

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

МОДИФІКОВАНІ КУПРУМ(II) СУЛЬФАТОМ САМОЗГАСАЮЧІ ЕПОКСИАМІННІ КОМПОЗИЦІЇ: ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА ГОРЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ

Розроблені самозгасаючі епоксiamiнні композиції, модифіковані купрум(II) сульфатом. Описана технологія отримання композицій та проведена комплексна оцінка їх горючості. Наведено результати експериментального визначення групи горючості, температури займання та швидкості поширення полум'я по зразку, розташованому в горизонтальному положенні, як немодифікованих композицій, так і композицій з добавками купрум(II) сульфату. Передбачено, що ефект зниження горючості епоксiamiнних композицій, модифікованих купрум(II) сульфатом, реалізується завдяки утворенню міцних координаційних зв'язків, які виникають між атомами купруму і атомами нітрогену амінного затвердника.

Ключові слова: епоксiamiнна композиція, купрум(II) сульфат, група горючості, температура займання, швидкість поширення полум'я.

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

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КУПРУМ(II) СУЛЬФАТОМ САМОЗАТУХАЮЩИЕ ЭПОКСИАМИННЫЕ КОМПОЗИЦИИ: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ГОРЮЧИЕ СВОЙСТВА

Разработаны самозатухающие эпоксiamiнные композиции, модифицированные купрум(II) сульфатом. Описана технология получения композиций и проведена комплексная оценка их горючести. Приведены результаты экспериментального определения группы горючести, температуры воспламенения и скорости распространения пламени по образцу, размещенному в горизонтальном положении, как немодифицированных композиций, так и композиций с добавками купрум(II) сульфата. Предвидено что эффект снижения горючести эпоксiamiнных композиций, модифицированных купрум(II) сульфатом реализуется за счет образования прочных координационных связей, которые возникают между атомами купрума и атомами азота аминного отвердителя.

Ключевые слова: эпоксiamiнная композиция, купрум(II) сульфат, группа горючести, температура воспламенения, скорость распространения пламени.

О.І. Lavrenyuk, В.М. Mykhalitchko, P.V. Pastuhov, V.L. Petrovskii

SELF-EXTINGUISHING EPOXY-AMINE COMPOSITIONS MODIFIED BY COPPER(II) SULPHATE: MANUFACTURING TECHNOLOGY AND COMBUSTIBLE PROPERTIES

Self-extinguishing epoxy-amine composite materials, modified by copper (II) sulphate have been elaborated. Manufacturing technology of compositions has been described and the complex assessment of their combustibility has been carried out. The results of the experimental determination of flammability group, ignition temperature and flame spread velocity on the model, placed horizontally have been given for unmodified composite material and composition with added copper (II) sulphate. It is conjectured that the effect of lowering the combustibility of modified epoxy-amine composite is due to the formation of strong coordination bonds arising between the copper atoms and nitrogen atoms of the amine hardener.

Key words: epoxy-amine compositions, copper(II) sulphate, flammability group, ignition temperature, flame spread velocity.

Постановка проблеми. Широке застосування епоксидних смол в найрізноманітніших галузях техніки від космічної, авіаційної, суднобудівної до радіотехніки підтверджує їхню унікальність. Та все ж епоксидні полімери не є універсальними матеріалами, що не потребують покращення технологічних та експлуатаційних показників. До того ж епоксидні смоли є горючими матеріалами, мають порівняно невисоку тепло- і термостійкість. Однак завдяки великій кількості функціональних груп різного типу і високій реакційній здатності існують широкі можливості для модифікації епоксидних полімерів, що в кінцевому результаті дає змогу одержати матеріали із необхідним комплексом властивостей [1].

Відтак, хоча на сьогодні і відомо безліч рецептур для створення пожежобезпечних епоксидних полімерних матеріалів шляхом введення в матрицю полімеру антипіренів, та лише деякі з них застосовують на практиці. Це, здебільшого, обумовлено погіршенням фізико-механічних, діелектричних та інших експлуатаційних і технологічних властивостей матеріалів при введенні антипіренів. Окрім того, пошук нових ефективних добавок і вибір оптимальних рецептур, як правило, проводиться на основі емпіричних залежностей впливу складу композиції на властивості матеріалу. При цьому зовсім не береться до уваги механізм процесу модифікування полімеру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед перспективних методів зниження пожежонебезпечності епоксидних полімерів особливої уваги заслуговує використання в якості антипіренів солей металів змінної валентності. Відомо [2], що введення в епоксидну композицію комплексів солей металів (кобальт, манган, нікель та цинк хлориду, кобальт сульфату) з 3(5)-метилпіразолом допомагає підвищити як вогнестійкість, так і теплостійкість композицій при збереженні на високому рівні фізико-механічних властивостей.

Введення хром ацетату в епоксидну смолу завдяки інтенсифікації коксоутворення та зменшення швидкості газифікації знижує горючість полімеру на її основі, а добавка нікель ацетату, навпаки, підвищує горючість [3].

В патенті [4] описано вогнестійке полімерне зв'язуюче на основі епоксидних смол, що як добавку містить тетра-4-карбокситалоціанін міді чи тетра-4-амінофталоціанін міді. Таке зв'язуюче характеризується ще й підвищеною термостійкістю та термостабільністю.

Отож в літературних джерелах відомості, що безпосередньо торкаються застосування солей металів змінної валентності з метою зниження горючості епоксидних полімерів, трапляються дуже рідко.

Метою роботи є розробка пожежобезпечних композицій на основі епоксидних смол з добавками солей різних d -металів і, зокрема, солей купруму та виявлення закономірностей і механізму послідовного зв'язку "модифікація → структура → властивості".

Виклад основного матеріалу. Як зв'язуюче для одержання композиції використовували епоксидіановий олігомер марки ЕД-20 з вмістом епоксидних груп до 22%, в'язкістю при 25°C – 12-18 Па·с, як амінний 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 купруму, а саме купрум(II) сульфат.

Попередньо на модельних композиціях досліджували можливість поєднання компонентів композиції в одній системі. Зокрема, було встановлено, що введення в епоксидну композицію солі, яка містить кристалізаційну воду негативно впливає на процес затверднення композиції. Лише в результаті підбору відповідного способу попередньої обробки, поетапності змішування компонентів композиції та режиму затверднення було одержано однорідні за структурою, з глянцевою поверхнею, естетично привабливі композиції.

Композиції готували так: мідний купорос (чда) – купрум(II) сульфат пентагідрат попередньо висушували в термічній шафі при температурі 250-260°C до повної втрати кристалізаційної води; процес дегідратації супроводжувався перетворенням голубих кристалів мідного купоросу у дрібнодисперсний білий порошок. У змішувач вносили необхідне співвідношення смоли ЕД-20 та затверджувача і перемішували впродовж 5-10 хв. Потім додавали відповідну кількість безводного купрум(II) сульфату та продовжували перемішувати до утворення одно-

рідної композиції. Після введення безводного купрум(II) сульфату забарвлення композиції змінювалося від білого до інтенсивно синього. Готову композицію заливали у форми та втримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. до повного затвердіння.

Для одержаних зразків композицій визначали групу горючості методом “керамічної труби” (ГОСТ 12.1.044-89), температуру займання – на приладі ОТП за ГОСТ 12.1.044-89 та швидкість поширення полум’я по зразку, розташованому в горизонтальному положенні (ГОСТ 28157-89). Вивчали властивості немодифікованих композицій та композицій з вмістом купрум сульфату 5 та 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв’язуючого.

Однією з основних кваліфікаційних характеристик здатності речовин і матеріалів до горіння є група горючості. Результати визначення групи горючості епоксидних композицій, залежно від вмісту купрум(II) сульфату представлені в таблиці 1. Як видно з наведених даних, горючі властивості епоксиолімерів при введенні навіть незначної кількості купрум(II) сульфату (всього 5 мас. ч. на 100 мас. ч. зв’язуючого) суттєво знижуються по відношенню до немодифікованих композицій. Для усіх зразків композицій максимальний приріст температури перевищує 60°C, а втрата маси зразка становить більше 60%. Час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння лежить в межах 0,5-4 хвилини. Це свідчить про те, що досліджувані композиції належать до горючих, середньої займистості.

Однак, залежно від вмісту модифікатора 5 мас.ч. чи 80 мас.ч., максимальна температура газоподібних продуктів горіння купрумвмісних епоксидних композицій знижується відповідно на 176 та 227°C в порівнянні з композицією без додавання купрум сульфату. При цьому втрата маси зразків при додаванні модифікатора знижується аналогічно на 9,8% та 10,4%.

Таблиця 1

Показники групи горючості епоксидних композицій

Показники властивостей композицій	Вміст купрум(II) сульфату, мас.ч.		
	0	5	80
Температура реакційної камери до введення зразка, °C	200	200	200
Максимальний приріст температури, °C	667	491	440
Тривалість дії полум’я, с	150	160	215
Втрата маси зразка, %	89,0	79,2	78,6
Група горючості	горючі, середньої займистості		

Важливу роль в аспекті виникнення горіння полімерних матеріалів відіграє займання. Згідно з сучасними уявленнями теорії запалювання конденсованих систем для займання твердого полімерного матеріалу необхідний зовнішній тепловий імпульс. Загалом займання твердих полімерних матеріалів є багатостадійним процесом, який включає стадії розігрівання речовини, її розкладання в поверхневому шарі з утворенням продуктів термічного розкладу, самоприскорення хімічних реакцій і виходу швидкості горіння на стаціонарний режим. При цьому важливу роль відіграють процеси масо- і теплоперенесення в прилеглому шарі газової фази.

Займання твердих полімерів в середовищі газоподібного окисника, наприклад кисню повітря, найчастіше розглядають з позицій теорії займання в газовій фазі. Згідно з сучасними уявленнями, займанню полімерного матеріалу передують стадія нагрівання поверхневого шару матеріалу і його ендотермічна деструкція (газифікація) з утворенням твердого залишку і горючих летких продуктів термічного розкладу. Швидкість деструкції залежить від багатьох факторів, наприклад, від кількості слабких хімічних зв’язків, наявності в складі матеріалу речовин, які можуть слугувати каталізаторами чи інгібіторами процесу деструкції тощо.

Якщо на момент займання суміші горючих летких продуктів термічного розкладу і кисню повітря нагрівання поверхневого шару матеріалу, що розкладається, достатнє для того, аби забезпечити виділення необхідної кількості продуктів термічного розкладу, і в поверхневому шарі матеріалу в момент займання газоповітряної суміші кількість тепла, що виділилося, перевищує кількість тепловтрат, та над поверхнею матеріалу виникає стійке полум’яне горіння.

Ступінь та швидкість нагрівання поверхні полімеру, що передує моменту його займання, залежать від теплофізичних властивостей полімерів: теплопровідності, теплоємності домішок, наявних в полімерних матеріалах, швидкості підведення енергії до зразка від зовнішнього теплового джерела.

Час початку термічного розкладу пов'язаний з теплотою газифікації твердого матеріалу. Чим більша теплота газифікації одиниці поверхні матеріалу певної товщини і форми, тим більший період індукції.

Важливою характеристикою займання твердого полімерного матеріалу є температура початку термічного розпаду, величина якої для багатьох матеріалів дуже близька до температури займання. Температура займання характеризує здатність речовин до самостійного стійкого горіння.

Результати впливу купрум(II) сульфату на величину температури займання епоксидних композицій наведені на рисунку 1. Найменшу температуру займання (320°C) має композиція без антипірену. При додаванні купрум(II) сульфату температура займання зростає і становить 356°C при вмісті антипірену 80 мас.ч.

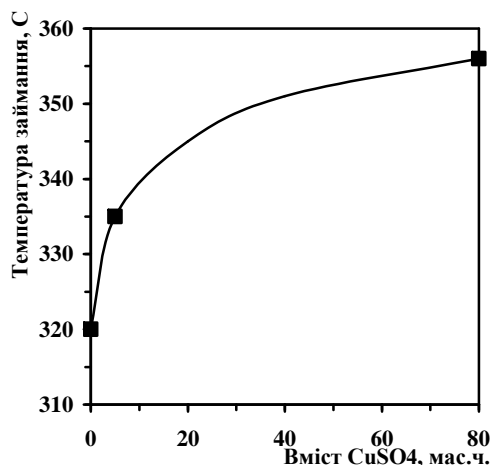


Рис. 1. Температура займання модифікованих епоксидних композицій

Ще одним показником, що визначає горючість полімерних матеріалів, є швидкість поширення полум'я по поверхні, лімітована швидкістю утворення горючої суміші над поверхнею матеріалу. Результати експериментальних досліджень (таблиця 2) показали, що додавання невеликої кількості купрум(II) сульфату до епоксидної композиції мало впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні. Такі зразки композицій не припиняли горіти до моменту вимушеного їх гасіння, тоді як композиція з вмістом купрум(II) сульфату не поширювала полум'я і самозгасала до досягнення полум'ям нульової відмітки. Тривалість самостійного горіння модифікованої композиції не перевищувала 60 с.

Таблиця 2

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

Вміст антипірену, мас.ч.	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		
0	41	95	147	190	$0,42 \cdot 10^{-3}$	горять до моменту вимушеного гасіння
5	41	90	147	201	$0,40 \cdot 10^{-3}$	
80	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки					60

Висновки. Отож, солі купрум(II) сульфат, стрімко знижують горючість епоксидних композицій. Можна припустити, що вирішальним чинником антипіренової дії купрум(II) сульфату на горіння епоксидних композицій є хімічна взаємодія (комплексотворення) між сіллю купрум(II) сульфату та аміном-затвердником, що зумовлює появу міцних зв'язків типу Cu-N. На їх руйнування й витрачається значна теплова енергія джерела запалювання.

Список літератури:

1. **Хозин В.Г.** Усиление эпоксидных полимеров / Хозин В.Г. – Казань: ПИК Дом печати, 2004. – 446с.
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. **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.
4. **Пат. 2148598 Россия**, МПК С 08 L 63/00. Полимерное связующее для композиционных материалов / Жукова З.Н., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. – № 95115373/04; заявл. 31.08.1995; опубл. 10.05.2000.

References:

1. **Hosin, V.G.** (2004). Strengthening of epoxy polymers. Kazan' : PIK Dom pechati (in Russ.).
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. **Aivazian, G.B.,** Halturinskii, N.A., Akopian, A.A. & Rashydian L.G. (1983). Combustibility of of metal-containing epoxy materials. Armianskii khimicheskii zurnal (Armenian chemical journal), 36, 5, 332-335 (in Russ.).
4. **Zukova, Z.N.,** Maizlish, V.E. & Shaposhnikov, G.P. (2000). The polymeric binder for composite materials. Patent for invention No. 2148598, Russian, IPK C 08 L 63/00. No 95115373/04; Declared 31.08.1995; Published 10.05.2000 (in Russ.).

