reducing flammability, on gaseous products of thermal oxidative degradation of epoxy composites by means of a thermal analyzer coupled with a mass spectrometer.

This graduation qualification work was used powder boric acid as filler manufacturer LLC “Samara pharmaceutical factory” packaging 10 grams.

3.1.2 Multilayered carbon nanotubes

Multilayer carbon nanotubes (hereinafter MCNT) were introduced into the samples as a filler. Nanopowder MCNT was obtained at the department of technological processes and apparatus of the Novosibirsk State Technical University.

The ideal carbon nanotube is a graphite cylinder svjornutuju plane, i.e. the surface tiled hexagons, with carbon atoms at the vertices. Multilayer nanotube differ from single carbon nanotubes a much wider variety of forms and configurations. The variety of structures manifests itself in the longitudinal and transverse direction. Multilayered carbon nanotubes are carbon quasi-one-dimensional nanoscale

filamentous formations of polycrystalline graphite of cylindrical shape with an inner channel. Scanning electron microscopy data presented in Figure 2.

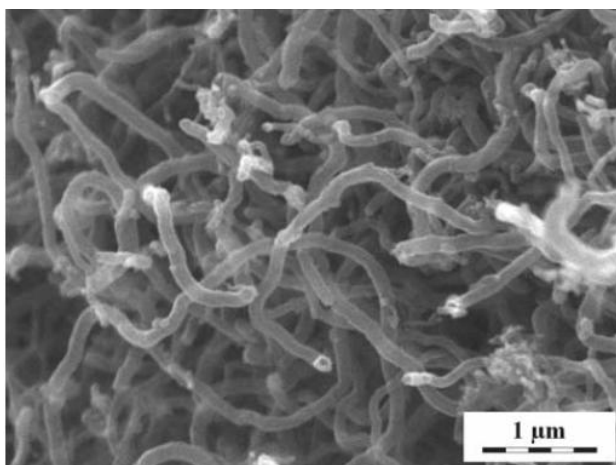


Figure 2 – Scanning electron microscope micrographs of multilayered carbon nanotubes

The use of MCNT fill is associated with a significant improvement in physical and mechanical properties. By modifying the modification of nanotubes, the Young's modulus increased by 20% compared to the initial material. The introduction of carbon multilayer nanotubes into polymers improves their strength properties. The modulus of elasticity of the composite material doubles when injected into high-density polyethylene 1% MCNT.

There was an interest in using MCNT as a filler in small additives (up to 1%) to assess its effect on the combustibility of a polymer.

3.1.3 Sodium bicarbonate

Sodium bicarbonate (NaHCO_3) is a white powder, commonly known as baking soda. In the research work, sodium bicarbonate powder was used by the manufacturer of JSC “Soda”.

Sodium bicarbonate is non-toxic and inexpensive material; when heated to a temperature of 60 °C it begins to decompose into sodium carbonate, carbon dioxide and water:



Upon further heating to 1000 °C obtained sodium carbonate decomposes into carbon dioxide and sodium oxide:



Due to the property of sodium bicarbonate to liberate CO₂ gas after decomposition, it is used as the most common chemical blowing agent to produce polymeric foams, it can be used as well as flame retardant additive to polymers and paints.

Influence of sodium bicarbonate powder on flammability and mechanical properties of epoxy composites, it was decided to explore both individually and in combination with MCNT.

3.2 Results of thermal analysis

3.2.1 Thermal stability of epoxy composites modified by boric acid powder

The obtained epoxy composites were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) using a thermogravimetric analyzer SDT Q600 (TA Instruments, USA). The thermal behavior of the epoxy composites was studied under non-isothermal linear heating (10 °C/min) in air atmosphere from room temperature to 900 °C.

The preparation of epoxy composite samples was performed as follows. The surface of boric acid was modified by a hardener to improve the adhesion of the particles with the epoxy resin. Then, the required amount of filler was added into epoxy resin. The filler content in the compositions was 5; 10 and 15 wt. %. The epoxy resin was mixed by hand with the filler for 5 min at room temperature. After that hardener PEPA was added into mixture and mixed again for 3 min. The ratio of epoxy resin and hardener was 10:1 by weight. The obtained mixtures were cured in the silicone molds at room temperature for 24 h.

Figure 3 shows the TGA analysis results of boric acid powder, neat epoxy polymer and epoxy composites at different percentage of boric acid done in the presence of air.

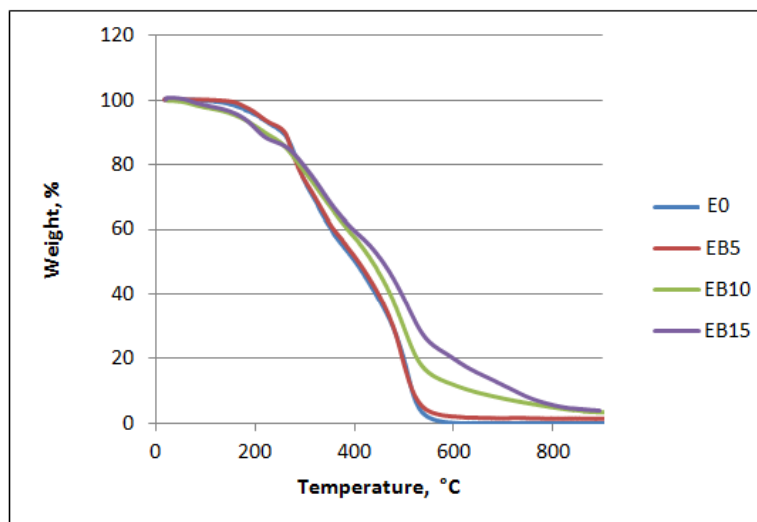


Figure 3 – TGA plots of boric acid, neat epoxy and their composites at the heating in air: E0 – epoxy resin; EB5 – epoxy resin + 5wt. % H₃BO₃; EB10 – epoxy resin + 10wt. % H₃BO₃; EB15 – epoxy resin + 15wt. % H₃BO₃

The process of thermal degradation of the studied samples occurs in several stages. We can see from figure 3, the onset temperature of degradation is between 200-400 °C for all samples, steadily shifted between 400–600 °C. From this figure also we can say that thermal stability increases with increasing boric acid content. The decomposition temperature of the epoxy composites at different stages increased upon the addition of boric acid. From the figure, neat epoxy and 5 % boric acid composites are not very different in thermal degradation, but 5 and 10 % boric acid based composites shows very good improvements in the thermal degradation, these results show, the boric acid content effect in epoxy composites.

The residual mass of the samples (in mg) was determined at temperatures of 100, 200, 300, 400, 500 and 600 °C according to the results of the thermal analysis.

Table 1 – Residual mass of samples at fixed temperatures

Temperature, °C	100	200	300	400	500	600
E0	99,53	95,27	74,49	50,39	19,28	0,18
EB5	99,97	95,97	74,91	51,63	17,64	1,85
EB10	97,85	92,15	78,02	57,64	29,49	11,91
EB15	98,26	91,35	79,52	59,85	38,82	20,10

Table 1 shows how the residual mass of the samples decreases. It can be seen that with increasing filler concentration, the residual mass increases. This is particularly well illustrated at a temperature of 600 °C. Figure 4 shows the dependence of the residual mass of the samples at the temperature of the end of the main stage of the thermal oxidative destruction of 600 °C, depending on the filler concentrations (0, 5, 10, 15 wt.%). At a filler concentration of 15 wt. %, The residual mass of the sample is 20.1 wt. %, Which is 19.92 wt. % more than for an unfilled sample of epoxy resin.

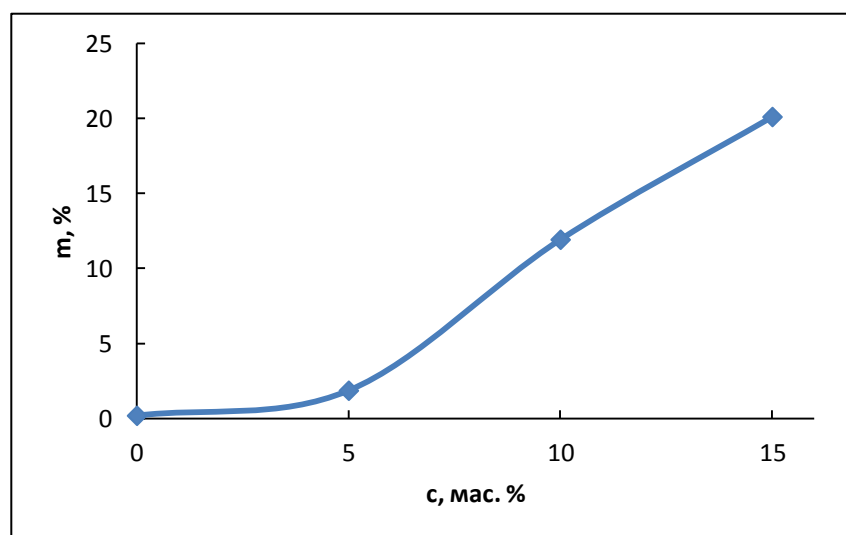


Figure 4 – The residual mass of samples at 600 °C, depending on the concentrations of the filler

An increase in the yield of the residue after the end of the thermal-oxidative degradation indicates a reduction in the amount of volatile products.

3.2.2 Thermal stability of epoxy composites modified sodium bicarbonate

The preparation of epoxy composites was performed as follows. The required amount of the fillers was added into epoxy resin. We have used for the composites preparation the following fillers percentage: 1, 5 and 10 mass % of sodium bicarbonate, and combination of 5 mass % of sodium bicarbonate and 10 mass % of boric acid. The epoxy resin with the filler was mixed by hand for 5 min at room temperature. After that PEPA was added into mixture and mixed again for 3 min. The ratio of epoxy resin and hardener was 10:1 by mass. The obtained mixtures were cured in the silicone molds at room temperature for 24 h. The formulations of the studied epoxy composites are given in Table 2.

Table 2 – Formulations of epoxy composites (mass %)

Nº	Sample	Epoxy resin	NaHCO ₃	H ₃ BO ₃
1	E0	100	0	0
2	ES1	100	1	0
3	ES5	100	5	0
4	ES10	100	10	0
5	ES5B10	100	5	10

The thermal behavior of the sodium bicarbonate at the heating in air was investigated by means of TG analysis. Fig. 5 presents the TG-DSC curves of the sodium bicarbonate powder. It can be seen that the decomposition process of sodium bicarbonate is characterized by two endothermic effects with the temperature maxima of 162 and 852 °C that correspond to chemical reactions (1) and (2). The mass loss for the first stage of the decomposition observed in the temperature range from 120 to 189 °C is 39 %.

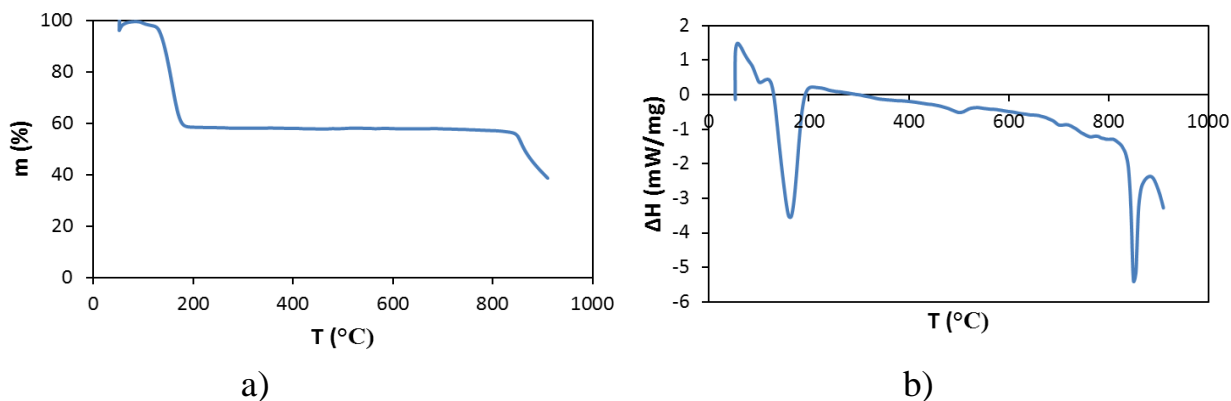


Figure 5 –TG (a) and DSC (b) curves of the sodium bicarbonate

Figure 6 shows the TG and DSC curves of the neat epoxy E0, the epoxy composite filled with 1, 5 and 10 mass % of sodium bicarbonate – ES1, ES5, ES10, and the epoxy composite filled with 5 mass % of sodium bicarbonate and 10 mass % of boric acid ES5B10. Thermal oxidative degradation of all samples displays multiple degradation steps with heat release in each of them.

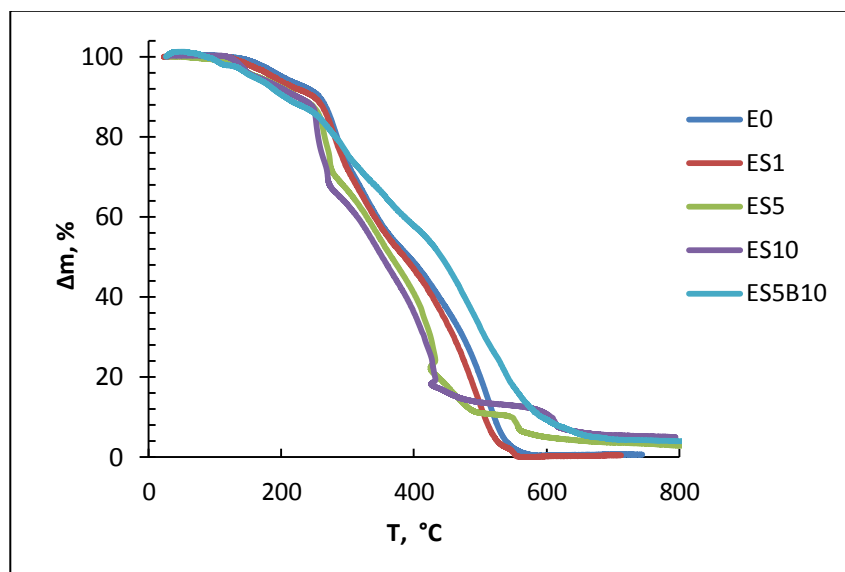


Figure 6 – TG curves of the samples: E0, ES1; ES5; ES10, and ES5B10

The initial temperature of degradation for all the filled samples is lower than that of the unfilled sample E0. The introduction of fillers into epoxy matrix leads to a decrease in the onset temperature of oxidation of the samples due to the early decomposition of sodium bicarbonate and boric acid. When the samples are heated

above ~ 270 °C, a sharp reduction in mass of the samples ES5 and ES10 is observed as compared to the unfilled sample E0.

At the same time, thermooxidative destruction of the sample ES5B10 passes more slowly and more evenly. The temperature at which the sample ES5B10 loses 50 % of the mass upon heating is the highest and it is 455 °C, which is 43 °C higher than that for the unfilled sample E0, and 54 and 68 °C higher than that for the samples ES5 and ES10, respectively (Fig. 7).

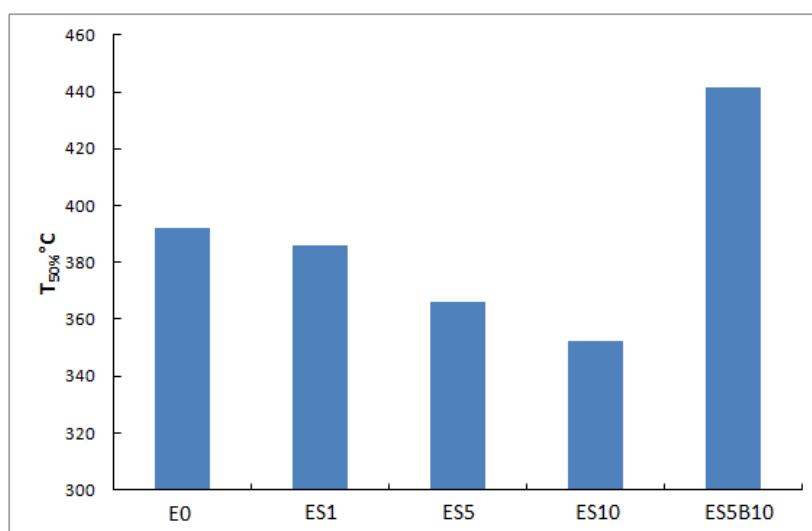


Figure 7 – Temperature dependence with mass loss of 50%

Figure 8 shows the residual mass of the samples at the end temperature of the main stage of thermal-oxidative degradation.

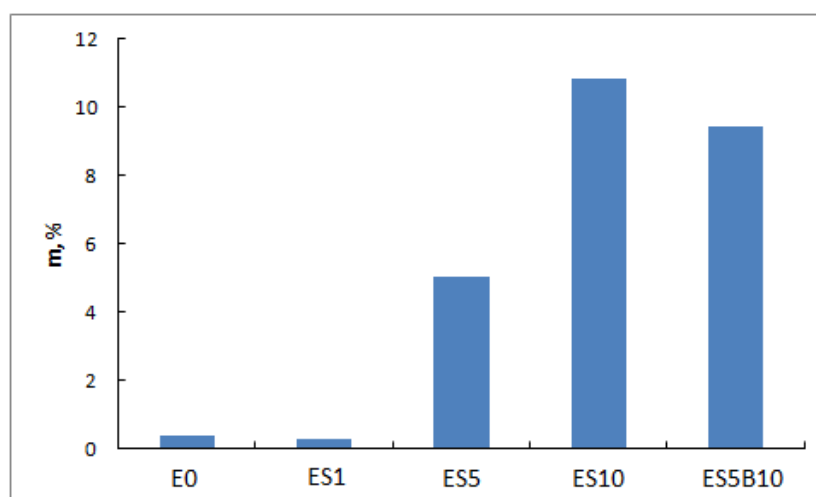


Figure 8 – The residual mass of the samples at 600 °C

The residue at 600 °C of the samples ES5 and ES10 is higher in comparison with that of the sample E0 by 2.1 and 15 %, respectively. The residue at 600 °C for the sample ES5B10 is lower by 2.7 % compared to the sample ES10.

Thus, the incorporation of sodium bicarbonate into epoxy matrix has an ambiguous effect on the process of thermal oxidative degradation of epoxy composites: it accelerates this process in the initial stage to about 500 °C, but has a positive effect in the final stage. The incorporation of 10 mass % sodium bicarbonate has a more pronounced effect than the incorporation of 5 mass %. The addition of 10 mass % boric acid in combination with 5 mass % of sodium bicarbonate led to a marked slowdown in the degradation process.

It was concluded that sodium bicarbonate in the studied concentration ranges (5 and 10 mass %) is not advisable to be used as sole filler capable of improving the thermal stability and reducing the flammability of epoxy polymers. However, the improvement of the thermal properties can be achieved by the combined use of sodium bicarbonate with traditional flame retardants, in particular, with boric acid.

3.3 Mass spectrometry results

According to the thermal analysis carried out in paragraph 3.2.2., It was found that the use of sodium bicarbonate filler up to 10 wt. % Has an ambiguous effect on thermal stability, so in this section it was decided to investigate the intensity of gaseous products released at different stages of thermooxidative degradation of epoxy composites. For this purpose, the temperature dependences of the ion current values on temperature for samples of pure epoxy resin E0, epoxy composite filled with 10% sodium hydrogen carbonate ES10 and epoxy composite with fillers NaHCO₃ 5% and H₃BO₃ 10% have been constructed for this purpose (Fig. 9).

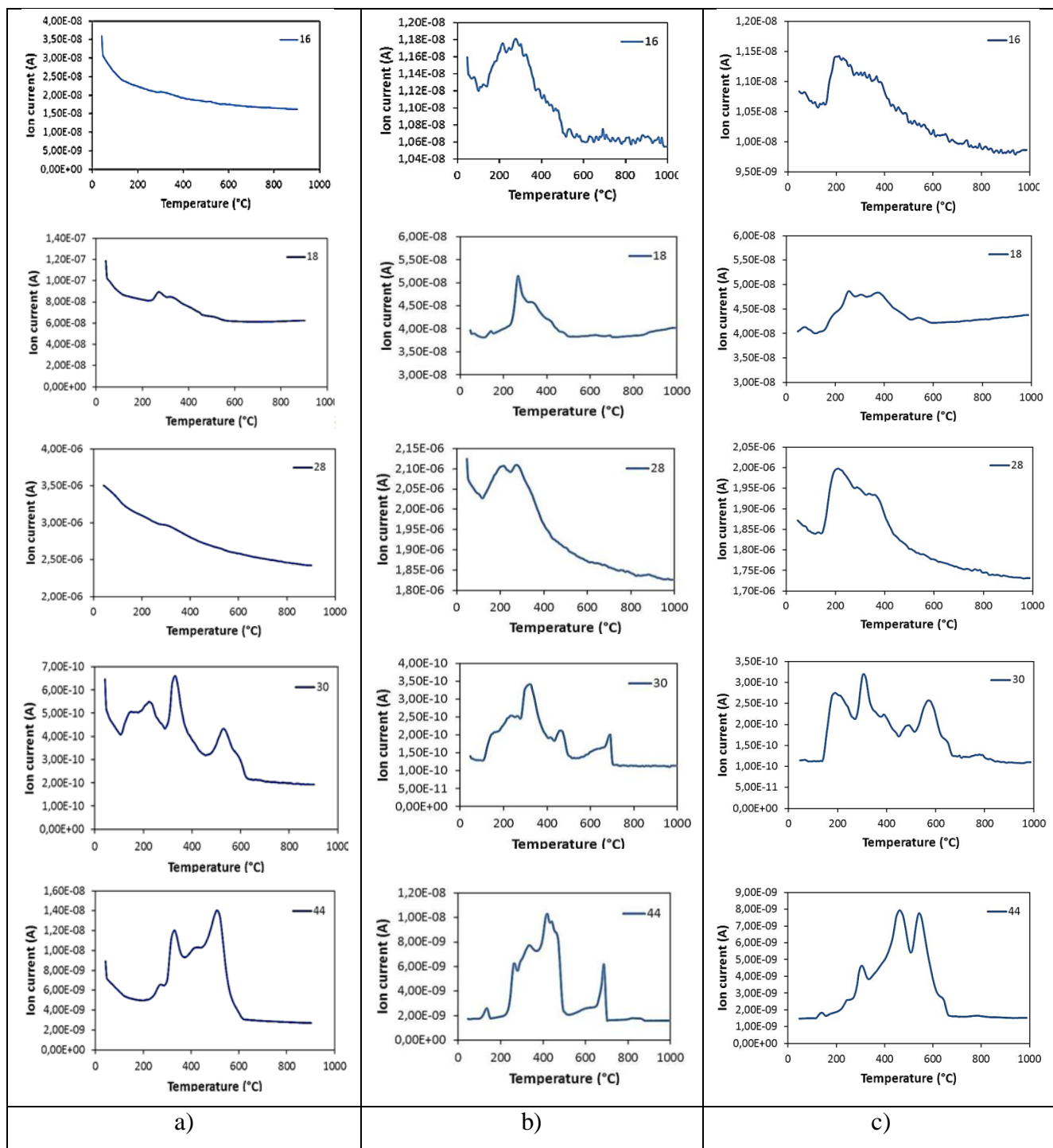


Figure 9 – Ion intensity curves for the samples: E0 (a), ES10 (b), and ES5B10 (c).

Mass spectrometry (MS) coupled with TG was used to analyze volatile products of thermal oxidative decomposition of the prepared samples. Fig. 8 shows the evolution of the gaseous products with mass-to-charge ratio $m/z = 16, 18, 28, 30$ and 44 as a function of temperature. The ion with $m/z = 16$ corresponds to methane $[\text{CH}_4]^+$, the ion with $m/z = 18$ corresponds to water $[\text{H}_2\text{O}]^+$. The ions with $m/z = 28$ and 44 correspond to carbon monoxide $[\text{CO}]^+$ and carbon dioxide $[\text{CO}_2]^+$,

respectively. The value $m/z = 30$ indicates the release of ions of formaldehyde $[\text{CH}_2\text{O}]^+$.

As it can be seen from Fig. 8, the ion current for the molecular ion with $m/z = 28$ which corresponds to carbon monoxide $[\text{CO}]^+$ is the most intense. It means that the main volatile gas released during thermal oxidative degradation of the studied composites is carbon monoxide. The formation of CO is detected for the sample E0 from 267 to 342 °C and has a maximum at 297 °C. The formation of CO for the sample ES10 is detected from 122 to 412 °C and has two maxima at 211 and 267 °C. The formation of CO for the sample ES5B10 is detected from 142 to 438 °C and has three maxima at 208, 292 and 362 °C.

The emission of CO_2 ($m/z = 44$) for the sample E0 occurs in the temperature range 210–616 °C and has the maxima at 272, 327, 417, 507 °C. For the samples ES10 and ES5B10 the formation of CO_2 is shifted towards lower temperature and starts at 102 °C for the sample ES10 with the maxima at 132, 262, 332, 417, 437, 687 °C. For the sample ES5B10 the emission of CO_2 starts at 112 °C and has the maxima at 142, 242, 302, 467, 542, 637 °C. The shift towards lower temperature for the filled samples in comparison with the unfilled sample E0 is due to the release of carbon dioxide from the decomposition of sodium bicarbonate according to chemical reaction (4).

For the molecular ions $[\text{CH}_4]^+$ ($m/z = 16$) the intense background signals are observed on the ion intensity curve for the sample E0. Nevertheless, the formation of methane $[\text{CH}_4]^+$ is detected from 287 to 360 °C with a maximum at 302 °C for the sample E0. For the samples ES10 and ES5B10 the formation of methane is detected in the temperature range 142–380 °C and 157–442 °C, respectively.

The formation of formaldehyde $[\text{CH}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 30$) is detected from 102 to 627 °C for the sample E0 and for the samples ES10 and ES5B10 in the temperature range 102–707 °C and 132–672 °C, respectively.

The emission of water $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 18$) is detected in the sample E0 in the temperature range 232–562 °C, has the maxima at 272, 327 and 507 °C, and caused

by dehydration and volatilization of moisture. For the sample ES10 water release starts at 110 °C and has the maxima at 160, 267 and 327 °C. The first peak of water emission for the sample ES10 is due to the decomposition of sodium bicarbonate according to reaction (1). For the sample ES5B10 water release starts at 122 °C and has the maxima at 252, 302, 372 and 542 °C. From 120 to 350 °C water emission occurs due to decomposition of sodium bicarbonate according to reaction (4) and boric acid according to reactions (1), (2) and (3).

In this way, the evolution of the gaseous products formed at thermal oxidative decomposition of the prepared samples with mass-to-charge ratio $m/z = 16, 18, 28, 30$ and 44 as a function of temperature was studied. An analysis of the data received suggests that the introduction into the epoxy matrix of sodium and boric acid bicarbonate as fillers reduces the intensity of the allocation of volatile destruction epoxy samples.

3.4 Results of mechanical tests

The universal testing facility GOTECH AI-7000M was used to determine the physico-mechanical properties of the epoxy composites made. The essence of the method of mechanical testing of samples on the AI-7000M installation is that the sample, lying freely on two supports, was briefly loaded in the middle between the supports. Table 6 shows the results of mechanical tests for samples with a boric acid filler concentration of 5, 10, 15%. To evaluate the physical-mechanical properties, the modulus of elasticity of the samples was measured.

Table 6 – Modulus of elasticity of epoxy composites with boric acid filler

Filler, %	0	5% H_3BO_3	10% H_3BO_3	15% H_3BO_3
Modulus of elasticity at bending, E , MPa	569,33	623,20	901,53	424,78
Relative value E/E_0	1,00	1,09	1,58	0,75

With an increase in the concentration of the boric acid filler up to 10%, the physicomechanical characteristics are improved, with further modification of the epoxy resin, a decrease in the modulus of elasticity is observed with the H_3BO_3 filler.

This may be due to the too high concentration of bulky boric acid molecules that interfere with the cross-linking of the epoxy resin and form large distances between the chains, which makes their coupling difficult.

Thus, the concentration of boric acid optimal for maintaining high mechanical characteristics in epoxy composites is 10 mass. %.

Mechanical tests were performed for static bending of samples with NaHCO₃ filler of 0, 1, 5, 10% concentration (table 7).

Table 7 – Results of mechanical testing of epoxy composites

Filler, %	0	1%NaHCO ₃	5%NaHCO ₃	10%NaHCO ₃	5%NaHCO ₃ + 10%H ₃ BO ₃
Modulus of elasticity at bending, MPa	2401,52	2531,71	2372,07	1995,87	1931,28
Relative value E/E_0	1,00	1,05	0,99	0,83	0,80

According to the results of the test, it was found that sodium bicarbonate in small amounts (up to 1%) favorably affects physicomechanical characteristics, but at high concentrations, these indicators deteriorate (the modulus of elasticity decreases). The combined use of NaHCO₃ and H₃BO₃ also does not give positive results.

Summarizing the results of the relative value of the elastic modulus E/E_0 for the samples, it was found that the introduction of sodium hydrogen carbonate filler both individually and in combination with the filler H₃BO₃ adversely affects the flexural strength test results of epoxy composites.

To improve the physicomechanical characteristics of epoxy materials, it was decided to introduce nanopowder MCNT (multilayered carbon nanotubes) into the epoxy matrix. As is known, the introduction of MCNT in a polymer improves the strength properties of epoxy composites as compared to the starting material.

The introduction of fillers leading to improved mechanical, thermophysical, and other properties of the material often leads to an increase in their combustibility. At the moment, works aimed at studying the effect of MCNT filler on the thermal

characteristics of polymer materials have not been revealed. In this connection, in the course of the work, it was decided to investigate the effect of multilayer carbon nanotubes on the flammability of a cured epoxy resin, either individually or in combination with sodium bicarbonate and boric acid.

3.5 Test results of epoxy composites on flammability

3.5.1 Determination of the ignition temperature of samples filled with MCNT, sodium bicarbonate and boric acid powders

For the testing, eight series of epoxy resin samples filled with MCNT, NaHCO_3 , H_3BO_3 of various concentrations and filler combinations were prepared (Table 3).

Table 3 – Characteristics of samples

Sample №	Filler 1	Concentration of filler 1	Filler 2	Concentration of filler 2
Series 1				
1 – 5	–	–	–	–
Series 2				
6 – 10	MCNT	0,5 wt. %	–	–
Series 3				
11 – 15	MCNT	0,5 wt. %	NaHCO_3	10 wt. %
Series 4				
16 – 20	MCNT	0,5 wt. %	NaHCO_3	15 wt. %
Series 5				
21 – 25	MCNT	0,5 wt. %	H_3BO_3	10 wt. %
Series 6				
26 – 30	MCNT	0,5 wt. %	H_3BO_3	15 wt. %
Series 7				
31 – 35	–	–	NaHCO_3	10 wt. %
Series 8				
36 – 40	–	–	NaHCO_3	15 wt. %
Series 9				
41 – 45	–	–	H_3BO_3	10 wt. %
Series 10				
46 – 50	–	–	H_3BO_3	15 wt. %

The samples were made in the following way: the epoxy was heated to 65 °C, after which fillers were added and mechanically stirred, removed from heating, a hardener PEPA (polyethylenepolyamine) was introduced. Sampling of the samples

was carried out. Curing was performed at room temperature for 24 hours. Samples of cylindrical shape with a diameter of 30 ± 0.1 mm, the mass of each sample is 6 ± 0.1 g.

Table 4 shows the results of the experimental determination of the ignition temperature for epoxy polymers for each series of tests, as well as the average ignition time of samples and the average mass loss.

Table 4 – Temperature, ignition time and mass loss of samples

Test series	Fillers	Ignition temperature, °C	Induction time	Average loss of weight (Δm), %
1	–	305	6mins 55s	15,00
2	H ₃ BO ₃ 10 wt. %	318	7mins 1s	13,50
3	H ₃ BO ₃ 15 wt. %	318	7mins 12s	16,00
4	NaHCO ₃ 10 wt. %	320	6mins 36s	9,83
5	NaHCO ₃ 15 wt. %	318	6 мин 32s	12,66
6	МУНТ 0,5 wt. %	315	7mins 21s	17,58
7	МУНТ 0,5 wt. %; NaHCO ₃ 10 wt. %	306	6mins 53s	13,16
8	МУНТ 0,5 wt. %; NaHCO ₃ 15 wt. %	312	6mins 16s	13,00
9	МУНТ 0,5 wt. %; H ₃ BO ₃ 10 wt. %	312	7mins 1s	14,83
10	МУНТ 0,5 wt. %; H ₃ BO ₃ 15 wt. %	318	7mins 13s	14,66

The introduction of fillers leads to an increase in the ignition temperature of the samples compared to the unfilled sample. The combination of a MCNT filler with boric acid (15 wt%) leads to an increase in the ignition temperature of the samples as compared to a sample filled with MCNT only. With other combinations of fillers, the ignition temperature is lower compared to a sample filled with only MCNT, but higher than for an unfilled epoxy resin sample. Despite the fact that samples filled with NaHCO₃ have a high ignition temperature (320 and 318 °C), the time to ignition in these samples is lower. The additional introduction of NaHCO₃ into the composite

filled with MCNT did not result in the desired increase in the ignition time. The H₃BO₃ filler increases the ignition time of the samples to 7 minutes.

The loss of mass of samples filled with NaHCO₃ is less than that of samples with H₃BO₃ filler, this is explained by the fact that samples with boric acid, in addition to processes of chemical decomposition of the filler and the polymer matrix under high temperatures, become viscous and fuse to the walls and the mesh of the container.

Thus, it was found that the use of fillers multilayered carbon nanotubes, boric acid and sodium hydrogen carbonate lead to an increase in the ignition temperature of epoxy composites based on them.

3.5.2 Determination of the oxygen index of epoxy composites

Currently, the most accurate method of determining the estimated oxygen index of polymer materials scientists developed Van Krevelen and Hoftyzer. The oxygen (LOI) index of polymers is determined by equation:

$$\text{LOI} = 17.5 + 0.4\text{CR} \quad (6)$$

where CR – char yield at 850 ° C.

Thus, the LOI values are speculated from TGA data, not experimental burning data. The value of the char yield was determined from thermal analysis at a temperature of 850 ° C, carried out in an inert atmosphere. Argon gas was used to create an inert atmosphere in the thermal analyzer. The values of LOI and CR are plotted in Table 5.

Table 5 – Results of the LOI and CR

№	Sample	Temperature, 850 °C	
		CR, %	LOI, %
1	E0	8,49	20,90
2	ES1	8,33	20,83
3	ES5	8,40	20,86
4	ES10	10,9	21,86
5	ES5B10	21,2	25,98

After evaluating the results of calculating the oxygen index, one can see the growth trend of LOI (21-22%) with an increase in the concentration of NaHCO₃

sodium hydrogen carbonate fillers. With combined use of soda and orthoboric acid, the oxygen index increases to 26%. If the value of the CI lies in the range from 21 to 27, such composite materials are characterized by a slow combustion, as a rule, such substances melt. An increase in the oxygen index indicates a decrease in the flammability of the epoxy composites studied, which is explained by the decomposition of the fillers in water and carbon dioxide with increasing temperature.

Приложение Б

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание
<i>Серия 1 (без наполнителей)</i>						
1	298	268 °С – наблюдается слабое дымовыделение; 280-292 °С – активное дымовыделение, специфический запах	6,01	5,14	7 мин 25 сек	–
2	298	292 °С – слышен треск, активное дымовыделение	6	4,68	7 мин	
3	318	276 °С – слабое дымовыделение; 288 °С – активное дымовыделение; 308 °С – плотный дым	6	5,51	6 мин 50 сек	
<i>Серия 2 (наполнитель МУНТ 0,5 масс. %)</i>						
6	312	при 256 °С образец начинает потрескивать; 297 °С – дымовыделение; 307 °С – активное дымовыделение, постоянный треск;	6,02	3,66	8 мин	Нагревание образцов сопровождается появлением специфического резкого неприятного запаха. После извлечения образцов и остановке опыта – активное дымовыделение. Воспламенение нижней части образцов.
7	315	258 °С – потрескивание образца; 280 °С – слабое дымовыделение; 305 °С – сильное дымовыделение; 313 °С – плотный дым	6,03	4,47	8 мин	
8	318	265 °С – потрескивание образца; 287 °С – слабое дымовыделение; 302 °С – активное дымовыделение; 307 °С – плотный дым; 315 °С – кратковременная вспышка	6	4,82	6 мин 05 сек	

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание
<i>Серия 3 (наполнители МУНТ 0,5 масс. % и NaHCO₃ 10 масс. %)</i>						
10	304	284 °С – слабое дымовыделение; 298 °С – активное дымовыделение, потрескивание образца, специфический запах; 304 °С – плотный дым	6,01	5,44	6 мин 45 сек	Нагревание образцов сопровождается появлением специфического сильного запаха, около 230 °С поверхность образцов, приближенная к пламени, белеет. При достижении 290 °С-300 °С образцы полностью темнеют. Образцы с NaHCO ₃ и МУНТ не приплавляются к сетке контейнера и легко от него отходят
11	304	274 °С – чуть заметное дымовыделение; 292 °С – среднее дымовыделение; 297 °С – слабое потрескивание образца; 299 °С – сильное дымовыделение; поднятие температуры образца до 310 °С с последующим понижением	6	5,4	6 мин 55 сек	
12	311	270 °С – чуть заметное дымовыделение; 280 °С – среднее дымовыделение; 294 °С – активное дымовыделение образца; 302 °С – потрескивание образца; 304 °С – плотный дым	6	4,79	7 мин 1 сек	
<i>Серия 4 (наполнители МУНТ 0,5 масс. % и NaHCO₃ 15 масс. %)</i>						
16	313	278 °С – слабое дымовыделение; 286 °С – более активное дымовыделение; 296 °С – сильное дымовыделение; 305 °С – плотный дым;	6	5,22	6 мин 5 сек	Нагревание образцов сопровождается образованием специфического сильного запаха, около 230С поверхность образцов, приближенная к

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание
17		230 °С – чуть слышное потрескивание образца; 274 °С – слабое дымовыделение; 290 °С – более активное дымовыделение; 307 °С – плотный дым; понижение температуры до 305 °С, далее снова повышение				пламени, белеет. При достижении 290С-300С образцы полностью темнеют. Образцы с NaHCO ₃ и МУНТ не приплавляются к сетке контейнера и легко от него отходят
18	311	274 °С – слабое дымовыделение; 287 °С – среднее дымовыделение; 296 °С – более активное дымовыделение, потрескивание образца; 309 °С – плотный дым	6	5,11	6 мин 11 сек	
<i>Серия 5 (наполнители МУНТ 0,5 масс. % и H₃BO₃ 10 масс. %)</i>						
21	314	220 °С – потрескивание образца; 234 °С – громкий, постоянный треск образца; 286 °С – чуть заметное дымовыделение; 299 °С – среднее дымовыделение; 307 °С – плотный дым; затем наблюдается понижение температуры образца до 303 °С; снова скачок температуры до 317 °С	6	5,05	7 мин 15 сек	Очень хорошо видно, что воспламеняется нижняя часть образцов. В отличие от образцов с NaHCO ₃ , образцы с борной кислотой сильнее плавятся и приплавляются к сетке контейнера.
22	312	224 °С – потрескивание образца; 262 °С – треск образца практически прекращается; 301 °С – дымовыделение; 304 °С – сильное дымовыделение; 306 °С – плотный дым	6	5,21	7 мин	

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание
23	309	208 °С – чуть слышное прерывистое потрескивание образца; 220 °С – постоянный, громкий треск; 270 °С – потрескивание образца прекращается; 290 °С – слабое дымовыделение; 296 °С – более активное дымовыделение; 301 °С – сильное дымовыделение; 308 °С – плотный дым	6	5,07	6 мин 47 сек	
<i>Серия 6 (наполнители МУНТ 0,5 масс. % и H₃BO₃ 15 масс. %)</i>						
26	315	218 °С – треск образца с последующим усилением; 251 °С – слабое потрескивание; 291 °С – чуть заметное дымовыделение; 303 °С – среднее дымовыделение; 310 °С – плотный дым	6	5,06	7 мин 25 сек	В отличие от образцов с NaHCO ₃ , образцы с борной кислотой и МУНТ с повышением температуры становятся вязкими и приплавляются к сетке контейнера. Видно, что воспламеняется нижняя часть образцов, где концентрация наполнителей меньше из-за особенностей изготовления (оседания наполнителей). Визуально, влияния наполнителя МУНТ на воспламеняемость образцов не наблюдается
27	322	214 °С – чуть слышное потрескивание; 222 °С – сильный треск образца; 257 °С – треск образца уменьшается; 294 °С – слабое дымовыделение; 301 °С – среднее дымовыделение; 310 °С – сильное дымовыделение, кратковременная вспышка с последующим затуханием; 312 °С – снова вспышка, поднятие температуры до 325 °С, затем снижение до 321 °С; 321 °С – плотный дым	6	5,1	7 мин 6 сек	

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание
28	318	216 °С – потрескивание образца; 220 °С – сильный треск; 296 °С – дымовыделение; 311 °С – сильное дымовыделение; 313 °С – плотный дым, вспышка, повышение температуры до 320 °С	6	5,12	7 мин 10 сек	
<i>Серия 7 (наполнитель NaHCO₃ 10 масс.%)</i>						
31	323	279 °С – чуть заметное дымовыделение; 299 °С – среднее дымовыделение; 311 °С – сильное дымовыделение; 319 °С – плотный дым	6	5,44	6 мин 24 сек	При помещении образцов в печь, с повышением температуры их поверхность белеет, затем, около 270 °С начинает темнеть с краев, при достижении 290 °С-300 °С образцы полностью темнеют. Не наблюдается приплавания образцов к сетке контейнера
32	318	230 °С – слышится слабое потрескивание; 287 °С – небольшое дымовыделение; 296 °С – среднее дымовыделение; 313 °С – активное дымовыделение; 317 °С – плотный дым	6	5,39	6 мин 31 сек	
33	319	305 °С – дымовыделение; 311 °С – активное дымовыделение; 318 °С – плотный дым	6	5,4	6 мин 55 сек	

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание
<i>Серия 8 (наполнитель NaHCO₃ 15 масс.%)</i>						
36	316	282 °С – чуть заметное дымовыделение; 299 °С – среднее дымовыделение; 309 °С – плотный дым	6	5,32	6 мин 59 сек	При помещении образцов в печь, с повышением температуры их поверхность белеет, затем, около 270 °С начинает темнеть с краев, при достижении 290 °С-300 °С образцы полностью темнеют. Не наблюдается приплавления образцов к сетке контейнера
37	317	232 °С – чуть слышное потрескивание образца; 298 °С – дымовыделение; 304 °С – среднее дымовыделение; 315 °С – плотный дым	6	5,33	6 мин 4 сек	
38	320	292 °С – слабый, чуть заметный дым; 302 °С – более активное дымовыделение; 308 °С – обильное дымовыделение; 315 °С – плотный дым	6	5,07	6 мин 33 сек	
<i>Серия 9 (наполнитель H₃BO₃ 10 масс. %)</i>						
41	316	209 °С – образец слабо потрескивает; 228 °С – сильное постоянное потрескивание образца; 273 °С – треск практически прекращается; 297 °С – слабое дымовыделение; 301 °С – среднее дымовыделение; 307 °С – более активное дымовыделение; 313 °С – плотный дым	6	5,18	6 мин 56 сек	В отличие от образцов с NaHCO ₃ , образцы с борной кислотой с повышением температуры становятся вязкими и приплавляются к сетке контейнера. Видно, что воспламеняется нижняя часть образцов, где концентрация наполнителя меньше из-за особенностей изготовления (оседания наполнителя)

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание	
42	319	309 °С – чуть слышное потрескивание образца; 321 °С – постоянный усиленный треск; 261 °С – треск практически прекращается; 296 °С – слабое дымовыделение; 307 °С – активное дымовыделение; 315 °С – плотный дым	6	5,28	6 мин 54 сек		
43	318	222 °С – потрескивание образца; 273 °С – треск образца прекращается; 302 °С – дымовыделение; 308 °С – среднее дымовыделение; 311 °С – активное дымовыделение; 314 °С – плотный дым	6	5,11	7 мин 15 сек		
<i>Серия 10 (наполнитель H_3BO_3 15 масс. %)</i>							
47	320	230 °С – слышится треск образца; 261 °С – потрескивание образца практически прекращается; 296 °С – слабое дымовыделение; 302 °С – дымовыделение; 313 °С – сильное дымовыделение; 316 °С – вспышка, поднятие температуры до 323 °С	6	5,09	7 мин 18 сек		
48	320	243 °С – потрескивание образца; 262 °С – треск образца прекращается; 298 °С – слабое дымовыделение; 308 °С – среднее дымовыделение; 314 °С – сильное дымовыделение; 317 °С – плотный дым, вспышка	6	4,89	7 мин 4 сек		

№ образца	Температура воспламенения образца, °С	Особенности испытания	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Время воспламенения	Примечание
49	314	224 °С – потрескивание образца; 268 °С – треск прекращается; 295 °С – слабое дымовыделение; 309 °С – среднее дымовыделение; 312 °С – активное дымовыделение; 314 °С – плотный дым.	6	5,12	7 мин 16 сек	