

П. В. Пастухов, О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, В. Л. Петровський

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ КУПРУМ(II) КАРБОНАТУ НА СХИЛЬНІСТЬ ДО ЗАЙМАННЯ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

Вступ. Одними з найважливіших характеристик пожежної небезпеки полімерних матеріалів є схильність до займання та характер горіння. Оскільки займання – це процес виникнення стійкого полум'яного горіння поблизу поверхні матеріалу, який передує процесу поширення фронту полум'я по його поверхні, то схильність до займання полімерних матеріалів відіграє важливу роль в аспекті ініціювання пожежі. Порівняльну оцінку схильності до займання речовин різної природи проводять на підставі визначення температур займання та самозаймання.

Мета. Метою роботи є встановлення особливостей впливу купрум(II) карбонату на температури займання та самозаймання епоксіамінних композицій.

Методи. Експериментально температури займання та самозаймання визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89 (п. 4.7, 4.9). Для дослідження виготовляли три зразки досліджуваного матеріалу масою 3 г. Перед випробуваннями зразки кондиціонували.

Результати. Результати впливу купрум(II) карбонату на величину температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій свідчать, що епоксіамінна композиція затверднена традиційним аміним затвердником ПЕПА має найнижчі значення температур займання та самозаймання. Значення температур займання та самозаймання зростають в міру збільшення вмісту купрум(II) карбонату в композиції, досягаючи максимального значення при його вмісті 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого. Доведено, що причиною підвищення температури займання та самозаймання модифікованих епоксіамінних композицій є поява міцних координаційних зв'язків, які утворюються внаслідок перебігу хімічної взаємодії негорючої неорганічної солі купрум(II) карбонату з горючим поліетиленполіаміном. Поміряні значення температур займання та самозаймання амінного затвердника епоксиданового олігомера ПЕПА свідчать, що він спроможний займатися за температури 136°C, а самозайматися за 393°C. Після зв'язування в іонно-молекулярний комплекс ПЕПА перетворюється на негорючу речовину.

Висновки. Аналіз отриманих результатів свідчить, що основним чинником, який впливає на утруднення займання органічних нітрогенумісних речовин, є ефективне хімічне зв'язування (комплексоутворення) атомів N молекул горючого аміна з атомом d-металу негорючої солі, яке супроводжується утворенням доволі міцних координаційних зв'язків типу $Cu(II) \leftarrow N$. А стійкість до займання модифікованих полімерних композицій залежить від міцності зв'язування солі купруму(II) з аміним затвердником. В цьому й полягає механізм антипіренового впливу солей d-металів на горіння епоксіамінних композицій. Отже, сполуки купруму, і зокрема купрум(II) карбонат, з успіхом можна використовувати як антипіренову добавку, спроможну ефективно знижувати пожежну небезпеку синтетичних полімерів на основі епоксіамінних композицій.

Ключові слова: епоксіамінна композиція, купрум(II) карбонат, схильність до займання, температура займання, температура самозаймання.

Постановка проблеми. Одними з найважливіших характеристик пожежної небезпеки полімерних матеріалів є схильність до займання та характер горіння. Оскільки займання – це процес виникнення стійкого полум'яного горіння поблизу поверхні матеріалу, який передує процесу поширення фронту полум'я по його поверхні, то схильність до займання полімерних матеріалів відіграє важливу роль в аспекті ініціювання пожежі [1].

Процес займання, а відтак і горіння полімерних матеріалів, завжди виникає в результаті прогресуючого самоприскорення хімічних реакцій, викликаних дією зовнішнього теплового імпульсу чи хімічно активних частинок. Загалом займання

твердих полімерних матеріалів є багатостадійним процесом, який включає стадії розігрівання речовини, його розкладання в поверхневому шарі з утворенням продуктів термічного розкладу, самоприскорення хімічних реакцій і виходу швидкості горіння на стаціонарний режим.

Вирішальну роль в процесі займання полімерів відіграє стадія нагрівання поверхневого шару матеріалу і його ендотермічна деструкція (газифікація), що супроводжується утворенням твердого залишку і горючих легких продуктів термічного розкладу. Швидкість деструкції залежить від багатьох чинників, наприклад, від кількості ш міцності хімічних зв'язків, наявності в складі матеріалу

речовин, які можуть слугувати каталізаторами чи інгібіторами процесу деструкції тощо.

Займання системи відбувається лише за умов, за яких можливий стаціонарний режим горіння. Якщо на момент займання суміші горючих летких продуктів термічного розкладу і кисню повітря відбуватиметься нагрівання поверхневого шару матеріалу, що розкладається, і температура цього шару буде достатньою для того, щоб забезпечити виділення необхідної кількості продуктів термічного розкладу, а у поверхневому шарі матеріалу в момент займання газоповітряної суміші кількість тепла, що виділяється, перевищуватиме кількість тепловтрат, то над поверхнею матеріалу виникає стійке полум'яне горіння. Якщо такі умови не забезпечені, займання не відбувається, а за умови виникнення полум'я, воно не поширюється і згасає.

Характерною ознакою процесу займання є поява полум'я, світіння чи тління конденсованої фази, незначне підвищення тиску чи саморозігрівання системи. Кількісно процес займання прийнято оцінювати за значеннями температур займання та самозаймання. Однак такі температури не можна вважати фізичними константами речовин. Адже при експериментальному встановленні факту займання часто виникають труднощі, зумовлені специфікою фізико-хімічних процесів, які передують виникненню горінню.

Ці параметри доцільно використовувати лише у випадку конкретної системи і конкретних умов, в яких вона перебуває. При дотриманні однакових умов визначення ці параметри з успіхом використовують для порівняльної оцінки схильності до займання речовин різної природи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як відомо [2], утруднення займання та зниження горючості матеріалів органічного походження є особливо ефективним у разі застосування активних антипіренів – речовин, що вступають з матеріалом у хімічну взаємодію. Такі антипірени використовують в якості мономерів при синтезі полімерів, затвердників і модифікаторів полімерів.

З точки зору зниження схильності до займання матеріалів на основі епоксидних смол одними з доволі ефективних та перспективних антипіренів реакційноздатного типу є сполуки металів змінної валентності. Адже акцепторні атоми перехідних металів виявляють високу схильність до хімічного зв'язування з різними донорними гетероатомами (N, O, S тощо) органічних речовин, з утворенням координаційних сполук [3].

Зокрема низка публікацій [4-8] присвячена вивченню особливостей впливу комплексних сполук металів на параметри пожежної небезпеки епоксидних композицій. Отримані результати свідчать про значно вищу ефективність металумісних антипіренів порівняно з традиційними галоген-

фосфор- чи нітрогенумісними антипіренами. Попри суттєве зниження горючості епоксидних композицій, такі антипірени забезпечують збереження на належному рівні експлуатаційних характеристик матеріалів на їх основі та технологічних параметрів отримання і переробки їх у виробі.

Виходячи із вимог, що висувуються до епоксиполімерних матеріалів, особливо привабливим, з огляду на можливий антипіреновий вплив, є купрум(II) карбонат. Завдяки особливій електронній структурі атому купруму, солі купруму(II) є неперевершеними акцепторами електронів і тому таку сіль як CuCO_3 можна використовувати для ефективного σ -зв'язування з амінами.

В попередніх роботах [9, 10] доведено доцільність застосування купрум(II) карбонату з метою підвищення термостійкості епоксіамінних композицій. Передбачено, що термостабілізуюча дія купрум(II) карбонату проявляється завдяки утворенню міцних координаційних зв'язків, які виникають між атомами купруму і атомами нітрогену амінного затвердника в процесі структурвання епоксіамінних композицій.

Метою роботи є встановлення особливостей впливу CuCO_3 на температури займання та самозаймання епоксіамінних композицій.

Виклад основного матеріалу. Купрум(II) карбонат вводили в епоксіамінну композицію у вигляді кристалічного комплексу (антипірену-затвердника), методика отримання якого описана в роботі [11]. Як зв'язуюче епоксіамінної композиції було використано епоксидановий олігомер марки ЕД-20. Готували два зразки композицій: з використанням в якості затвердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) та синтезованого купрокомплексу з різним вмістом купрум(II) карбонату. Затверднення епоксидних композицій проводили за кімнатної температури впродовж 24 годин [12].

Експериментально температури займання та самозаймання визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89 (п. 4.7, 4.9) на приладі ОТП. Значення температури визначали за допомогою термопари з похибкою вимірювання $\pm 1^\circ\text{C}$. Для дослідження виготовляли три зразки досліджуваного матеріалу масою 3 г. Перед випробуваннями зразки кондиціонували.

Суть методу визначення температури займання полягає у нагріванні відповідної кількості речовини з заданою швидкістю, при періодичному запалюванні пари, що виділяється, та встановленні факту наявності чи відсутності займання за умови фіксованої температури. Температурою займання вважається температура випробування, за якої пара, що утворюється над поверхнею речовини, займається від полум'я газового пальника та продовжує горіти не менше 5 с після його видалення. За температуру займання приймали середнє арифметичне значення результатів,

отриманих з трьох зразків з температурною поправкою (Δt), що враховує атмосферний тиск в умовах випробування:

$$\Delta t = 0,27(101,3 - P_a),$$

де P_a , кПа – атмосферний тиск на час випробування.

На відміну від температури займання, температуру самозаймання визначали шляхом нагрівання відповідної кількості речовини з заданою швидкістю без примусового запалювання пари допоки не з'являлося стійке полум'я.

Результати впливу купрум(II) карбонату на величину температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій наведені на рис. 1, 2. Як свідчать отримані дані, вихідна епоксіамінна композиція, тобто композиція затверднена традиційним аміним затвердником ПЕПА, має найнижчі значення температур займання та самозаймання, які становлять 320 і 545°C відповідно.

При введенні навіть невеликої кількості 5 масових частин купрум(II) карбонату на 100 масових частин зв'язуючого спостерігається зростання температури займання на 12°C, а температури самозаймання – на 5°C. Збільшення вмісту купрум(II) карбонату в епоксіамінній композиції супроводжується ще більшим зростанням температури займання та самозаймання. Максимальні значення температури займання (371°C) та самозаймання (563°C) мають композиції, які містять 80 масових частин антипірену.

Очевидно, причиною підвищення температури займання та самозаймання модифікованих епоксіамінних композицій є поява міцних координаційних зв'язків, які утворюються внаслідок перебігу хімічної взаємодії негорючої неорганічної солі купрум(II) карбонату з горючим поліетиленполіаміном.

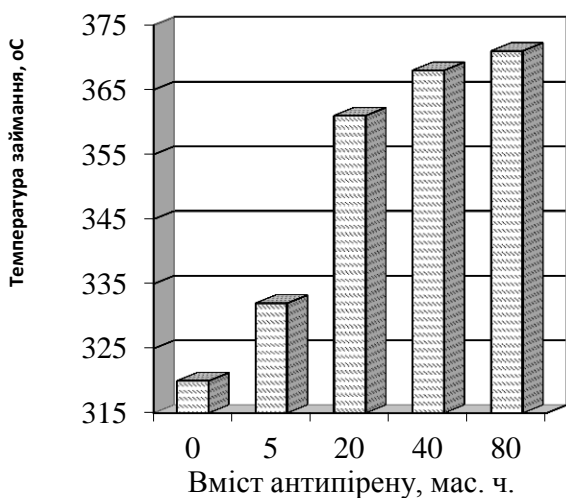


Рисунок 1 – Залежність температури займання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену – CuCO_3

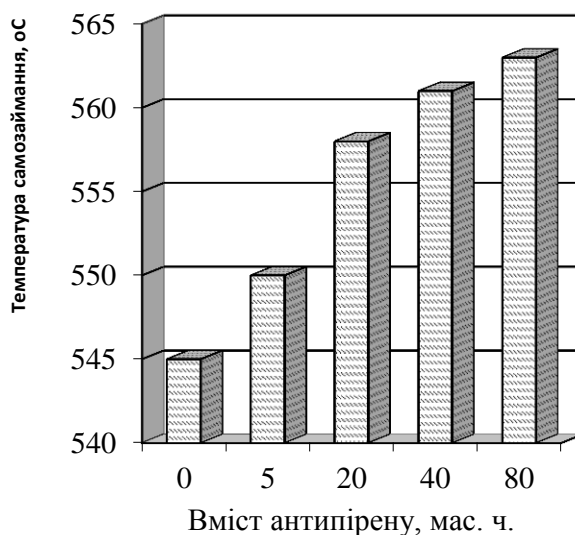


Рисунок 2 – Залежність температури самозаймання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену – CuCO_3

Оскільки на руйнування нових зв'язків необхідно затратити додаткову теплову енергію, що надходить від джерела запалювання, то швидкість розкладання таких композицій знижується. Саме швидкість утворення горючих продуктів розкладання, їх дифузія в навколишнє середовище та швидкість їхнього окиснення відіграє суттєву роль у реалізації процесів займання та самозаймання. Зі зниженням швидкості утворення горючих продуктів значення температури займання та самозаймання зростають.

Цей факт було підтверджено експериментально. Виміряні значення температур займання та самозаймання амінного затвердника епоксидіанового олігомера ПЕПА свідчать, що він спроможний займатися за температури 136°C, а самозайматися за 393°C (таблиця 1). Натомість займання кристалічного комплексу антипірену-затвердника не відбувалося навіть при нагріванні його до 450°C, а самозаймання не відбувалося при нагріванні до 600°C. Це може свідчити лише про те, що ПЕПА у зв'язаному в комплекс стані фактично перетворюється на негорючу речовину.

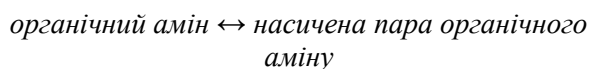
Таблиця 1

Результати експериментальних досліджень з визначення температури займання та самозаймання вихідних речовин і матеріалів за ГОСТ 12.1.044-89

Матеріал	Параметр	
	Температура займання, °C	Температура самозаймання, °C
ПЕПА	136	393
ПЕПА- CuCO_3	до 450°C займання не спостерігалось	до 600°C самозаймання не спостерігалось

В цьому випадку займання аміну може відбутися лише за умови утворення такої пароповітряної суміші, в якій би концентрація насиченої пари аміну перевищувала нижню концентраційну межу поширення полум'я. Для цього необхідно, щоб органічний амін вивільнився із зв'язаного стану. Однак концентрація пари органічного аміну в окиснювальному середовищі навіть за температури, що перевищує 450°C є недостатньою для підтримання горіння. Тому за температур, за яких мало б спостерігатися займання органічних амінів, займання ПЕПА над розплавленою комплексною сполукою не відбувалося.

Отже, внаслідок донорно-акцепторної взаємодії між неподіленою парою електронів $2p$ -орбіталі атома нітрогену молекули органічного аміну та незанятою електронами sp^3d^2 -гібридизованою орбіталлю атома Cu^{2+} неорганічної солі додатково утворюються координаційні зв'язки. Завдяки цим зв'язкам виникає іонно-молекулярний комплекс, в якому молекула аміну міцно утримується. Тобто після додавання до ПЕПА купрум(II) карбонату утворений іонно-молекулярний комплекс при температурі займання органічного аміну буде або у розтопленому стані, або й навіть у кристалічному вигляді. А усталена при температурі займання вільного аміну динамічна рівновага



зміщується вліво. Це супроводжується стрімким зниженням концентрації насиченої пари аміну до безпечних значень, за яких полум'я не горіння стає неможливим. Отож процес комплексоутворення здатний перевести горючий амін у важкогорючу або ж, навіть, у негорючу речовину. Саме в цьому і проявляється ефект антипіренової дії купрум(II) карбонату.

Окрім того, застосування купрум(II) карбонату призводить до зміни співвідношення продуктів деструкції в бік утворення великої кількості негорючих газів. Адже купрум(II) карбонат, що міститься в епоксидній композиції, спроможний розкладатися з виділенням вуглекислого газу та водяної пари. Внаслідок розбавлення горючої суміші інертними домішками звужується область займання.

Висновки. Аналіз отриманих результатів свідчить, що основним чинником, який впливає на утруднення займання органічних нітрогенумісних речовин, є ефективно хімічне зв'язування (комплексоутворення) атомів N молекул горючого аміну з атомом d -металу негорючої солі, яке супроводжується утворенням доволі міцних координаційних зв'язків типу $Cu(II) \leftarrow N$. А стійкість до займання модифікованих полімерних

композицій залежить від міцності зв'язування солі купрум(II) з аміним затвердником. В цьому й полягає механізм антипіренового впливу солей d -металів на горіння епоксіамінних композицій. Отже, сполуки купрум(II) карбонат, з успіхом можна використовувати як антипірен, спроможний ефективно знижувати пожежну небезпеку синтетичних полімерів на основі епоксіамінних композицій.

Список літератури:

1. Корольченко А. Я., Трушкин Д. В. Пожарная опасность строительных материалов / А. Я. Корольченко, Д. В. Трушкин – М: "Пожнаука", 2005. – 232 с.
2. Асеева Р. М. Снижение горючести полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М.: Знание, 1981. – 280 с.
3. Химическая энциклопедия. Т. 2. – М.: Советская Энциклопедия. – 1990. – С. 467/925.
4. Айвазян Г. Б. Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов / Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. А. Акопян, Л. Г. Рашидян // Армянский химический журнал, 1983. – № 5. – Т. 36. – С. 332–335.
5. Есаян Г. Т. Медноаммиачные (аминовые) соли циануровой и диаллилоциануровой кислот в качестве антипирирующих добавок / Г. Т. Есаян, С. М. Казарян, М. Б. Ордян // Армянский химический журнал, 1980. – № 4. – Т. 33. – С. 290–294.
6. Gao M., Sun Y.-J. Epoxy resins treated with metal-containing flame retardant / M. Gao, Y.-J. Sun // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 466-467. – P 495–499.
7. Ордян М. Б. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной смесями ароматических диаминов, комплексами солей некоторых металлов с триэтилентетрамином / М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Айвазян и др. // Армянский химический журнал, 1978. – № 10. – Т. 31. – С. 763–767.
8. Дарбинян Э. Г. Огнестойкие эпоксидные композиции / Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, М. А. Элизян // Армянский химический журнал, 1983. – № 4. – Т. 36. – С. 268–69.
9. Лавренко О. І. Застосування купрум(II) карбонату як спосіб зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій / О. І. Лавренко, Б. М. Михалічко, П. В. Пастухов // Science Rise. – 2016. – №5/2(22) – С. 25-29.
10. Термоокисна деструкція модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксіамінних композицій / П. В. Пастухов, В. В. Кочубей, Б. М. Михалічко, О. І. Лавренко // Пожежна безпека. – 2016. – № 28. – С. 101-105.
11. Пастухов П. В. Зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій структурова-

них хелатним купрокомплексом / П. В. Пастухов, О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2016. – № 13. – С. 116-121.

12. 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.

References:

1. Korol'chenko A. Ya., Trushkin D. V. Pozharnaya opasnost' stroitel'nykh materialov / A. Ya. Korol'chenko, D. V. Trushkin – M: "Pozhnauka", 2005. – 232 s.

2. Aseyeva R. M. Snizheniye goryuchesti polimernykh materialov / R. M. Aseyeva, G. Ye. Zaikov. – M.: Znaniye, 1981. – 280 s.

3. Khimicheskaya entsiklopediya. T. 2. – M.: Sovetskaya Entsiklopediya. – 1990. – S. 467/925.

4. Ayvazyan G. B. Goryuchest' metallo-soderzhashchikh epoksidnykh materialov / G. B. Ayvazyan, N. A. Khalturinskiy, A. A. Akopyan, L. G. Rashidyan // Armyanskiy khimicheskii zhurnal, 1983. – № 5. – T. 36. – S. 332–335.

5. Yesayan G. T. Mednoammiachnyye (aminovyye) soli tsianurovoy i diallilzotsianurovoy kislot v kachestve antipiriruyushchikh dobavok / G. T. Yesayan, S. M. Kazaryan, M. B. Ordyan // Armyanskiy khimicheskii zhurnal, 1980. – № 4. – T. 33. – S. 290–294.

6. Gao M., Sun Y.-J. Epoxy resins treated with metal -containing flame retardant / M. Gao, Y.-J. Sun // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 466-467. – P 495–499.

7. Ordyan M. B. Modifikatsiya epoksidnoy smoly ED-20, otverzhdennoy smesyami aromaticeskikh diaminov, kompleksami soley nekotorykh metallov s trietilentetraminom / M. B. Ordyan, L. G. Rashidyan, G. B. Ayvazyan i dr. // Armyanskiy khimicheskii zhurnal, 1978. – № 10. – T. 31. – S. 763–767.

8. Darbinyan E. G. Ognestoykiye epoksidnyye kompozitsii / E. G. Darbinyan, M. S. Matsoyan, A. A. Saakyan, M. A. Elizyan // Armyanskiy khimicheskii zhurnal, 1983. – № 4. – T. 36. – S. 268–69.

9. Lavrenyuk O. I. Zastosuvannya kuprum(II) karbonatu yak sposib znyzhennya pozhezhnoyi nebezpeky epoksyaminnykh kompozytsiy / O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko, P. V. Pastukhov // Science Rise. – 2016. – №5/2(22) – S. 25-29.

10. Termookysna destruktsiya modyfikovanykh kuprum(II) karbonatom samoz-hasayuchykh epoksyaminnykh kompozytsiy / P. V. Pastukhov, V. V. Kochubey, B. M. Mykhalichko, O. I. Lavrenyuk // Pozhezhna bezpeka. – 2016. – № 28. – S. 101-105.

11. Pastukhov P. V. Znyzhennya pozhezhnoyi nebezpeky epoksyaminnykh kompozytsiy strukturovanykh khelatnym kuprokompleksom / P. V. Pastukhov, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalichko // Visnyk L'viv's'koho derzhavnoho universytetu bezpeky zhyttyediyal'nosti. – 2016. – № 13. – S. 116-121.

12. 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.

P.V. Pastuhov, O.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalitchko, V.L. Petrovskii

FEATURES OF THE COPPER(II) CARBONATE INFLUENCE ON AN INFLAMMABILITY OF EPOXY-AMINE COMPOSITES

Introduction. Inflammation susceptibility and the nature of combustion are one of the most important characteristics for the parametrization of the fire hazard of polymer materials. Because ignition is the occurrence process of the persistent flame near the surface of the material, which is preceded by the process of propagation of the flame front on its surface, the predisposition to ignition of the polymer materials plays an important role in the aspect of initiation of fires. A comparative evaluation of inflammation susceptibility of substances of different nature was carried out basing the determination of the ignition point and self-ignition point.

Purpose. The work aims to determine the peculiarities of the influence of copper(II) carbonate on the increase of ignition point and self-ignition point of epoxy-amine composites.

Methods. The experimental determination of the ignition point and self-ignition point was carried out according to all-Union State Standard 12.1.044-89 (4.7, 4.9 items). Toward this end, three samples of the test material were prepared with a weight of 3 g. Before testing, samples were conditioned in air.

Results. Data on the effect of copper(II) carbonate on the value of ignition point and self-ignition point of the epoxy-amine composites indicate that the epoxy-amine-based composite, cured by the traditional amine hardener (PEPA), has lowest temperature of the ignition and self-ignition. The temperature values of ignition and self-ignition increase as the content of copper(II) carbonate increases in the composite, measuring up a maximum value at 80 g of CuCO₃ per 100 g of binder. It is proved that the reason for the increase of the ignition temperature and self-ignition

temperature of the modified epoxy-amine composites is the appearance of strong coordination bonds that are formed due to the chemical binding of the combustible polyethylenepolyamine with the non-combustible inorganic salt (with copper(II) carbonate). The measured values of the ignition point and self-ignition point of the amine hardener (PEPA) of the epoxy-diane oligomer indicate that it is able to ignite at temperature 136°C, and self-ignite at temperature 393°C. After forming the chelate complex, the coordinated PEPA turns into a practically non-combustible substance.

Conclusion. Consequently, the main factor that affects to make difficulty of ignition of organic nitrogen-containing substances is the efficient chemical binding N atoms of the combustible amine molecules with *d*-metal atom of the non-combustible inorganic salt, which is accompanied by the formation of sufficiently strong coordination bonds of the Cu(II)←N type. The resistance to ignition of the modified polymeric composites will depend on the binding strength of the copper(II) salt with an amine hardener. The mechanism of the fire retardant influence of the *d*-metal salts on combustion of the epoxy-amine-based composites consists in this. So, copper(II) compounds, in particular copper(II) carbonate, can successfully be used as the fire retardant additives enabling of efficiently lowering the fire hazard of synthetic polymers based on epoxy-amine composites.

Keywords: epoxy-amine composite, copper(II) carbonate, inflammation susceptibility, ignition point, self-ignition point.