

*В.-П.О. Пархоменко¹, В.В. Кочубей², канд. хім. наук, доцент,
Б.М. Михалічко¹, д-р хім. наук, професор, О.І. Лавренюк¹, канд. техн. наук, доцент,
Ю.П. Павловський², канд. хім. наук, доцент
(¹Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
²Національний університет "Львівська політехніка")*

ВПЛИВ КУПРУМ(II) ГЕКСАФЛУОРСИЛКАТУ НА ТЕРМООКИСНУ СТІЙКІСТЬ САМОЗГАСАЮЧИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

В роботі отримано новий антипірен-затвердник епоксіамінних композицій на основі поліетиленполіаміну та купрум(II) гексафлуорсилікату. Вивчено вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на процеси термоокисної деструкції епоксіамінних композицій. Виявлене підвищення термоокисної стійкості епоксіамінних композицій, затверднених новим антипіреном-затвердником, реалізується завдяки утворенню додаткових хімічних зв'язків між поліетиленполіаміном та купрум(II) гексафлуорсилікатом у процесі структурування епоксіамінної композиції. Підтверджено, що епоксіамінні композиції, модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом є самозгасаючими.

Ключові слова: термоокисна стійкість, епоксіамінна композиція, купрум(II) гексафлуорсилікат, самозгасання.

V.-P. Parhomenko, V. Kochubei, B. Mykhalichko, H. Lavrenyuk, Yu. Pavlovskyi

INFLUENCE OF THE COPPER(II) HEXAFLUOROSILICATE ONTO THERMAL- OXIDATIVE STABILITY OF THE SELF-EXTINGUISHING EPOXY-AMINE COMPOSITES

New elaborated fire retardant-hardener for the epoxy-amine composites on the base of the polyethylenepolyamine and copper(II) hexafluorosilicate has been reported in the article. The influence of the copper(II) hexafluorosilicate onto the thermal-oxidative degradation process of the epoxy-amine composites has been studied. The observed increasing the thermal-oxidative stability of the epoxy-amine composites cured by new fire retardant-hardener is caused by the forming the supplementary chemical bonds arising between the polyethylenepolyamine and copper(II) hexafluorosilicate in the course of structuring the epoxy-amine composite. It is experimentally proved that the epoxy-amine composites modified by the copper(II) hexafluorosilicate are the self-extinguishing polymers.

Key words: thermal-oxidative stability, epoxy-amine composite, copper(II) hexafluorosilicate, self-extinguishment.

Постановка проблеми. Як відомо [1], горіння полімерних матеріалів розпочинається з термоокисної деструкції зразка, що супроводжується утворенням горючих газів. Тому важливою характеристикою, за якою можна оцінити схильність полімерного матеріалу до горіння, є термоокисна стійкість.

На жаль, більшість полімерних матеріалів, у тому числі й матеріали на основі епоксидних смол, характеризується недостатньою термостійкістю та пожежною безпекою. Одним із способів підвищення термостійкості та зниження горючості епоксиполімерів є застосування хімічно активних антипіренів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Низка попередніх досліджень [2-4] доведено перспективність застосування комплексних сполук на основі аміних затвердників епоксидних смол та неорганічних солей купруму(II) з метою підвищення термостійкості епоксіаміних композицій. Показано, що опірність до термоокисної деструкції модифікованих полімерних композицій зумовлена виникненням в межах каркасу полімерної матриці координаційного фрагмента хелатного комплексу. В цьому плані доволі перспективним антипіреном може виявитися купрум(II) гексафлуорсилікат.

Метою роботи є отримання нового антипірена-затвердника епоксіаміних композицій на основі поліетиленполіаміну (ПЕПА) й купрум(II) гексафлуорсилікату. Для підтвердження ефективності запропонованого антипірена необхідно провести порівняльну оцінку термоокисної стабільності відомого затвердника епоксидних композицій ПЕПА та синтезованого, а також виявити вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксіаміних композицій.

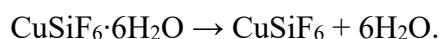
Виклад основного матеріалу. Антипірен-затвердник у вигляді кристалічного комплексу отримували шляхом змішування еквімольних кількостей поліетиленполіаміну та купрум(II) гексафлуорсилікату за кімнатної температури. Як зв'язуюче епоксіаміної композиції було використано епоксидіановий олігомер марки ЕД-20. Готували два зразки композицій: з використанням в якості затвердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) та синтезованого купрокомплексу (ПЕПА-CuSiF₆). Затверднення епоксидних композицій проводили за кімнатної температури впродовж 24 годин.

Термостійкість та термоокисну деструкцію вихідних компонентів (ПЕПА, купрум(II) гексафлуорсилікату), отриманого антипірена-затвердника, епоксіаміної композиції затвердненої ПЕПА та композиції затвердненої запропонованим антипіреном-затвердником, а також теплові ефекти, які супроводжують ці процеси, досліджували методами дериватографії.

Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D (system: F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали зі швидкістю 5°C/хв. Наважка становила в середньому 100 мг. Еталонною речовиною був алюміній оксид.

Згідно з результатами дериватографічних досліджень випаровування поліетиленполіаміну з повною втратою маси зразка спостерігається в температурному інтервалі 20-170°C і супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА.

Розклад зразка купрум(II) гексафлуорсилікату протікає впродовж двох стадій. За даними диференційно-термогравіметричного та термогравіметричного аналізів втрата маси ($\Delta m = 34,0\%$) на першій стадії, в температурному інтервалі 20-174°C, відповідає виділенню шести молекулу кристалізаційно зв'язаної води:



На кривій ДТА в цьому інтервалі температур з'являється ендоефект. На другій стадії, в області температур 174-446°C, відбувається розклад безводного купрум(II) гексафлуорсилікату з виділенням газоподібного силіцій флуориду:



Цей процес супроводжується втратою маси $\Delta m = 32,8\%$ та появою ендоефекту на кривій ДТА. Отримані експериментальні дані добре узгоджуються з результатами теоретичних обчислень (табл. 1).

Таблиця 1

Результати термогравіметричного аналізу купрум(II) гексафлуорсилікату

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси експ., %	Втрата маси теор., %
CuSiF ₆ ·6H ₂ O	1	20-174	34,0	34,4
	2	174-446	32,8	33,1

Перша стадія термолізу зразка отриманого антипірена-затвердника (ПЕПА-CuSiF₆) протікає в області температур 20-160°C. Вона супроводжується втратою маси на кривій ТГ ($\Delta m = 13,4\%$) та появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 112°C.

Друга стадія термолізу відбувається в температурному інтервалі 160-253°C та супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 212°C. Втрата маси на цій стадії становить 14,3%. Передбачено, що на цих стадіях відбувається відщеплення силіцій флуориду.

На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 253-368°C протікає часткова деструкція аміної складової комплексу, яка супроводжується термоокисними процесами. Цей процес супроводжується втратою маси 39,9%. На кривій ДТА присутній екзо- та ендотермічний ефекти.

Четверта стадія, яка протікає в області температур 368-544°C, відповідає процесу згоряння продуктів термоокисної деструкції органічної складової комплексу. Втрата маси на цій стадії становить 15,3%. На цій стадії з'являється яскраво виражений екзотермічний ефект з максимумом за температури 488°C (табл. 2).

Таблиця 2

Результати термогравіметричного аналізу антипірена-затвердника

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси експ., %
ПЕПА-CuSiF ₆	1	20-160	13,4
	2	160-253	14,3
	3	253-368	39,9
	4	368-544	15,3

З наведених даних випливає, що молекули ПЕПА в конденсованому стані утримуються слабкими водневими зв'язками. Тому рідкий ПЕПА дуже легко перетворюється в пару та за відповідної концентрації пари в атмосфері повітря спроможний легко зайнятися. В запропонованому ж антипірені-затверднику молекули ПЕПА міцно зв'язані купрум(II) гексафлуорсилікатом, тому таке миттєве випаровування його стає утрудненим. Отож проведені дослідження є передумовою використання нового антипірена-затвердника з метою зниження горючості епоксіамінних композицій.

Для виявлення впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксіамінних композицій проводили дослідження вихідної композиції та композиції, затвердненої запропонованим антипіреном-затвердником.

Термоокисна деструкція епоксидної смоли, затвердненої поліетиленполіаміном (ЕД / ПЕПА), протікає в 4 стадії (табл. 3). На першій стадії, області температур 20-180°C відбувається виділення летких продуктів, не зв'язаних в тривимірну сітку. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА та втратою маси зразка 3,1%.

Друга стадія протікає в температурному інтервалі 180-360°C ($\Delta m = 32\%$) і супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 300°C. На цій стадії відбувається термоокисна деструкція зразка, яка протікає за вільнорадикальним механізмом за участю алкільних і пероксидних радикалів з утворенням гідропероксидів [3, 5, 6].

Впродовж третьої стадії термолізу в температурному інтервалі 360-460°C ($\Delta m = 12,1\%$) відбувається згоряння продуктів термічної деструкції органічної складової зразка. Цей процес супроводжується появою на кривій ДТА екзотермічного ефекту, з максимумом за температури 400°C.

На четвертій стадії термолізу, в області температур 460-900°C, відбувається згоряння піролітичного залишку зразка ($\Delta m = 52\%$). На кривій ДТА в цьому температурному інтервалі з'являється екзотермічний ефект.

Термоліз зразка епоксіамінної композиції, затвердненої новим антипіреном-затвердником (ЕД / ПЕПА-CuSiF₆) протікає в три стадії (табл. 3). В температурному інтервалі 20-127°C відбувається виділення летких продуктів, не зв'язаних у тривимірну сітку, що супроводжується втратою маси 6,4%. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 82°C.

На другій стадії в температурному інтервалі 127-320°C відбувається ряд складних процесів, пов'язаних з відщепленням силіцій флуориду, термоокисними та деструктивними процесами органічної складової зразка. Максимум екзоэффекту, що з'являється на цій стадії, спостерігається за температури 210°C. Втрата маси становить 21,2%.

Значній втраті маси зразка ($\Delta m = 65,1\%$) на третій стадії, в температурному інтервалі 320-580°C, відповідають процеси глибокої деструкції зразка та згоряння летких органічних продуктів розкладу. На кривій ДТА з'являється яскраво виражений екзоэффект.

Таблиця 3

Результати термогравіметричного аналізу зразків композицій

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси експ., %
ЕД / ПЕПА	1	20-180	3,1
	2	180-360	32,0
	3	360-460	12,1
	4	460-900	52,0
ЕД / ПЕПА-CuSiF ₆	1	20-127	6,4
	2	127-320	21,2
	3	320-580	65,1

Варто зазначити, що зразок композиції ЕД / ПЕПА-CuSiF₆ відзначається вищою термостійкістю порівняно з композицією ЕД / ПЕПА. Про це свідчить менш інтенсивна втрата маси зразка композиції ЕД / ПЕПА-CuSiF₆ (21,2%), у порівнянні із зразком ЕД / ПЕПА (32,0%), в процесі термоокисної деструкції на другій стадії термолізу.

Згоряння ж піролітичних залишків органічної складової зразка ЕД / ПЕПА-CuSiF₆ протікає у більш вузькому інтервалі температур порівняно із зразком ЕД / ПЕПА. В той час, коли згоряння карбонізованого залишку зразка ЕД / ПЕПА завершується за температури 900°C, згоряння органічної складової зразка ЕД / ПЕПА-CuSiF₆ припиняється за температури 580°C. Це свідчить про самозгасаючий характер горіння зразка композиції, затвердненої новим антипіреном-затвердником.

Висновки. На основі проведених досліджень впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на процеси термоокисної деструкції епоксіамінних композицій встановлено, що термоокисна стійкість модифікованих композицій суттєво вища за стійкість вихідної композиції. Показано, що купрум(II) гексафлуорсилікат проявляє стабілізуючу дію, оскільки завдяки вираженій комплексоутворювальній здатності, введення його в композицію сприяє ущільненню полімерної матриці та зниженню молекулярної рухливості міжвузлових ділянок епоксіамінної сітки, що призводить до зниження реакційної здатності полімерних ланцюгів в процесі термоокисної деструкції. Завдяки фактору структурної стабілізації досягнуто ефекту самозгасання епоксіамінних композицій.

Список літератури:

1. Воробьев В. А. Горючесть полимерных строительных материалов / В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов, В. А. Ушков. – М.: Стройиздат, 1978. – 224 с.
2. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulphate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites / H. Lavrenyuk, V. Kochubei, O. Mykhalichko, B. Mykhalichko // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol.80. – P. 30-37.
3. Термоокисна деструкція модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксіамінних композицій / П. В. Пастухов, В. В. Кочубей, Б. М. Михалічко, О. І. Лавренюк // *Пожежна безпека: Зб. наук. праць*. – Львів, 2016. – № 28. – С. 101-105.
4. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins / H. Lavrenyuk, O. Mykhalichko, B. Zarychta, V. Olijnyk, B. Mykhalichko // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2016. – Vol. 69, №18. – P. 2666-2676.
5. Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы / А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий – М.: Химия, 1970. – 248с.
6. Коршак В.В. Термостойкие полимеры / В. В. Коршак – М.: Наука, 1969. – 141с.

References:

1. Vorobiov V. A. Combustibility of the polymeric constructional materials / V. A. Vorobiov, R. A. Andrianov, V. A. Ushakov, Stroizdat, Moscow, 1978. (in Russian).
2. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulphate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites / H. Lavrenyuk, V. Kochubei, O. Mykhalichko, B. Mykhalichko // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol.80. – P. 30-37.
3. Thermal-oxidative destruction of the self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate / P. Pastuhov, V. Kochubei, B. Mykhalichko, H. Lavrenyuk // *Fire Safety*. – 2016. – No. 28. – P. 101-105.
4. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins / H. Lavrenyuk, O. Mykhalichko, B. Zarychta, V. Olijnyk, B. Mykhalichko // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2016. – Vol. 69, №18. – P. 2666-2676.
5. A. A. Blagonravova, A. I. Nepomniashchii, Lacquered epoxy resins, Khimia, Moscow, 1970. (in Russian).
6. V. V. Korshak, Thermostable polymers, Nauka, Moscow, 1969. (in Russian).

