

V.A. Berezhnoy, O.V. Smirnova, I.V. Efimova, S.L. Khil'ko ANTIRADICAL ACTIVITY DETERMINATION OF LOW-TEMPERATURE FRACTION OF HUMIC AND HIMATOMELANIC ACID IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTION

Humic and himatomelanic acids are natural compounds. They are a complex organic structure with condensed aromatic rings and have side chains of varying degrees of branching. The structure of humic and himatomelanic acids are hydrophilic functional groups: carboxyl, hydroxyl, amino groups. The presence of these functional groups in the macromolecular structure determines the biological activity of humic substances and involves their ability to antioxidant action. However, detailed studies of the properties of humic substances in the literature. The aim was to study antiradical activity of humic and himatomelanic acids.

One way to assess the anti-radical activity is a colorimetric investigation of free radicals, based on the reaction of the stable free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) with sample antioxidant. Purple-blue colour of solution pales by antioxidant reduction of DPPH, and the reaction is controlled by the change in optical density of the conventional methods of spectrophotometry. The literature describes many methods for determination of the antiradical activity of low molecular weight antioxidants and their mixtures in various natural extracts, but the precise method to determine the antiradical activity of macromolecular compounds are not developed. In this paper, antiradical activity humic and himatomelanic acids in DMSO studied by analogy with plant extracts.

In this paper we study the interaction of free radical DPPH with low-temperature fractions of humic and himatomelanic acids in DMSO. Parameter ECR_{50} , which characterizes the antiradical activity of substances, found for humic and himatomelanic acids of 5.53 and 16.39 respectively. Shown that humic acids have a more pronounced antiradical properties than himatomelanic acids. Antiradical activity of humic substances increases with the keeping of humic and himatomelanic acids in solution. Set amount of ascorbic acid equivalent concentration of studied humic substances. Calculated that 1 g of humic acid restores the same amount of stable radical DPPH on 20 minutes of interaction as 125.44 mg of ascorbic acid and 1 g himatomelanic acids respectively 34.94 g of ascorbic acid. Kinetic experiments demonstrated that presented in this paper the method used to analyze the anti-radical activity of humic substances.

Keywords: antiradical activity, humic acids, himatomelanic acids, ascorbic acid, DPPH.

Бережной Валентин Сергеевич – аспирант, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: valedgn@gmail.com.

Смирнова Ольга Владимировна – младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: osmirnova@gmail.com.

Ефимова Ирина Владиславовна – канд. хим. наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: irusja.efimova@yandex.ua.

Хилько Светлана Леонидовна – канд.хим.наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: sv-hilko@yandex.ru.

УДК 667.637.4:699.81

Н.А.Таран, канд.хим.наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ АНАЛОГОВ НА ОГНЕЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ИНТУМЕСЦЕНТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

Исследованы интумесцентные композиции состава полифосфат аммония (ПАФ) / пентаэритрит (ПЭ) / меламина (МА) / сополимер винилацетата и этилена (ЭВА) с широким варьированием добавок оксидов, гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов. Выполнен сравнительный анализ влияния этих антипиренов на процессы формирования полимерного коксового слоя в интервале температур 200-600°C. Показано, что наиболее

эффективными являются смеси, которые содержат в своем составе наночастицы оксидов титана и железа. Предложены наиболее вероятные механизмы химических превращений в интумесцентной системе с участием оксидов и гидроксидов металлов.

Ключевые слова: интумесцентная композиция, огнезащитная эффективность, коэффициент вспучивания, антипирены, наноразмерные оксиды и гидроксиды металлов.

Интумесцентные (вспучивающиеся) композиции представляют собой класс огнезащитных средств, включающих в свой состав донор кислоты, полиол и газообразователь [1–3], которые при повышении температуры взаимодействуют между собой с образованием негорючего пенококсового слоя. Образованный вспученный слой значительно отодвигает во времени как момент возгорания, так и нагрев используемых горючих конструкций (древесины, пластмасс, органических прессматериалов и т.п). Помимо этого, основные физико-химические процессы, имеющие место при воздействии высоких температур на интумесцентную композицию, протекают с большим эндотермическим эффектом, а образующиеся при этом газы, такие как аммиак, пары воды, углекислый газ, проходя через нагретые слои пенококса, охлаждают его, отводя тем самым значительную долю тепловой энергии [4].

Целью работы явилось изучение влияния добавок оксидов, гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность композиции, содержащей сополимер винилацетата с этиленом и интумесцентную систему полифосфат аммония / пентаэритрит / меламина для разработки новых технологических решений снижения горючести полимерных материалов и создания рецептур эффективных огнезащитных покрытий.

В качестве базового огнезащитного состава была исследована интумесцентная композиция ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА при соотношении компонентов 3,8 : 1,0 : 1,0 : 1,5, в которую прибавляли 0,38 части соединения металла или его наноструктурного аналога (MeO-n или Me(OH)_{n-n}).

Методика определения огнезащитной эффективности интумесцентных систем описана в [5]. Размеры высокодисперсных частиц, которые определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6490 LV, составили 60–110 нм.

Огнезащитную эффективность оценивали с использованием значений объемного коэффициента вспучивания K ($\text{см}^3/\text{г}$) и потери массы образцов Δm (%) в точках максимального вспучивания систем. Соотношение $\alpha = K/\Delta m$, которое характеризует прочность образованного фосфоркарбонизованного каркаса, использовалось для прогнозирования эффективности интумесцентных композиций [6]: значение параметра α в пределах $3 < \alpha < 4$ дает основание ожидать высокую огнезащитную эффективность интумесцентной системы, при значениях $\alpha < 3$ огнезащитные свойства смеси уменьшаются пропорционально снижению величины α . В табл. 1 приведены значения параметров K , Δm , α исследуемых систем.

Интенсивность вспучивания для систем с добавками оксидов падает в ряду $\text{TiO}_2\text{-n} > \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-n} > \text{TiO}_2 > \text{ZnO-n} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{CuO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CaO}$, а с добавками гидроксидов - $\text{Mg(OH)}_2\text{-n} > \text{Mg(OH)}_2 > \text{Ca(OH)}_2 > \text{Al(OH)}_3$. Изученные гидроксиды металлов (Mg(OH)_2 , Al(OH)_3 , Ca(OH)_2) повышают вспучивание по сравнению с немодифицированной базовой интумесцентной композицией (№1 в табл.1) и системами с добавками соответствующих оксидов (MgO , Al_2O_3 , CaO).

Таблиця 1. Значення об'ємного коефіцієнта вступивання K (см³/г), потери маси образцов Δm (%) и параметра α для интумесцентных композиций ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА в присутствии оксидов и гидроксидов металлов и их наноструктурных аналогов при разных температурах

№	Антипирен	$T, ^\circ\text{C}$	$K, \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta m, \%$	α
1	–	350	39	39	1,00
		400	34	44	0,77
		500	23	46	0,50
2	TiO ₂	350	47	30	1,58
		400	51	37	1,33
		500	45	40	1,36
3	TiO ₂ -n	350	48	21	2,29
		400	52	30	1,73
		500	48	37	1,32
4	ZnO	350	38	32	1,18
		400	39	38	1,03
		500	30	42	0,71
5	ZnO-n	350	42	30	1,40
		400	44	32	1,38
		500	41	37	1,11
6	Fe ₂ O ₃	350	16	26	0,62
		400	44	37	1,19
		500	42	41	1,02
7	Fe ₂ O ₃ -n	350	52	31	1,68
		400	40	36	1,11
		500	35	38	0,92
8	MgO	350	30	36	0,83
		400	25	42	0,60
		500	15	44	0,34
9	Mg(OH) ₂	350	43	35	1,23
		400	42	40	1,05
		500	35	43	0,81
10	Mg(OH) ₂ -n	350	44	28	1,54
		400	41	35	1,17
		500	36	39	0,92
11	Al ₂ O ₃	350	32	31	1,03
		400	29	37	0,78
		500	20	45	0,44
12	Al(OH) ₃	350	38	36	1,06
		400	37	41	0,90
		500	31	44	0,70
13	CaO	350	17	34	0,50
		400	18	40	0,45
		500	15	43	0,35
14	Ca(OH) ₂	350	41	35	1,17
		400	39	41	0,95
		34	34	45	0,76
15	CuO	350	48	31	1,55
		400	36	36	1,00
		500	13	45	0,29

Зависимости коэффициента вспучивания K от температуры однотипны для всех исследуемых интумесцентных композиций с антипиренами. Данные рис.1 свидетельствуют о том, что основные химические процессы, ответственные за огнезащитные свойства системы, начинаются после 300°C и протекают в основном в интервале температур 350°C – 550°C независимо от природы антипирена. Следует отметить, что зависимость коэффициента вспучивания от температуры для систем с добавками наночастиц характеризуется более продолжительным стабилизационным участком с сохранением более высоких значений K (рис. 1) по сравнению с системой, не содержащей антипирен, а также с системами, которые содержат обычные оксиды металлов. Наночастицы, участвуя в формировании надмолекулярной полимерной структуры, по-видимому, положительно влияют на свойства образующегося материала.

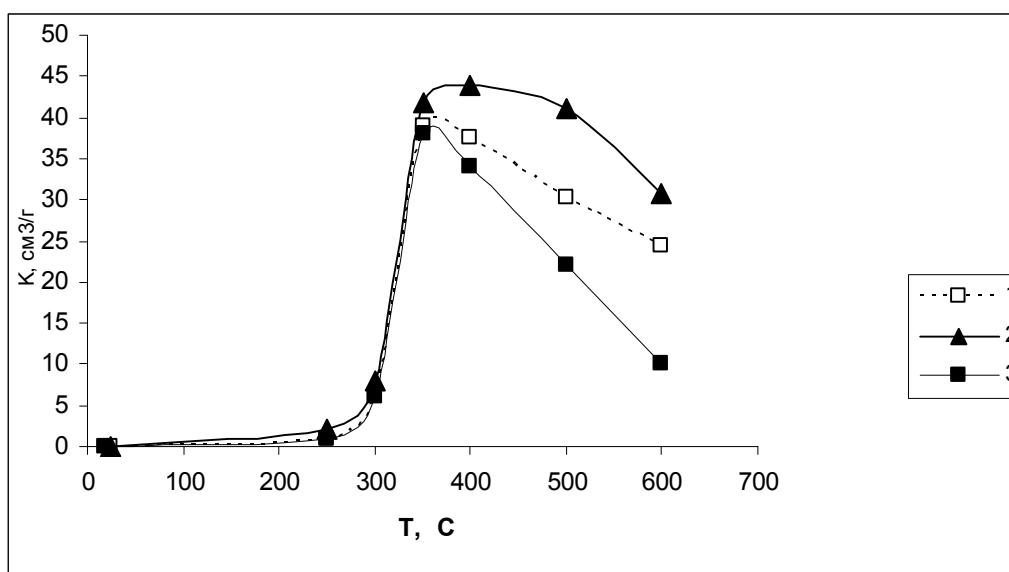


Рис. 1. Зависимость коэффициента вспучивания K (cm^3/g) от температуры T ($^{\circ}\text{C}$) в композициях ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА с добавками ZnO и его наноразмерной формы, где 1 – ZnO ; 2 – ZnO-н ; 3 – базовый состав

Введение оксидов и гидроксидов металлов в интумесцентную композицию может приводить как к положительному, так и отрицательному влиянию на огнезащитную эффективность системы (например, сравнить данные №2 и № 13 в табл.1). Исследуемые соединения металлов могут играть роль не только катализаторов процессов коксования, но, распадаясь, менять характер деструкции материала [7].

Положительное действие добавок исследуемых антипиренов в композицию ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА проявляется и в повышении массы коксового остатка во всем интервале исследованных температур, что демонстрируют данные табл.1. При воздействии высоких температур значения потери массы образцов в присутствии оксидов металлов и их высокодисперсных форм снижаются на 5-15% по сравнению с соответствующими величинами для базового состава, что является свидетельством повышения прочности изолирующего слоя, а следовательно, и снижения горючести исследуемой композиции.

Применимость параметра α для прогнозирования огнезащитной эффективности интумесцентных композиций подтверждается и корреляцией между потерей массы деревянного бруска в процессе испытаний от значения α , как показано на рис. 2. Минимальные значения уменьшения массы образцов (Δm по ГОСТ 16363-98 [8]), которые являются одними из важнейших показателей степени огнезащиты древесины, приходятся именно на максимальные значения соотношения $K/\Delta m$.

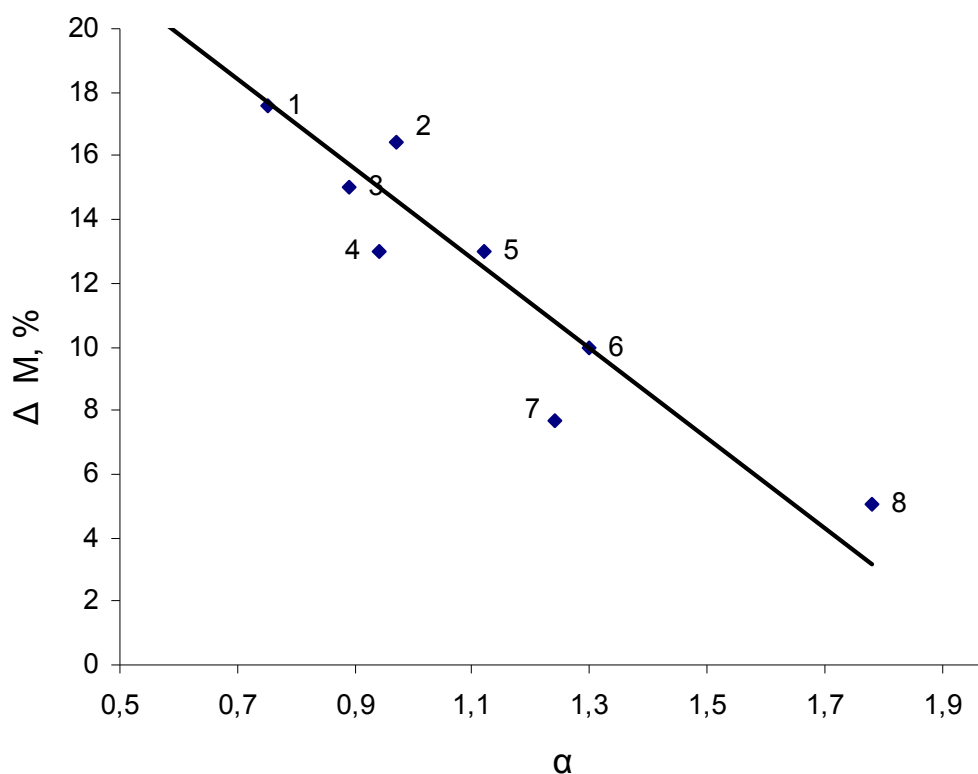
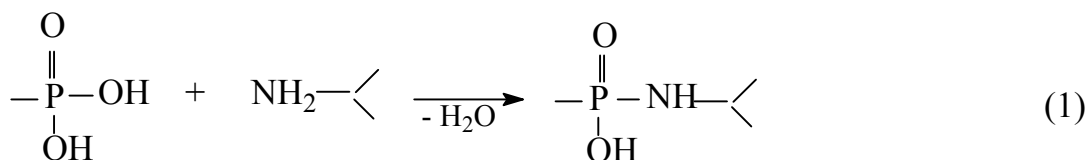


Рис. 2. Зависимость относительной потери массы образцов древесины (ΔM , %) от значения параметра α для композиций ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА, модифицированных добавками: 1 – Al₂O₃, 2 – Fe₂O₃, 3 – базовый состав, 4 – ZnO, 5 – TiO₂, 6 – ZnO–n, 7 – Fe₂O₃–n, 8 – TiO₂–n

Общепринято [1, 3], что механизм огнезащитного действия интумесцентной системы описывается схемой эндотермических превращений и взаимодействий компонентов смеси, среди которых в качестве основных выделяют:

- термическое разложение фосфатов или полифосфатов аммония с выделением фосфорных кислот и аммиака,
- разложение газообразователя (амин) с образованием негорючих газов (NH₃, CO₂, N₂ и другие),
- дегидратация и этерификация полиола фосфорной кислотой с образованием пространственных структур коксового слоя – основы теплоизолирующего каркаса.

Ранее было установлено [5], что наибольшую огнезащитную эффективность проявляют системы, где вероятна реакция нуклеофильного замещения между фосфорной кислотой и амином, следствием которой может явиться построение термостойкого изолирующего каркаса, содержащего в своей структуре P–N – связи:



Результаты, полученные при ИК-спектроскопических исследованиях продуктов термолитической базовой и модифицированной добавками интумесцентных систем, не противоречат возможности протекания реакции (1), а также можно констатировать факт замедления процессов термоокислительной деструкции интумесцентной композиции в присутствии исследуемых соединений металлов и их наноразмерных форм.

Участие оксидов и гидроксидов металлов в химических преобразованиях интумесцентной композиции может быть разнообразным и многоплановым: промотирование реакций окислительного дегидрирования, приводящее к формированию сопряженных двойных связей; межмолекулярное сшивание, реализующееся в условиях структурирования полимерной матрицы неорганическими добавками; катализ процессов дегидратации, этерификации. Соединения металлов могут участвовать в процессе карбонизации интумесцентной композиции за счет блокировки на поверхности полимера “активных” центров, ответственных за протекание деструктивного процесса. Причем такая блокировка может осуществляться за счет замены реакционноспособных группировок, легко образующих при тепловом воздействии, на термостабильные фрагменты с высокими значениями энергии связи [9, 10, 11]. В некоторых случаях оксиды металлов могут быть ингибиторами процессов, приводящих к образованию коксового слоя. На наш взгляд, наибольший вклад в рост термической устойчивости системы в температурном диапазоне 500°C – 600°C могут приносить реакции, связанные с внедрением атомов металлов в структуру полимерного коксового остатка.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что добавки оксидов, гидроксидов металлов и их наноразмерных форм в классическую интумесцентную композицию полифосфат аммония/пентаэритрит /меламин/сополимер ЭВА значительно повышают ее огнезащитную эффективность, наиболее действенными являются смеси, которые содержат в своем составе наночастицы оксидов титана и железа. Полученные результаты имеют практическое значение в области разработки термостойких полимеров и огнезащитных полимерных покрытий.

Список использованной литературы

1. Bourbigot, S. Recent advances for intumescent polymers [Text] / S. Bourbigot [et al.] // *Macromol. Mater. Eng.* — 2004. — Vol. 28. — P. 499–511.
2. Camino, G.R. Delobel Effect of boric acid with kaolin clay on thermal degradation of intumescent fire retardant coating [Text] / G.R. Camino – N.- Y. : Marcel Dekker, 2000. — P. 21–243.
3. Levchik, S. Flame Retardant Polymer Nanocomposites [Text] / S. Levchik ed. by A.B. Morgan, C. A. Wilkie. — Hoboken : Wiley-Interscience, 2007. — 442 p.
4. Jimenez, M. Multiscale Experimental Approach for Developing High-Performance Intumescent Coatings [Text] / M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2006. — Vol. 45, № 13. — P. 4500–4508.
5. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония–пентаэритрит–амин [Текст] / Л.Н.Вахитова, Н.А. Таран, М.П. Лапушкин [и др.] // *Теор. и эксперим. химия.* — 2012. — №3. — С.163–167.
6. Вахітова, Л.М. Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Су-місна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти [Текст] / Л.М. Вахітова, К.В. Калафат, М.П. Лапушкін // *Хімічна промисловість України.* — 2007. — № 5. — С. 41–46.

7. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms [Text] / Ed. by T. Richard Hull and Baljinder K. Kandola // Royal Society of Chemistry : Thomas Graham House, Cambridge, 2009. — 454 p.

8. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств [Текст]. — Введ. 1999-07-01. — К. : ДП Укрархбудінформ, 1997. — 15 с.

9. Fire Retardancy of Polymers New Applications of Mineral Filler [Text] / Ed. by Michel Le Bras, Charles A. Wilkie, Serge Bourbigot, Sophie Duquesne Charafeddine Jama // The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, 2005. — 664 p.

10. Праведникова, О.Б. Исследование эффективности огнезащитного действия замедлителей горения на основе оксида цинка [Текст] / О.Б. Праведникова, О.С. Дутикова, Л.С. Гальбрайт // Достижения текстильной химии — в производство. «Текстильная химия–2008: тезисы докладов III международной научно-технической конференции» / ИХР РАН. — Иваново. — 2008. — С. 58–59.

11. Bourbigot, S. Duquesne Fire retardant polymers: recent developments and opportunities [Text] / S. Bourbigot // J. Mat. Chem. — 2007. — № 17. — P. 2283–2300.

Надійшла до редколегії 19.02.2013.

Н.А. Таран ВПЛИВ ОКСИДІВ І ГІДРОКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА ЇХ НАНОРОЗМІРНИХ АНАЛОГІВ НА ВОГНЕЗАХИСНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

Досліджено інтумесцентні композиції складу поліфосфат амонію (ПАФ) / пентаеритрит (ПЕ) / меламін (МА) / сополімер вінілацетату і етилену (ЕВА) з широким варіюванням добавок оксидів, гідроксидів металів та їх нанорозмірних аналогів. Виконано порівняльний аналіз впливу цих антипіренів на процеси формування полімерного коксового шару в інтервалі температур 200-600 °С. Показано, що найбільш ефективними є суміші, що містять у своєму складі наночастинки оксидів титану і заліза. Запропоновано найбільш ймовірні механізми хімічних перетворень в інтумесцентній системі за участю оксидів і гідроксидів металів.

Ключові слова: інтумесцентна композиція, вогнезахисна ефективність, коефіцієнт спучування, антипірени, нанорозмірні оксиди й гідроксиди металів

N.A.Taran EFFECTS OF METAL OXIDES AND HYDROXIDES AND THEIR NANO-SIZED ANALOGS ON FIRE PROTECTION EFFICIENCY OF INTUMESCENT POLYMERIC COMPOSITION

Intumescent systems involving a donor of phosphoric acid, polyol, and gas-forming agent are considered to be the most promising fire protection compositions. With decreasing temperature, an interaction of the ingredients results in formation of flame-proof foam-coke layer thus preventing the ignition and retarding or eliminating fire propagation at their early stages. Such systems exhibit low toxicity and fume-forming ability eliminate toxic action of halogen-containing components and increase the level of human and environmental protection from numerous adverse effects.

Intumescent compositions involving ammonium polyphosphate/pentaerythritol/ melamine/vinyl acetate and ethylene copolymer at variable metal oxides and hydroxides and their nano-structured analogs were studied to develop new technologies for decreased combustibility of polymeric materials and fire protection coatings. Comparison examination of the antipyrène effects on the polymeric coke layer formation in a temperature range of 200-600 oC was carried out. It was shown that additives of metal oxides and hydroxides and their nano-sized analogs result in a considerable increase in fire protection efficiency of the intumescent composition ammonium polyphosphate/pentaerythritol/melamine/vinyl acetate and ethylene copolymer. The mixtures involving titanium oxide and iron oxide nanoparticles were found to be the most efficient. The most plausible mechanisms of the chemical transformations in the intumescent system involving metal oxides and hydroxides were proposed. Practical merit of the study consists in improving the development of thermally stable polymers and fire protection polymeric coatings.

Key words: intumescent composition, fire protection efficiency, intumescense coefficient, antipyrenes, nano-sized metal oxides, nano-sized metal hydroxides.

Таран Надежда Анатольевна – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. отдела исследований нуклеофильных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: taran5005@mail.ru