

*П.В. Пастухов, О.І. Лавренюк, канд. техн. наук, доцент,
Б.М. Михалічко, д-р хім. наук, професор
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ЗНИЖЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ЕПОКСИАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ СТРУКТУРОВАНИХ ХЕЛАТНИМ КУПРОКОМПЛЕКСОМ

Представлено результати синтезу хелатного комплексу на основі купрум(II) карбонату та поліетиленполіаміну. Досліджена можливість використання такого комплексу як затвердника та як антипірена епоксидних композицій. Методом ІЧ-спектроскопічних досліджень підтверджена участь хелатного комплексу у формуванні тривимірної структури при затвердненні епоксидних композицій. Розглянуто вплив утворення внутрішньокомплексної сполуки на зниження пожежної небезпеки епоксиамінних композицій.

Ключові слова: самозгасаюча епоксиамінна композиція, хелатні купрокомплекси, пожежна безпека.

П.В. Пастухов, Е.И. Лавренюк, Б.М. Мыхаличко

СНИЖЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ХЕЛАТНЫМ КУПРОКОМПЛЕКСОМ

Представлены результаты синтеза хелатного комплекса на основе карбоната меди(II) и полиэтиленполиамины. Исследована возможность использования такого комплекса в качестве отвердителя и антипирена эпоксидных композиций. Методом ИЧ-спектроскопии подтверждено участие хелатного комплекса в формировании трехмерной структуры в процессе затвердевания эпоксидных композиций. Рассмотрено влияние образования внутрикомплексного соединения на снижение пожарной опасности эпоксиаминных композиций.

Ключевые слова: самозатухающая эпоксиаминная композиция, хелатные купрокомплексы, пожарная безопасность.

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

FIRE RISK DECREASING OF EPOXY-AMINE COMPOSITES STRUCTURED BY COPPER(II) CHELATE COMPLEX

The synthesis results of copper(II) chelate complex with polyethylene-polyamine are presented in this article. Applicability of such complex as a fire retardant-hardener of epoxy composites is investigated. The participation of chelate complex at framework formation in the process of epoxy resins curing is confirmed by infrared spectroscopy. Influence of chelate complex formation onto the fire risk decrease of epoxy-amine composites has been considered.

Key words: self-extinguishing epoxy-amine composite, copper(II) chelate complexes, fire safety.

Постановка проблеми. Широке застосування полімерних матеріалів в будівництві, у виробництві транспортних засобів і побуті призвело до того, що за останні роки різко зросла кількість пожеж, викликаних займанням виробів із полімерів. Як свідчать статистичні дані, причиною пожеж в більшості випадків (75-85% із зареєстрованих) є займання органічних полімерних матеріалів від таких малопотужних джерел запалювання, як іскри, що виникають при розрядах статичної електрики, тліючі цигарки чи сірники. Тому зниження пожежної небезпеки полімерів є важливим завданням в загальній проблемі гарантування техногенної безпеки на потенційно небезпечних об'єктах.

Зменшення здатності до займання, сповільнення швидкості горіння, зниження рівня утворення диму і токсичних газів при згорянні полімерних матеріалів є запорукою зменшення небезпеки виникнення і швидкого поширення пожежі, прояву її негативних наслідків. Нині науковцями запропоновано безліч різноманітних способів зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів. Та дуже часто вибір антипіренів проводиться емпірично та інтуїтивно. Такий економічно недоцільний метод «проб і помилок» при вирішенні проблеми зниження пожежонебезпеки полімерних матеріалів часто не дає змоги отримати очікуваний результат. Відтак назріла необхідність у створенні фундаментальних наукових основ не лише для керованого синтезу негорючих полімерів і раціональної технології одержання пожегобезпечних матеріалів, але і для прогнозування умов експлуатації матеріалів і конструкцій, що виключали б можливість виникнення і швидкого поширення пожежі.

Будь-які полімерні матеріали є багатоконпонентними системами. Тому, знаючи механізм впливу кожного інгредієнта на процеси займання і горіння матеріалу в цілому, можна підібрати найбільш ефективні заходи для сповільнення цих процесів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як свідчить огляд літературних даних, одним із доволі ефективних способів зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів та, зокрема, матеріалів на основі епоксидних смол, є застосування комплексних сполук металів. Роботи у цьому напрямку розпочались ще у 80-х роках минулого століття, однак не були систематичними. Тому відомості, що стосуються цього питання, трапляються в літературі досить рідко та є малоінформативними.

Зокрема, авторами роботи [2] в якості антипіренів епоксидних смол запропоновано використовувати мідноамічні, мідномоноетаноламінові та міднодіетаноламінові комплекси ціанурової і діалізіоціанурової кислот. Результати проведених досліджень засвідчили, що введення таких комплексів призводить до зростання кисневого індексу одержаних композицій.

Введення молекулярних комплексів солей металів змінної валентності (кобальт, манган, нікель та цинк хлориду, кобальт сульфату) з 3(5)-метилпіразолом в якості антипіренових добавок епоксидних композицій, затверднених *n,n'*-діамінодіфенілметаном, гарантує підвищення вогнестійкості та теплостійкості композицій при збереженні на високому рівні фізико-механічних властивостей [3].

В попередніх роботах [3-6] нами вивчена можливість використання молекулярних комплексів солей купруму, а саме купрум(II) сульфату, з поліетиленполіаміном (ПЕПА) чи діетилентриаміном як антипірена-затвердника епоксидних композицій. Встановлено, що завдяки утворенню міцних координаційних зв'язків між компонентами композицій, знижується їх пожежна небезпека. Отож дослідження в цьому напрямку виявилися перспективними та потребують подальших напрацювань.

Метою роботи є синтез хелатного комплексу купрум(II) карбонату з ПЕПА та застосування його як антипірена-затвердника епоксидних композицій. В роботі передбачено дослідити інкорпорування комплексної сполуки в полімерну сітку, а також виявити вплив антипірена-затвердника на пожежу небезпеку епоксидних композицій.

Виклад основного матеріалу. Для одержання комплексу використовували неорганічну сіль купруму, а саме купрум(II) карбонат, та аліфатичний амін – ПЕПА з густиною $1 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$. Основою епоксидної композиції була епоксидіанова смола марки ЕД-20 з вмістом епоксидних груп до 22%, в'язкістю при 25°C – 12...18 Па·с.

Молекулярний комплекс отримували за такою методикою. Змішували еквімолярні кількості купрум(II) карбонату та ПЕПА при кімнатній температурі. Після перетирання суміші в ступці утворилася суспензія, яка з плином часу перетворилась на кристалічний комплекс. Варто зазначити, що утворення хелату супроводжувалось зміною забарвлення від світло-салатового до темно-зеленого та розігріванням реакційної суміші.

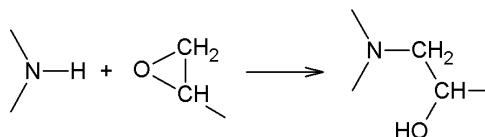
Композицію готували так: у змішувач вносили необхідну кількість смоли ЕД-20 та одержаного комплексу і перемішували до утворення однорідної композиції. Готову композицію заливали у форми та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. до повного затверднення.

Для підтвердження утворення комплексної сполуки та участі її у формуванні полімерного каркаса записували ІЧ-спектри для ПЕПА, комплексу (ПЕПА–CuCO₃), епоксидної композиції затвердненої ПЕПА (ЕД/ПЕПА) та хелатним комплексом (ЕД/ПЕПА–CuCO₃) на спектрометрі PerkinElmer Spectrum Two, використовуючи таблетки чи кювету з KBr (для ПЕПА).

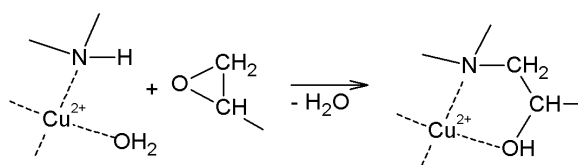
Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень свідчать, що іони Cu²⁺ зв'язуються з ПЕПА в хелатний комплекс. Оскільки атоми Нітрогену аміногруп є донорами електронних пар в координації з іонами Cu²⁺, то насамперед необхідно було б виявити смуги поглинання інфрачервоного випромінювання, викликані валентними та деформаційними коливаннями груп NH₂ і NH. Так, для ПЕПА були ідентифіковані смуги поглинання при 3372 і 3254 см⁻¹, які відносяться до валентних коливань –NH₂ груп та смуга при 3210 см⁻¹, яка описує валентні коливання для групи –NH–. Виявлені при 1600 см⁻¹ смуги поглинання описують деформаційні коливання зв'язків N–H. Смуги поглинання при 2934, 2908, 2790 та 1460 см⁻¹ відносяться до валентних і деформаційних коливань зв'язків C–H. Також присутні смуги поглинання в області 1044-1358 см⁻¹ характерні для зв'язків C–N.

Внаслідок координування ПЕПА іоном Cu²⁺ завдяки виникненню зв'язків Cu(II)–N та утворенню хелатного комплексу одна зі смуг поглинання, характерна для групи –NH переміщується в високочастотну область (3470 см⁻¹), тоді як дві інші смуги – переміщені в низькочастотну область (3252 і 3156 см⁻¹). Спостережуване хвильове число (1614 см⁻¹), пов'язане з деформаційними коливаннями зв'язків N–H, також зміщене у високочастотну область внаслідок координації. Смуги поглинання при 2960, 2926 і 2852 см⁻¹ описують валентні коливання –CH₂– груп, а смуга, яка спостерігається при 1560 см⁻¹ – деформаційні коливання зв'язків C–H. Частоти поглинання груп CO₃²⁻ виявлені при 1452, 1416 і 824, 800 см⁻¹. Смуги поглинання характерні для зв'язків C–N покривають область від 964 до 1312 см⁻¹.

На ІЧ-спектрах епоксидної композиції затвердненої ПЕПА фактично зникають смуги поглинання, притаманні зв'язку N–H, натомість з'являються смуги, що описують коливання зв'язку N–C, та проявляються нові коливання, характерні для O–H зв'язків.



Окрім смуг поглинання, притаманних для епоксидної смоли, виявлена розширена смуга при 3336 см⁻¹, пов'язана з валентними коливаннями OH-груп. Однак для епоксидної композиції, затвердненої хелатним комплексом, та ж сама смуга, яка спостерігається при 3331 см⁻¹, істотно послаблена внаслідок Cu(II)–OH координації, зображеної на схемі:



Взаємодія ПЕПА й негорючої солі (купрум(II) карбонату) з утворенням комплексу та здатність його вбудовуватися в полімерну сітку (що підтверджене результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень) передбачає можливість застосування комплексу як антипірена-затвердника епоксидних композицій.

На наступному етапі досліджень вивчали вплив антипірена-затвердника на пожежну небезпеку одержаних епоксидних композицій. Визначали температуру займання та самозаймання вихідних речовин й готових композицій за стандартними методиками, згідно з ГОСТ 12.1.044-89, а також швидкість поширення полум'я по зразку, розташованому в горизонтальному положенні згідно з ГОСТ 28157-89.

В умовах проведення експерименту було встановлено, що температура займання ПЕПА становить 136°C, а температура самозаймання – 393°C (таблиця 1). Завдяки зв'язуванню негорючої неорганічної солі купрум(II) карбонату з горючим ПЕПА міцними координаційними зв'язками одержаний комплекс взагалі не спроможний займатися чи самозайматися.

Застосування хелатного комплексу в якості антипірена-затвердника знижує пожежну небезпеку епоксидних композицій. Так, затверднена поліетиленполіаміном епоксидна композиція має температуру займання на 51°C нижчу, а температуру самозаймання на 18°C нижчу аніж композиція, затверднена новим антипіреном-затвердником.

Таблиця 1

Температури займання та самозаймання

Матеріал	Параметр	
	Температура займання, °C	Температура самозаймання, °C
ПЕПА	136	393
ПЕПА–CuCO ₃	–	–
ЕД/ПЕПА	320	545
ЕД/ПЕПА–CuCO ₃	371	563

В реалізації процесів займання та самозаймання суттєву роль відіграє швидкість утворення горючих продуктів розкладу, їх дифузія в навколишнє середовище та швидкість їх окиснення. Як відомо, зі зниженням швидкості утворення горючих продуктів температури займання та самозаймання зростають. При застосуванні нового антипірена-затвердника в епоксидних композиціях внаслідок перебігу хімічної взаємодії негорючої неорганічної солі купрум(II) карбонату з горючим поліетиленполіаміном утворюються міцні координаційні зв'язки, на руйнування яких необхідно затратити додаткову енергію. Відтак знижується швидкість розкладу таких композицій, що й є поясненням причини підвищення температури займання та самозаймання.

Окрім того у цьому випадку змінюється 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.

Ще одним показником, який залежить від швидкості утворення горючої суміші над поверхнею матеріалу та визначає його горючість, є швидкість поширення полум'я по поверхні. Результати експериментальних досліджень (таблиця 2) свідчать, що застосування нового антипірена-затвердника в епоксидних композиціях суттєво впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні. Зразки композиції затвердненої ПЕПА не припиняли горіти до моменту вимушеного їх гасіння. Середня швидкість горіння становила $0,42 \cdot 10^{-3}$ м/с. При горінні зразка такої композиції спостерігалось падіння палаючих продуктів розкладу від яких відбувалося займання підкладеного під зразок паперу. В умовах пожежі це може призвести до збільшення площі пожежі та створення додаткової загрози життю людей.

Натомість епоксидна композиція затверднена новим антипіреном-затвердником не поширювала полум'я і самозгасала до досягнення полум'ям нульової відмітки. Тривалість самостійного горіння такої композиції не перевищувала 86 с. Займання підкладеного паперу не спостерігалось.

Таблиця 2

Швидкість поширення полум'я по зразку, розташованому в горизонтальному положенні

Матеріал	Тривалість горіння на довжину, с				Середня швидкість горіння, м/с	Тривалість самостійного горіння, с
	0-2 см	0-4 см	0-6 см	0-8 см		
ЕД/ПЕПА	41	95	147	190	$0,42 \cdot 10^{-3}$	горять до моменту вимушеного гасіння
ЕД/ПЕПА–CuCO ₃	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки					86

Висновки. В результаті проведених досліджень встановлено, що застосування хелатного комплексу на основі купрум(II) карбонату та поліетиленполіаміну в якості антипірена-затвердника знижує пожежну небезпеку епоксидних композицій.

Список літератури:

1. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Асеева Р.М., Заиков Г.Е. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
2. 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. 268-269.
3. Есаян Г.Т. Медноаммиачные (аминовые) соли циануровой и диаллилизотиоциануровой кислот в качестве антипирирующих добавок / Г.Т. Есаян, С.М. Казарян, М.Б. Ордян // Армянский химический журнал, 1980. – № 4. – Т.33. – С. 290-294.
4. Пат. 109187 UA. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю // Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. – № а201311816; Заявл. 07.10.2013; Опубл. 27.07.2015. Бюл. №14. – 2 с.
5. Н. Lavrenyuk A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties / Н. Lavrenyuk, О. Mykhalichko, В. Zarychta, V. Olijnyk, В. Mykhalichko // J. Mol. Str. – 2015. – № 1095. – P. 34-41.
6. Н. Lavrenyuk A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulphate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites / Н. Lavrenyuk, V. Kochubei, О. Mykhalichko, В. Mykhalichko // FireSJ – 2016. – Vol.80. – P. 30-37.
7. Лавренюк О.І. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксидні композиції: технологія отримання та горючі властивості / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов, В.Л. Петровський // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2014. – №25. – С. 69-73.

References:

1. Aseeva R.M. Zaikov G.E. (1981). Polymeric materials burning. Moscow, Nauka.
2. Darbinian, E.G., Macoian, M.S., Saakian, A.A. & Elizian, M.A. (1983). Fire-resistant epoxy compositions. Armianskii khimicheskii zurnal (Armenian chemical journal), 36, 4, 268-269. (in Russ.).
3. Esaiyan G.T., Kazarian S.M., Ordian M.B. (1980). Copper-ammoniac (amine) salts of cyanuric and diallyl-isocyanuric acids as fire-retarding additions. Armianskii khimicheskii zurnal (Armenian chemical journal), 33, 4, 290-294 (in Russ.).
4. Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Epoxy composite with lowered combustibility. Patent No 109187 UA, 2015 (in Ukraine).

5. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. (2015). A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties. *J. Mol. Str.*, 1095, 34-41.

6. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. (2016). A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulphate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites. *Fire S. J.*, 80, 30-37.

7. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M., Pastuhov P.V., Petrovskii V.L (2014). Self-extinguishing epoxy-amine compositions modified by copper(II) sulfate: manufacturing technology and combustible properties. *Pozezna bezpeka (Fire Safety)*, 25, 69-73. (in Ukraine).

