

*П.В. Пастухов¹, В.В. Кочубей², канд. хім. наук, доцент,
Б.М. Михалічко¹, д-р хім. наук, професор, О.І. Лавренюк¹, канд. техн. наук, доцент
(¹Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
²Національний університет „Львівська політехніка”)*

ТЕРМООКИСНА ДЕСТРУКЦІЯ МОДИФІКОВАНИХ КУПРУМ(II) КАРБОНАТОМ САМОЗГАСАЮЧИХ ЕПОКСИАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

Грунтуючись на структурно-хімічному аналізі координаційних можливостей сполук *d*-металів та аміних затвердників досліджено перспективність застосування купрум(II) карбонату для зниження горючості нітрогенумісних епоксиполімерів. Розроблені самозгасаючі епоксиамінні композиції, модифіковані купрум(II) карбонатом, описана технологія їх отримання. Вивчено вплив модифікатора на процеси термоокисної деструкції епоксиамінних композицій, модифікованих CuCO_3 . Передбачено, що підвищення термостійкості епоксиамінних композицій, модифікованих купрум(II) карбонатом, реалізується завдяки утворенню міцних координаційних зв'язків, які виникають між атомами купруму і атомами нітрогену амінного затвердника.

Ключові слова: епоксиамінна композиція, купрум(II) карбонат, самозгасання, термоокисна деструкція.

П.В. Пастухов, В.В. Кочубей, Б.М. Михалічко, Е.И. Лавренюк

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНАТОМ МЕДИ(II) САМОЗАТУХАЮЩИХ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

На основании структурно-химического анализа координационных возможностей соединений *d*-металлов и аминных отвердителей исследовано перспективность применения карбоната меди(II) для снижения горючести азотсодержащих эпоксиполимеров. Разработаны самозатухающие эпоксиаминные композиции, модифицированные карбонатом меди(II) и описана технология их получения. Изучено влияние модификатора на процессы термоокислительной деструкции эпоксиаминных композиций модифицированных CuCO_3 . Предвидено, что повышение термостойкости эпоксиаминных композиций, модифицированных карбонатом меди(II), реализуется за счет образования прочных координационных связей, возникающих между атомами меди и атомами азота аминного отвердителя.

Ключевые слова: эпоксиаминная композиция, купрум(II) карбонат, самозатухание, термоокислительная деструкция.

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

THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF SELF-EXTINGUISHING EPOXY-AMINE COMPOSITES MODIFIED BY COPPER(II) CARBONATE

Based on the structural and chemical analysis of coordination potential of transition metal compounds with amine-hardeners, the prospectivity of using copper(II) carbonate for the combustibility reduction of nitrogen-containing epoxy polymers has been foreseen. Self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate have been elaborated; their production technology has been described. The influence of the modifier on the thermal-oxidative degradation process of epoxy-amine composites modified by CuCO_3 has been studied. It has been ascertained that increasing of the thermal resistance of epoxy-amine composites modified by copper (II) carbonate is realized through the formation of strong coordination bonds which arise between the copper atoms and nitrogen atoms of the amine-hardener.

Key words: epoxy-amine composite, copper(II) carbonate, self-extinction, thermal-oxidative degradation.

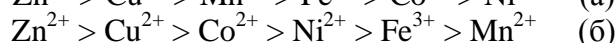
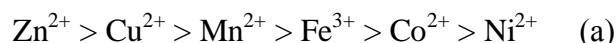
Постановка проблеми. У зв'язку зі стрімким розвитком хімії полімерів наприкінці ХХ початку ХХІ століття доволі актуальною проблемою сьогодення є зниження горючості полімерних матеріалів та гарантування пожежобезпечності виробів на їх основі.

Одним із напрямків полімерного матеріалознавства є створення композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Аналіз застосування епоксидних смол в матеріалах для різноманітних галузей техніки підтверджує їх унікальність. Однак не варто сприймати їх за універсальні полімери, які не потребують покращення технологічних і експлуатаційних показників. До того ж епоксидні смоли мають низьку тепло- і термостійкість, а також вогнестійкість, що в ряді випадків обмежує їх широке застосування. Але завдяки добрій сумісності епоксидних смол з багатьма типами полярних органічних речовин, доброму змочуванню поверхонь різних наповнювачів і субстратів та високій адгезії до них, відкриваються широкі можливості для їх рецептурної модифікації [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Огляд літературних джерел засвідчив, що на сьогодні існує безліч рецептур для створення пожежобезпечних епоксиолімерних матеріалів. Перспективними способами зниження їх горючості є хімічна модифікація і застосування реакційноздатних антипіренів. Особливо варто дослідити солі металів змінної валентності. Роботи в цьому напрямку розпочалися ще на початку 80-х років, однак в літературних джерелах такі відомості зустрічаються дуже рідко.

Здебільшого автори робіт [3-6] пропонують використовувати комплексні сполуки солей перехідних металів з амінами для затверднення епоксидних смол. В якості солей вивчали лише солі на основі органічних кислот, а саме: оцтової, саліцилової, антранілової тощо. В якості амінів застосовували такі аліфатичні аміни, як етилендіамін, діетилентриамін, триетилентетраамін та біс-*N, N'*- β -ціаноетил)-діетилентриамін.

Такий метод затверднення орієнтований на введення іонів металів в структуру епоксидної смоли з метою підвищення її термостійкості та фізико-механічних властивостей. На основі проведених досліджень було встановлено, що структура лігандів практично не впливає на згадані властивості полімерів. Разом з тим, структура аніонів змінює температуру теплової деформації в діапазоні 90-163°C, але лише незначно впливає на міцність. Температура теплової деформації (а) та відносне видовження при розриві (б) змінюються залежно від природи металу:



Таким чином на підставі структурно-хімічного підходу при аналізі координаційних можливостей сполук *d*-металів та аміних затвердників передбачено перспективність застосування їх з метою зниження горючості нітрогенумісних епоксиолімерів. Особливо привабливими з точки зору антипіренової здатності виявилися сполуки купрум(II).

Метою роботи є розробка модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксиамінних композицій та виявлення впливу модифікатора на процеси термоокисної деструкції, а відтак, і на горючість матеріалів, одержаних на їх основі.

Виклад основного матеріалу. В якості зв'язуючого для одержання композиції використовували епоксидіанову смолу марки ЕД-20 з вмістом епоксидних груп до 22%, в'язкістю при 25°C – 12...18 Па·с, як аміний затвердник – поліетиленполіамін з густиною $1 \pm 0,05$ г/см³ та затверджувальною здатністю відносно ЕД-20 не менше 60 хвилин. Для зниження горючості в якості антипірену застосовували сіль купрум, а саме купрум(II) карбонат.

На першому етапі досліджень необхідно було встановити можливість утворення хелатного комплексу купрум(II) карбонату з поліетиленполіаміном. Для цього змішували еквімолярні кількості купрум(II) карбонату та поліетиленполіаміну при кімнатній температурі. Після перетирання суміші в ступці утворилася суспензія, яка з часом 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 купрум(II) карбонату і перемішували впродовж 5-10 хв. Потім додавали затвердник та продовжували перемішувати до утворення однорідної композиції. Готову композицію заливали у форми та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год до повного затверднення. Зв'язування негорючої неорганічної солі (антипірену) з горючим нітрогенумісним затвердником міцними координаційними зв'язками в комплекс відбувалося в процесі формування композиції.

Термічний аналіз одержаних зразків 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.

Результати дериватографічних досліджень наведено в таблиці 1.

Перша стадія термолізу зразка одержаного комплексу (PEPA-CuCO₃) протікає в області температур 20-154°C. Вона супроводжується втратою маси на кривій TG ($\Delta m = 18,6\%$) та двома екстремумами на кривій DTG, перший з яких відповідає втраті однієї кристалізаційно зв'язаної молекули води, а наступний – двом іншим молекулам води. На кривій DTA в цьому температурному інтервалі з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 106°C.

Друга стадія термолізу протікає в температурному інтервалі 154-190°C та супроводжується ендотермічним ефектом на кривій DTA. На цій стадії відщеплюється координаційна молекула води, яка входить у внутрішню сферу складного катіону, та карбон(IV) оксид. Втрата маси на цій стадії становить 21,6%.

На третій стадії в температурному інтервалі 190-229°C протікає часткова деструкція координованого діетилентриаміну з виділенням водню і утворенням динітрилу, який продовжує координуватись на металічному центрі. Атомарний водень в момент виділення згоряє, що зумовлює інтенсивне виділення тепла та виникнення екзотермічного ефекту на кривій DTA.

На четвертій стадії, в інтервалі температур 229-400°C, відбувається розклад комплексу, який супроводжується термоокисненням органічної складової комплексу. Цей процес супроводжується втратою маси 8%. На кривій DTA присутній екзотермічний ефект.

П'ята стадія, яка протікає в області температур 400-520°C, відповідає процесу згоряння продуктів термоокисної деструкції ліганду. Втрата маси на цій стадії становить 14%. На цій стадії з'являється яскраво виражений екзотермічний ефект з максимумом за температури 480°C.

За даними термічного аналізу термоліз затвердненої поліетиленполіаміном епоксидної смоли (ED / PEPA) протікає в 4 стадії. Перша стадія, яка відбувається в області температур 20-180°C і супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій DTA, відповідає виділенню летких продуктів, не зв'язаних в тривимірну сітку. Втрата маси зразка на цій стадії становить 3,1%.

На другій стадії, яка протікає в температурному інтервалі 180-360°C ($\Delta m = 32\%$) і супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 300°C, відбувається термоокисна деструкція зразка, яка протікає за вільнорадикальним механізмом за участю алкільних і пероксидних радикалів з утворенням гідропероксидів [7, 8].

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

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

Результати термогравіметричного аналізу зразків

| Зразок | Стадія | Температурний інтервал, °C | Втрата маси експ., % |
|--------------------------------|--------|----------------------------|----------------------|
| a: PEPA-CuCO ₃ | 1 | 20-154 | 18,6 |
| | 2 | 154-190 | 21,6 |
| | 3 | 190-229 | 3,6 |
| | 4 | 229-400 | 8,0 |
| | 5 | 400-520 | 14,0 |
| b: ED / PEPA | 1 | 20-180 | 3,1 |
| | 2 | 180-360 | 32,0 |
| | 3 | 360-460 | 12,1 |
| | 4 | 460-900 | 52,0 |
| c: ED / PEPA-CuCO ₃ | 1 | 20-150 | 2,1 |
| | 2 | 150-225 | 2,7 |
| | 3 | 225-357 | 30,4 |
| | 4 | 357-690 | 36,0 |

Термоліз зразка модифікованої купрум(II) карбонатом епоксидної композиції протікає в чотири стадії (ED / PEPA-CuCO₃). В температурному інтервалі 20–150°C відбувається виділення летких продуктів, не зв'язаних у тривимірну сітку. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект. Втрата маси становить 2,1%.

На другій стадії в області температур 150–225°C ($\Delta m = 2,7\%$) відбувається часткова деградація комплексу з відщепленням CO₂ та водню з подальшим його згорянням, а також термоокисні процеси епоксидної складової зразка. На кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект.

На третій стадії в температурному інтервалі 225–357°C відбувається ряд складних процесів, які супроводжуються появою двох екзотермічних процесів на кривих ДТА. Появі першого екзоефекту, з максимумом за температури 250°C, відповідають термоокисні та деструктивні процеси органічної складової комплексу. Поява другого екзоефекту, з максимумом за температури 329°C, зумовлена термоокисною деструкцією епоксидної складової композиції. Втрата маси на цій стадії становить 30,4%.

Слід відмітити, що у порівнянні із зразком *b* термоокисна деструкція зразка *c* протікає за більш високих температур, про що свідчать температури максимумів екзотермічних ефектів цього процесу для зразка *c* (329°C) та для зразка *b* (300°C). Отже зразок *c* відзначається вищою термостійкістю.

На четвертій стадії, яка протікає в температурному інтервалі 357–690°C, відбувається згорання продуктів термічної деструкції органічної складової. Цьому процесу відповідає поява екзоефекту на кривій ДТА.

Згорання піролітичних залишків органічної складової зразка *c* протікає у більш вузькому інтервалі температур порівняно із зразком *b*. В той час, коли згорання карбонізованого залишку зразка *b* завершується за температури 900°C, згорання органічної складової зразка *c* припиняється за температури 690°C. Це свідчить про самозгасаючий характер горіння зразка *c*.

Висновки. На основі проведених досліджень встановлено, що купрум(II) карбонат підвищує термостійкість епоксидних композицій. Такого ефекту досягнуто завдяки зв'язуванню негорючої неорганічної солі з горючим аміном-затвердником міцними координаційними зв'язками типу Cu–N в комплекс. Саме на їх руйнування й витрачається значна теплова енергія. З іншого боку, введення купрум(II) карбонату в епоксидну композицію призводить до того, що за умови виникнення горіння в середовище виділятимуться продукти його термічного розкладу – вуглекислий газ та водяна пара $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$.

Ці газу, потрапляючи в полум'я, розбавляють горючу газову суміш до негорючих концентрацій, що супроводжується самозгасанням композиції. Отримані результати покладено в основу розробки модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксиамінних композицій.

Список літератури:

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 416с.
2. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / Хозин В.Г. – Казань: ПИК Дом печати, 2004. – 446с.
3. Kurnoskin A.V. Epoxy Chelate copper-containing polymers: their chemistry and production / A.V. Kurnoskin // Polym.-Plast. Techn. & Engin, 1992. – № 31 (5-6). – P. 505-525.
4. Kurnoskin A.V. Metal salicylaldehydes as modifiers of epoxy polymers / A.V. Kurnoskin // Polym.-Plast. Techn. & Engin., 1992. – № 31 (5-6). – P. 441-450.
5. Kurnoskin A.V. Application of metalliferous epoxy chelate polymers for composite production / A.V. Kurnoskin // J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem., 1992. – № 29 (12). – P. 1155-1173.
6. Kurnoskin A.V. Strength of metalliferous epoxy chelate polymers / A.V. Kurnoskin // J.M.S. – Pure Appl. Chem., 1992. – № A29(6). – P. 483-498.
7. Благодирова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. – М.: Химия, 1970. – 248с.
8. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. – 141с.

References:

1. H. Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1967.
2. Hosin, V.G. (2004). Strengthening of epoxy polymers. Kazan': PIK Dom pechati (in Russ.)
3. A.V. Kurnoskin, Epoxy Chelate copper-containing polymers: their chemistry and production, Polym.-Plast. Techn. & Engin. 31 (5-6) (1992) 505–525.
4. A.V. Kurnoskin, Metal salicylaldehydes as modifiers of epoxy polymers, Polym.-Plast. Techn. & Engin. 31 (5-6) (1992) 441-450.
5. A.V. Kurnoskin, Application of metalliferous epoxy chelate polymers for composite production, J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem. 29 (12) (1992) 1155–1173.
6. A.V. Kurnoskin, Strength of metalliferous epoxy chelate polymers, J.M.S.-Pure Appl. Chem., A29(6), (1992) 483-498.
7. A. A. Blagodirova, A. I. Nepomniashchii, Lacquered epoxy resins, Khimia, Moscow, 1970. (in Russian).
8. V. V. Korshak, Thermostable polymers, Nauka, Moscow, 1969. (in Russian).

