



О. І. Лавренюк, Р. І. Гущак, Б. М. Михалічко

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів, Україна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4509-2896> – О. І. Лавренюк

<https://orcid.org/0009-0006-4818-2503> – Р. І. Гущак

<https://orcid.org/0000-0002-5583-9992> – Б. М. Михалічко



olaw@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ КУПРУМ(II) ФЛУОРИДУ НА ГОРЮЧІСТЬ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

Вступ. Одним із найважливіших показників, за якими оцінюють пожежовибухонебезпечність полімерних матеріалів в умовах транспортування, зберігання чи експлуатації, є горючість. Оскільки більшість синтетичних полімерів мають органічну будову, то створити абсолютно негорючий полімерний матеріал практично неможливо. Проте пожежі, зазвичай, виникають внаслідок дії джерел запалювання низької потужності. Тому надзвичайно важливим є зниження горючості полімерних матеріалів, що відобразатиметься в утрудненні їх займання та поширення полум'я. Високою ефективністю щодо зниження горючості епоксіамінних композицій володіє низка антипіренів-затвердників, отриманих на основі неорганічних солей перехідних металів з амініними затвердниками епоксидних смол. Тому проведення системних досліджень впливу таких антипіренів на пожежну безпеку матеріалів на основі епоксидних смол є надзвичайно актуальним та дасть змогу розширити асортимент доступних реакційноздатних антипіренів та розробити технологію отримання важкогорючих епоксиполімерних матеріалів.

Мета. Експериментально дослідити закономірності впливу реакційноздатного антипірену купрум(II) флуориду на горючість металкоординованих епоксіамінних композицій.

Методи. Горючість епоксіамінних композицій оцінювали за максимальним приростом температури, втратою маси зразка та часом досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, які визначали згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.3).

Результати. Введення в епоксіамінну композицію антипірену купрум(II) флуориду призводить до помітної зміни показників групи горючості, а саме до зменшення максимального приросту температури, втрати маси та збільшення часу досягнення максимальної температури. Найбільш стійкою до горіння виявилася композиція з вмістом запропонованого антипірену 10 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого ЕД/пера-CuF₂(10). За показниками групи горючості вона відноситься до горючих важкозаймистих матеріалів. Порівняно з немодифікованою композицією ЕД/пера максимальний приріст температури в процесі горіння модифікованої епоксіамінної композиції ЕД/пера-CuF₂(10) зменшується на 63°C, втрата маси – на 12,4 %, а час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, навпаки, зростає на 92 с.

Висновки. Результати проведених досліджень свідчать про високу ефективність застосування нового реакційноздатного антипірену купрум(II) флуориду з метою зниження горючості епоксіамінних композицій. Це, насамперед, зумовлено утворенням міцних координаційних зв'язків між негорючою неорганічною сіллю та горючим органічним затвердником епоксидних смол. На руйнування цих зв'язків необхідно затратити додаткову енергію, що призводить до зниження інтенсивності виділення летких горючих продуктів розкладання.

Ключові слова: зниження горючості, епоксіамінні композиції, антипірен-затвердник, купрум(II) флуорид.

О. І. Lavrenyuk, R. I. Hushchak, B. M. Mykhalichko

Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

FEATURES OF THE INFLUENCE OF COPPER (II) FLUORIDE ON THE COMBUSTIBILITY OF METAL-COORDINATED EPOXY-AMINE COMPOSITES

Introduction. Combustibility is one of the most important indices used to assess the fire and explosion risk of polymer materials under the conditions of transportation, storage, or operation. Since most synthetic polymers have an organic structure, it is almost impossible to create a completely non-combustible polymer material. However, fires are usually caused by low power ignition sources. Therefore, it is extremely important to reduce the combustibility of polymer materials, which will be reflected in the difficulty of their ignition and flame propagation. A number of flame retardant-hardeners obtained based on

inorganic salts of transition metals with amine hardeners of epoxy resins are of high efficiency in reducing the combustibility of epoxy-amine composites. Therefore, carrying out systematic studies of the effect of such flame retardants on the fire risk of materials based on epoxy resins is extremely relevant and will make it possible to widen the range of available reactive flame retardants and develop the technology for obtaining flame-resistant epoxy polymer materials.

Purpose. The work aims to experimentally investigate the regularities of the influence of reactive flame retardant - copper(II) fluoride - on the combustibility of metal-coordinated epoxy-amine composites.

Methods. The combustibility of epoxy-amine composites was assessed by the maximum temperature increase, sample mass loss, and time to reach the maximum temperature of gaseous combustion products, which were determined by DSTU 8829:2019 (p. 7.3).

Results. The introduction of copper(II) fluoride into the epoxy-amine composite of flame retardant results in to a noticeable change in the parameters of the combustibility group, that is, a decrease in the maximum temperature increase, mass loss and an increase in the time to reach the maximum temperature. The most resistant to burning turned out to be the composition with the content of the proposed flame retardant of 10 mass parts per 100 mass parts of binding ED/pepa-CuF₂(10). According to the indicators of the combustibility group, it belongs to combustible materials. Compared to the unmodified ED/pepa composite, the maximum temperature increase during combustion of the modified ED/pepa-CuF₂(10) epoxy-amine composite decreases by 63°C, the mass loss – by 12.4%, and the time to reach the maximum temperature of gaseous combustion products, on the contrary, increases by 92 seconds.

Conclusion. The results of the carried out studies show the high efficiency of the use of the new reactive flame retardant copper(II) fluoride to reduce the combustibility of epoxy-amine composites. This is primarily due to the formation of strong coordination bonds between the non-combustible inorganic salt and the combustible organic hardener of epoxy resins. It is necessary to spend additional energy on the destruction of these bonds, which results in a decrease in the intensity of the release of volatile combustible decomposition products.

Keywords: reduction of combustibility, epoxy-amine composites, flame retardant-hardener, copper(II) fluoride.

Постановка проблеми. Одним із найважливіших показників, за якими оцінюють пожежовибухонебезпечність полімерних матеріалів в умовах транспортування, зберігання чи експлуатації, є група горючості. Саме завдяки цій кваліфікаційній характеристиці можна виявити схильність полімеру до займання та поширення горіння. Оскільки більшість синтетичних полімерів мають органічну будову, то створити абсолютно негорючий полімерний матеріал, який неспроможний займатися та підтримувати горіння в умовах пожежі, практично неможливо. Проте пожежі, зазвичай, виникають внаслідок дії джерел запалювання низької потужності. Тому надзвичайно важливим є зниження горючості полімерних матеріалів, що відобразатиметься в утрудненні їх займання та поширення полум'я.

Процес горіння полімерів, як і більшості твердих горючих матеріалів, розпочинається зі стадії ендотермічного розкладання зразка, яке супроводжується виділенням легких газоподібних продуктів та твердого карбонізованого залишку. Якщо концентрація горючих газоподібних продуктів розкладання полімерного матеріалу перевищує нижню концентраційну межу поширення полум'я, то виникає полум'яне горіння. В іншому випадку відбувається тління, яке протікає на поверхні розділу фаз. Тому схильність до горіння полімерних матеріалів та характер перебігу цього процесу істотно залежать як від якісного, так і від кількісного складу продуктів, які виділяються внаслідок термічного розкладання. [1]. Зокрема, при збільшенні частки негорючих газоподібних продуктів розкладання та твердого карбонізованого залишку горючість синтетичних полімерів помітно

знижується. Отже, знизити горючість полімерних матеріалів можна шляхом цілеспрямованого впливу на перебіг процесу термоокисної деструкції полімеру, що дасть змогу підвищити інтенсивність виділення негорючих легких продуктів та карбонізованого залишку [2, 3].

Збільшити інтенсивність утворення негорючих газоподібних продуктів можна завдяки введенню в полімер речовин, спроможних розкладатися за невисоких температур з виділенням, як правило, вуглекислого газу, водяної пари, амоніаку тощо. До зростання виходу карбонізованого залишку призводять процеси, які сприяють структуруванню полімерного матеріалу (зшивання, циклізація тощо). Окрім того, горючість полімерів також знижується за наявності в полімері зв'язків з достатньо великою енергією розриву (C=O, O-H, C=N, P=O, B=N, P=N, Si-O), на руйнування яких та газифікацію необхідно затратити значну теплову енергію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій свідчить про те, що залежно від кінцевого призначення, забезпечення вимог щодо технологічних та фізико-механічних властивостей матеріалів, їх вартості тощо задля зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол застосовують різноманітні методи. При розробці епоксиолімерних матеріалів зниженої горючості найбільш оперативним та економічно вигідним способом є використання антипіренів адитивного типу. Проте такі антипірени мають низку серйозних недоліків, що негативно позначилося на їх практичному використанні.

Значно ефективнішим є застосування реакційноздатних антипіренів, застосування яких пов'язане зі зміною елементного складу та хімічної

структури епоксиполімерів. Серед великого різноманіття антипіренів цього класу особливу зацікавленість викликають сполуки перехідних металів. Зокрема, відомо про спроби використання як антипіренів полімерних матеріалів на основі епоксидних смол різноманітних солей, до складу яких входять органічні кислотні залишки, поєднані з катіонами – атомами перехідних металів.

Автори роботи [4] підтвердили, що ацетати перехідних металів порівняно з традиційними фосфор- чи галогенвмісними антипіренами мають значні переваги. Помітне зниження горючості епоксиполімерів спостерігається при невеликому вмісті антипіренів, що, безперечно, не призводить до погіршення фізико-механічних характеристик матеріалів на їх основі. Так, в результаті досліджень було встановлено, що при введенні в епоксиполімер 0,1 мас. % хром ацетату кисневий індекс зростає від 26,1% до 33,3%. Проте при використанні такої ж кількості нікель ацетату значення кисневого індексу навпаки знижується до 24,6%.

Відомо [5] про використання в епоксіамінних композиціях як металовмісних антипіренів цинк ацетат дигідрату, кобальт ацетат тетрагідрату, двошарового гідроксид кобальт-алюміній додеканоату, кобальт(II, III) оксиду. Але, як виявилось, двошаровий гідроксид та метал оксид погано розподіляються в полімерній матриці, тому ефективність їх використання як антипіренів невисока. Введення в епоксидні композиції 7% мас. гідратованих солей, а саме цинк ацетат дигідрату, кобальт ацетат тетрагідрату призводить до суттєвого зниження горючості. А ефективність цих антипіренів пов'язують з формуванням на поверхні полімерного матеріалу неорганічного шару метал оксиду. Завдяки такій будові поверхневого шару знижується інтенсивність виділення легких горючих продуктів розкладання та зменшується потік тепла до полімеру, що ускладнює його розкладання.

Неабиякий інтерес викликає застосування в епоксидних композиціях металофосфорних гібридних наноматеріалів, а зокрема, алюміній фосфінату та фосфонату, залізо/алюміній фосфінату та фосфонату, цинк фосфінату та фосфонату. При введенні в епоксидну смолу алюміній фосфінату та залізо/алюміній фосфонату підвищується стійкість до горіння, про що свідчить зростання кисневого індексу до 29,8%. Передбачено, що такий ефект досягається завдяки утворенню в процесі термоокисної деструкції епоксидних композицій стабільних зв'язків P–O та Fe–O, які суттєво сповільнюють виділення легких горючих продуктів розкладання [6].

В роботі [7] з метою зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол запропоновано використовувати інтумесцентний

макромолекулярний антипірен Zn-MIFR, який за будовою є біциклічною макромолекулою з вмістом фосфору та кремнію. Використання такого антипірену з вмістом цинку 3% мас. в епоксидних композиціях вихід карбонізованого залишку становить 20,5%, рейтинг згідно з UL 94 – V-0, а кисневий індекс дорівнює 27,5%. Результати термогравіметричного аналізу свідчать про те, що початок розкладання такої модифікованої композиції зміщений в область нижчих температур порівняно з композицією без антипірену, а вихід цинку та фосфору в залишку зростає. Це призводить не лише до зниження горючості композиції, а і сприяє зменшенню інтенсивності димовиділення.

В останні роки зростає популярність багатофункціональних добавок, які одночасно виконують роль як антипіренів, так і спінювачів, пластифікаторів, структуроутворювачів, затвердників, поверхнево активних речовин тощо. Високо ефективними щодо зниження горючості епоксіамінних композицій є низка антипіренів-затвердників, отриманих на основі неорганічних солей перехідних металів з амінними затвердниками епоксидних смол [8, 9]. Тому проведення системних досліджень впливу таких антипіренів на пожежну небезпеку матеріалів на основі епоксидних смол є надзвичайно актуальним та дасть змогу розширити асортимент доступних реакційноздатних антипіренів та розробити технологію отримання важкогорючих епоксиполімерних матеріалів.

Мета роботи. Експериментально дослідити закономірності впливу реакційноздатного антипірену купрум(II) флуориду на горючість металкоординованих епоксіамінних композицій.

Експериментальна частина.

Для отримання епоксіамінних композицій як зв'язуюче використовували епоксидіановий олігомер марки ЕД-20, амінний затвердник – поліетиленполіамін (рера) та реакційноздатний антипірен – купрум(II) флуорид. Модифіковані епоксіамінні композиції готували у такій послідовності. Купрум(II) флуорид просушували до моменту повного видалення кристалізаційної води зі складу солі та поміщали в ексикатор [10]. Змішували відповідні наважки зв'язуючого та затвердника. До отриманої суміші додавали висушений купрум(II) флуорид. Окрім того готували так звану вихідну немодифіковану епоксіамінну композицію (ЕД/рера) без додавання антипірену. Приготовані композиції заливали у форми з алюмінієвої фольги та витримували за кімнатної температури. Повне затверднення композицій відбувалося впродовж 24 год. В табл. 1 наведено позначення, якісний та кількісний склад отриманих композицій.

Горючість епоксіамінних композицій оцінювали за максимальним приростом температури (Δt_{\max}), втратою маси зразка (Δm) та часом досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння (τ), які визначали згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.3). Для кожної композиції виготовляли по три зразки висотою

(150 ± 3) мм, шириною (60 ± 1) мм та товщиною ($5 \pm 0,5$) мм. Дослідні зразки перед проведенням випробувань витримували у вентиляційній сушильній шафі за температури (60 ± 5)°C впродовж 20 год, після чого охолоджували до кімнатної температури, не виймаючи їх із шафи. Потім зразки поміщали в склотканинний мішечок.

Таблиця 1

Стехіометрія епоксіамінних композицій

Композиції	Мольне співвідношення			Масове співвідношення		
	ЕД-20	рера	CuF ₂	ЕД-20	рера	CuF ₂
ЕД/рера	2,5	1	0	100	12	0
ЕД/рера-CuF ₂ (10)	2,5	1	1	100	12	10
ЕД/рера-CuF ₂ (30)	2,5	1	3	100	12	30
ЕД/рера-CuF ₂ (40)	2,5	1	4	100	12	40

Виклад основного матеріалу. Результати горючості матеріалів на основі епоксіамінних композицій відображені на рис. 1–3.

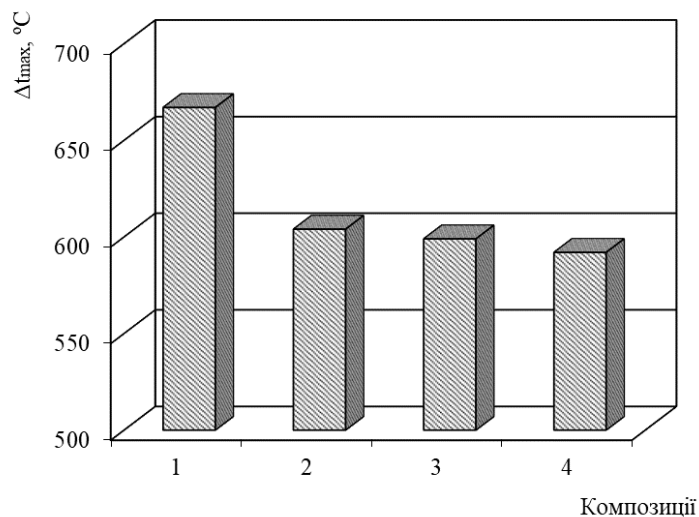


Рисунок 1 – Максимальний приріст температури при горінні зразків на основі епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера-CuF₂(10); 3 – ЕД/рера-CuF₂(30); 4 – ЕД/рера-CuF₂(40)

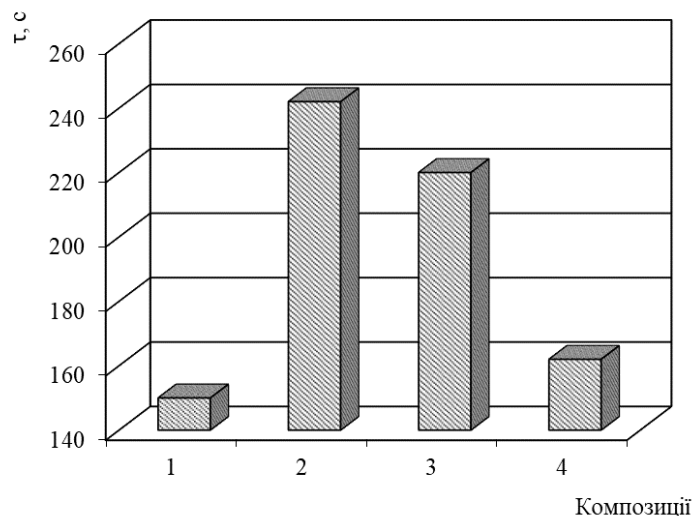


Рисунок 2 – Час досягнення максимальної температури при горінні зразків на основі епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера-CuF₂(10); 3 – ЕД/рера-CuF₂(30); 4 – ЕД/рера-CuF₂(40)

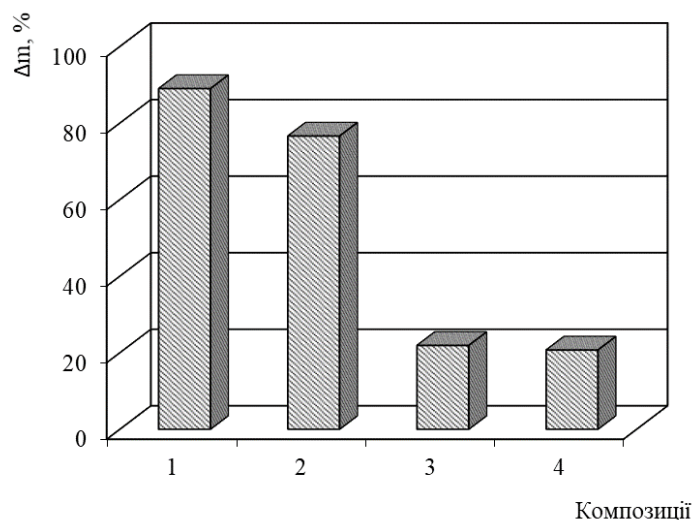


Рисунок 3 – Втрата маси при горінні зразків на основі епоксіамінних композицій:
1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера-CuF₂(10); 3 – ЕД/рера-CuF₂(30); 4 – ЕД/рера-CuF₂(40)

Аналіз отриманих даних вказує на те, що, згідно з ДСТУ 8829:2019, за показниками групи горючості немодифікована епоксіамінна композиція належить до горючих матеріалів. А саме максимальний приріст температури під час горіння такої композиції значно перевищує 60°C і становить 667°C, втрата маси зразка більша за 60% і дорівнює 89%. Час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння такої композиції становить 150 с, тобто в межах від 30 с до 240 с, що дає змогу класифікувати її як матеріал середньої займистості. Внаслідок візуального спостереження за перебігом горіння виявлено, що зразки на основі немодифікованої композиції при дії полум'я пального легко займалися, а після припинення дії полум'я продовжували інтенсивно горіти до моменту вимушеного гасіння. Причому горіння супроводжувалося виділенням великої кількості диму.

Введення в епоксіамінну композицію антипірену купрум(II) флуориду призводить до помітної зміни показників групи горючості, а саме до зменшення максимального приросту температури (рис. 1), втрати маси (рис. 3) та збільшення часу досягнення максимальної температури (рис. 2). Так, максимальний приріст температури в процесі горіння епоксіамінної композиції з вмістом купрум(II) флуориду 10 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого ЕД/рера-CuF₂(10) порівняно з немодифікованою композицією ЕД/рера зменшується на 63 °С, втрата маси – на 12,4 %, а час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, навпаки, зростає на 92 с. За показниками групи горючості така композиція відноситься до горючих важкозаймистих матеріалів.

Внаслідок збільшення вмісту антипірену в епоксіамінних композиціях, а саме до 30 мас.ч. та

40 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру, спостерігається подальше зниження максимального приросту температури та стрімке стрибкоподібне зниження втрати маси до 21,9 % та 20,7 %. Поряд з цим відбувається зменшення часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння композицій. Враховуючи те, що втрата маси композицій ЕД/рера-CuF₂(30) та ЕД/рера-CuF₂(40) під час горіння менша за 60%, матеріали на основі таких композицій, згідно з ДСТУ 8829:2019, можна було б вважати важкогорючими. Але за значенням максимального приросту температури досліджувані зразки не відповідають вимогам, які висуваються до важкогорючих матеріалів. Тому матеріали на основі композицій ЕД/рера-CuF₂(30) та ЕД/рера-CuF₂(40) можна віднести до найближчої небезпечнішої за горючістю групи, а саме горючих матеріалів. За часом досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, який не перевищує 240 с, композиції належать до матеріалів середньої займистості.

Висновки. Результати проведених досліджень свідчать про високу ефективність застосування нового реакційноздатного антипірену купрум(II) флуориду з метою зниження горючості епоксіамінних композицій. Це, насамперед, зумовлено утворенням міцних координаційних зв'язків між негорючою неорганічною сіллю та горючим органічним затвердником епоксидних смол. На руйнування цих зв'язків необхідно затратити додаткову енергію, що призводить до зниження інтенсивності виділення летких горючих продуктів розкладання.

Список літератури:

1. Kiliaris P., Papaspyrides C.D. Polymers on Fire. Polymer Green Flame Retardants. 2014. P. 1–43.
2. Kashiwagi T. Polymer combustion and flammability – Role of the condensed phase.

Symposium (International) on Combustion. 1994. Vol. 25 (1). P. 1423–1437.

3. Schartel B., Wilkie C.A., Camino G. Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 2 – Concepts. Journal of Fire Sciences. 2016. Vol. 35 (1). P. 3–20.

4. Григоренко О.М. Підвищення ефективності протипожежного захисту деревини з використанням епоксидних композицій зі зниженим димоутворенням: монографія. Х.: НУЦЗУ, КП “Міська друкарня”, 2014. 96 с.

5. Manzi-Nshuti C., Wu Y., Nazarenko S. A Comparative Study of the Fire Retardant Effect of Several Metal-Based Compounds Added to an Epoxy-Amine Thermoset Charles. In Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science; Morgan A. et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, 2012. P. 83–96.

6. Liu L., Huang Y., Yang Y., Ma J., Yang J., Yin Q. Preparation of metal-phosphorus hybridized nanomaterials and the action of metal centers on the flame retardancy of epoxy resin. Journal of Applied Polymer Science. 2017. Vol. 134 (48). P. 45445.

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

8. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Роль антипірена-затвердника у формуванні самозгасаючих епоксіамінних композицій. Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека. 2017. №1 (3). С. 84–89.

9. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Визначення групи горючості епоксіамінних композицій, модифікованих солями купрум(II). Проблеми пожежної безпеки. 2017. Вип. 41. С. 124–128.

10. Кочубей В.В., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Чопик Н.В. Використання купрум(II) флуориду для підвищення термічної стабільності та стійкості до займання епоксиполімерів. Пожежна безпека. 2023. № 42. С. 50-55.

References:

1. Kiliaris, P. and Papaspyrides, C.D. (2014) Polymers on Fire. Polymer Green Flame Retardants. P. 1–43.

2. Kashiwagi, T. Polymer combustion and flammability – Role of the condensed phase. (1994) Symposium (International) on Combustion. Vol. 25 (1). P. 1423–1437.

3. Schartel, B., Wilkie, C.A. and Camino, G. (2016) Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 2 – Concepts. Journal of Fire Sciences. Vol. 35 (1). P. 3–20.

4. Grigorenko, O.M. (2014) Improving the efficiency of fire protection of wood using epoxy compositions with reduced smoke formation: monograph. Kharkiv: NUCZU, KP “City Printing House”, 96 p.

5. Manzi-Nshuti, C., Wu, Y. and Nazarenko, S. (2012) A Comparative Study of the Fire Retardant Effect of Several Metal-Based Compounds Added to an Epoxy-Amine Thermoset Charles. In Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science; Morgan A. et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, P. 83–96.

6. Liu, L., Huang, Y., Yang, Y., Ma, J., Yang, J. and Yin, Q. (2017) Preparation of metal-phosphorus hybridized nanomaterials and the action of metal centers on the flame retardancy of epoxy resin. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 134 (48). P. 45445.

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

8. Parkhomenko, V.-P.O., Lavrenyuk, O.I. and Mykhalichko, B.M. (2017) The role of flame retardant-hardener in the formation of self-extinguishing epoxyamine compositions. Scientific bulletin: Civil protection and fire safety. №1 (3). P. 84–89.

9. Parkhomenko, V.-P.O., Lavrenyuk, O.I. and Mykhalichko, B.M. (2017) Determination of the combustibility group of epoxy-amine composites modified with copper(II) salts. Problems of fire safety. Issue. 41. P. 124–128.

10. Kochubey, V.V., Lavrenyuk, O.I., Mykhalichko, B.M. and Chopyk, N.V. (2023) Copper(II) fluoride using to increase the thermal stability and flame resistance of epoxy polymers. Fire Safety. № 42. P. 50-55.

© О. І. Лавренюк, Р. І. Гушак,
Б. М. Михалічко, 2023.

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 23.11.2023.

Прийнято до публікації 06.12.2023.