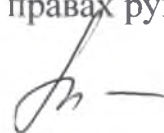


ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ
ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛАВРЕНЮК ОЛЕНА ІВАНІВНА



УДК 614.841.41+536.468+541.64+544.332.3546.562

ДИСЕРТАЦІЯ

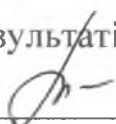
**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ
МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗІ
ЗНИЖЕНОЮ ПОЖЕЖНОЮ НЕБЕЗПЕКОЮ**

21.06.02 – пожежна безпека

(261 – пожежна безпека)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Олена ЛАВРЕНЮК

Перший примірник дисертації є

ідентичним за змістом з усіма

іншими примірниками дисертації

Ученій секретар, к.т.н.



Дмитро КОБИЛКІН

Львів – 2023

Висловлюю щирю подяку завідувачу кафедри фізики та хімії горіння Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, доктору хімічних наук, професору Борису МИХАЛІЧКУ за наукове консультування та підтримку під час виконання і оформлення дисертаційної роботи.

АНОТАЦІЯ

Лавренюк О.І. Розвиток наукових основ створення металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 “Пожежна безпека”. – Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, Львів, 2023.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної наукової проблеми в галузі пожежної безпеки, а саме розробці принципово нової технології отримання та оцінювання пожежної небезпеки металкоординованих епоксіамінних композицій, що володіють ефектом самозгасання в умовах горіння. Основна суть запропонованої технології полягає в синтезі хелатних амінокупрокомплексів та введенні отриманих сполук в епоксиполімерну матрицю, де вони функціонують як антипірени-затвердники епоксидних смол.

Внаслідок удосконалення загальновідомих методик синтезу координаційних сполук отримано низку хелатних комплексів неорганічних солей купруму(II) з поліетиленполіаміном (*pepa*) – $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{deta})] \cdot (\text{eda} \text{ (H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ і *deta* ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) – складові частини *pepa* ($\text{H}_2\text{N}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n\text{H}$). Методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії вивчено будову отриманих комплексів та підтверджено, що хімічне зв'язування органічного аміну з неорганічними солями Cu(II) супроводжується утворенням міцних координаційних зв'язків Cu(II)–N. Результати проведених дериватографічних досліджень та визначення температур займання й самозаймання для *pepa* і синтезованих хелатних амінокупрокомплексів свідчать, що завдяки хелатуванню *pepa* міцно утримується в комплексі. В результаті цього утруднюється миттєве випаровування органічного аміну і як наслідок знижується його здатність займатися та горіти. Зокрема, в ході експериментальних досліджень було виявлено, що отримані комплексні сполуки не спроможні займатися та

самозайматися за температур 450°C і 600°C відповідно. В той же час температури займання та самозаймання *пера* у вільному незв'язаному стані відповідно становлять 136°C та 393°C.

Спираючись на описані результати та ґрунтовний кристалохімічний аналіз будови хелатних амінокупрокомплексів, виявлено дві вкрай важливі їх функції, які реалізуються при формуванні епоксиполімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою. Отримані хелатні комплекси неорганічних солей купруму(II) з поліетиленполіаміном можуть одночасно проявляти функцію як антипіренів, так і затвердників епоксидних смол.

Шляхом інкорпорування хелатних амінокупрокомплексів (антипіренів-затвердників) в епоксиполімерну матрицю, вперше отримано зразки нового покоління полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій – ЕД/*пера*-CuSO₄, ЕД/*пера*-CuCO₃, ЕД/*пера*-CuSiF₆, ЕД/*пера*-CuCl₂, ЕД/*пера*-CuF₂, ЕД/*пера*-Cu(OH)₂ та ЕД/*пера*-Fe₂O₃. На підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено, що процеси структурування в системі зв'язуюче (епоксидіановий олігомер ЕД-20) – затвердник (*пера*) – антипірен (сіль купруму(II)) супроводжуються зв'язуванням горючого нітрогенвмісного затвердника з негорючою неорганічною сіллю *d*-металу в хелатний амінокупрокомплекс міцними координаційними зв'язками Cu–N.

Методом дериватографії підтверджено, що стійкість модифікованих епоксіамінних композицій до термоокисної деструкції, і, як наслідок, до займання визначається міцністю зв'язування солі купруму(II) з амінним затвердником і участю отриманого хелатного амінокупрокомплексу у формуванні каркасу полімерної матриці. Інкorpорування антипіренів-затвердників в епоксидну смолу супроводжується зниженням сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланок та утворенням більш щільної полімерної матриці. Це призводить до формування металкоординованих епоксіамінних композицій з підвищеною термостійкістю та ефектом самозгасання полімерного зразка в умовах горіння.

Проведено комплексні дослідження впливу синтезованих антипіренів-затвердників на показники пожежонебезпеки епоксіамінних композицій. Зокрема, було встановлено, що внаслідок хелатування неорганічної солі купруму(II) нітрогеновмісним затвердником епоксидних смол (*пера*) займання купрумвмісних епоксіамінних композицій суттєво ускладнюється, що відображається в багаторазовому підвищенні їх температур займання та самозаймання. Зокрема, максимальне значення температури займання ($t_z = 371^\circ\text{C}$) зафіксоване для композиції, яка містить 80 мас.ч. CuCO_3 , а температури самозаймання ($t_{cz} = 588^\circ\text{C}$) – для композиції з вмістом 88 мас.ч. CuSiF_6 на 100 мас.ч. зв'язуючого.

Ефективність використання хелатних амінокупрокомплексів як антипіренів-затвердників епоксидних смол проявляється в зниженні максимальної температури, втрати маси та зростанні часу досягнення максимальної температури при горінні металкоординованих епоксіамінних композицій. Така поведінка отриманих полімерних матеріалів, передусім зумовлена збільшенням витрат теплової енергії на розрив координаційних зв'язків, що супроводжується зниженням інтенсивності газифікації полімеру та зростанням виходу карбонізованого залишку внаслідок термоокисної деструкції полімеру. На підставі результатів експериментальних досліджень виявлено, що в аспекті впливу на показники групи горючості найефективнішим антипіреном виявився купрум(II) гексафлуорсилікат. Епоксіамінна композиція ЕД/*пера*- CuSiF_6 (66) класифікується як важкогорючий полімерний матеріал і вона спроможна підтримувати горіння лише в умовах розвинутої пожежі.

Встановлено, що кероване модифікування епоксіамінних композицій солями перехідних металів супроводжується підвищенням їх стійкості до горіння при дії полум'я газового пальника. Експериментальні дослідження особливостей поширення полум'я по поверхні зразків полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксіамінних композицій показали, що композиції ЕД/*пера*- CuSiF_6 (44) та ЕД/*пера*- CuSiF_6 (66) не здатні поширювати полум'я ані в горизонтальному, ані у вертикальному напрямках і за стійкістю до горіння згідно з UL 94 належать до найвищої категорії V-0.

Інкорпорування антипіренів-затвердників в епоксиполімерну композицію призводить до зниження оптичної густини диму в режимі полум'яного горіння та тління. На відміну від зразків на основі немодифікованих епоксіамінних композицій, які за значенням коефіцієнта димоутворення в обох режимах належать до матеріалів з високою димоутворювальною здатністю, зразки на основі металовмісних композицій (ЕД/*пера*-CuSiF₆(44), ЕД/*пера*-CuF₂(10), ЕД/*пера*-CuF₂(20) та ЕД/*пера*-CuF₂(30)) відносяться до матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю. Пригнічення димовиділення при горінні модифікованих композицій реалізується завдяки зміні перебігу реакції розкладання в напрямку утворення карбонізованого залишку, зниженню в продуктах піролізу концентрації речовин, схильних до циклізації, полімеризації та утворення сажі.

На основі проведених квантово-хімічних обчислень процесів комплексоутворення, що відбуваються в системах ЕД – *пера* – антипірен під час структурування епоксіамінної композиції, виявлено ряд особливостей при утворенні зв'язку Cu(II)–N. Встановлено, що електронна густина атомів N молекул *пера* в межах координаційного вузла амінокупрокомплексів ефективно зміщується до центрального атома Cu(II) завдяки ефекту хелатування. Це посилює поляризацію зв'язків N–H і, як наслідок, сприяє електрофільному приєднанню атома Н до атома О оксиранового циклу і, водночас, посилює нуклеофільну атаку атома N на атом С. Отже, обчислення розподілу зарядів на атомах в хелатних амінокупрокомплексах чітко показує, що *пера*, координований на атомі Cu(II), стає більш ефективним затвердником епоксидних смол, ніж у вільному стані.

З метою встановлення найімовірнішого механізму зниження горючості епоксиполімерних композицій при використанні амінокупрокомплексів здійснене математичне моделювання термічної поведінки зв'язаних у комплекс амінних затвердників епоксидних смол, а також термохімічних перетворень, що відбуваються з металкоординованими епоксіамінними композиціями в умовах горіння. Внаслідок формування в системах *пера* – антипірен хелатних комплексів

змінюється енергетичний стан хімічно зв'язаних складових *пера* (*eda* та *deta*) стосовно їх вільних молекул, що підтверджується зменшенням значення теплоти згоряння усіх антипіренів-затвердників у 2–3 рази порівняно з відповідними амінами у незв'язаному стані. Передумовою цього є суттєве зменшення значення стандартної ентальпії утворення координованих *eda* і *deta* завдяки утворенню додаткових хімічних зв'язків.

Процеси комплексоутворення в системах ЕД – *пера* – сіль купруму(II), внаслідок яких відбувається виділення енергії за рахунок виникнення додаткових координаційних зв'язків Cu(II)–N, призводять до стрімкого зниження стандартної ентальпії утворення модифікованих композицій. Результати проведених термохімічних обчислень для процесів горіння епоксіамінних композицій показали, що теплота згоряння металовмісних епоксіамінних композицій порівняно з вихідною немодифікованою композицією знижується приблизно в 1,2–1,5 рази. Цей факт додатково підтверджує зниження горючості матеріалів на основі епоксіамінних композицій при додаванні антипіренів-затвердників.

В ході аналізу отриманих результатів експериментальних досліджень та проведеного математичного моделювання виявлено, що серед розглянутих неорганічних солей купруму(II) найбільш виражену антипіренову дію проявляє купрум(II) гексафлуорсилікат. Відтак у роботі апробовано перспективність застосування композиції ЕД/*пера*-CuSiF₆ з метою зниження пожежної небезпеки матеріалів на основі деревини.

Деревинностружкові зразки, отримані з використанням в якості клею металкоординованих епоксіамінних композицій характеризуються вищою стійкістю до термоокисної деструкції, нижчими значеннями максимальної температури горіння та втрати маси при горінні порівняно зі зразками на основі немодифікованих композицій. За результатами оцінки групи горючості деревинностружкові зразки, що містять антипірен, належать до важкогорючих матеріалів, а за стійкістю до дії полум'я відносяться до найвищої категорії V-0. Вогнезахисні покриття для деревини на основі модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінних композицій за вогнезахисною ефективністю

відповідають вимогам групи I, в той час як композиції без антипірену взагалі не проявляють вогнезахисних властивостей.

Ключові слова: металкоординовані епоксіамінні композиції, антипірен-затвердник, важгорючі матеріали, зниження пожежної небезпеки, самозгасання в умовах горіння, термоокисна деструкція, стійкість до дії полум'я.

SUMMARY

Lavrenyuk O.I. Development of scientific foundations for the creation of metal-coordinated epoxy-amine composites with reduced fire risk. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Engineering Sciences in the specialty 21.06.02 “Fire safety”. – L’viv State University of Life Safety, L’viv, 2023.

The dissertation is devoted to the solution of an actual scientific problem in the field of fire safety, that is, the development of a fundamentally new technology for obtaining and estimating the fire risk of metal-coordinated epoxy-amine composites, which possess the effect of self-extinguishment in combustion conditions. The main essence of the proposed technology is the synthesis of copper(II) chelate complexes with polyamines and the introduction of the obtained compounds into the epoxy-polymer matrix, where these carry out at role of flame retardants and curing agents of epoxy resins.

As a result of the improvement of well-known methods of synthesis of coordination compounds, a number of chelate complexes of inorganic salts of copper(II) with polyethylenepolyamine (*pepa*) – $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{deta})]$ (*eda* ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) and *deta* ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) are components of *pepa* ($\text{H}_2\text{N}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n\text{H}$)) – were obtained. The structure of the flame retardant-hardeners was studied using the X-ray crystal structure analysis and IR spectroscopy, and it has been revealed that the chemical interaction of an organic polyamine with the copper(II) inorganic salt is accompanied by the formation of strong Cu(II)–N bonds. The results of derivatographic studies and determination of the ignition and self-ignition temperatures for *pepa*, and synthesis of chelate copper(II) complexes with polyamines show that due to coordination bonds, *pepa* is firmly held in the complex. As a result, instant evaporation of the organic polyamine is difficult and, through, its ability to ignite and combust decreases. In particular, in the course of experimental studies, it was found that the obtained chelate complexes are not able to ignite and self-ignite at temperatures of

450°C and 600°C, respectively. At the same time, the uncoordinated *pepa* igtites and self-ignites at 136°C and 393°C, respectively.

The results of the crystal-chemical analysis of chelate copper(II) complexes with polyamines allowed us to identify two extremely important functions that are realized in the process of forming epoxy-polymer materials with reduced fire risk. The resulting the chelate complexes of inorganic copper(II) salts with polyethylenepolyamine can simultaneously function as flame retardants and epoxy resin hardeners.

Due to the developed unique way of incorporating a flame retardant-hardener into an epoxy-polymer matrix, the specimens of the new-generation polymer materials based on metal-coordinated epoxy-amine composites – $ED/pepa-CuSO_4$, $ED/pepa-CuCO_3$, $ED/pepa-CuSiF_6$, $ED/pepa-CuCl_2$, $ED/pepa-CuF_2$, $ED/pepa-Cu(OH)_2$, $ED/pepa-Fe_2O_3$ – were obtained. Resulted in IR spectroscopic studies, it has been ascertained that the structuring processes in the binder (ED-20 epoxide oligomer) – the hardener (*pepa*) – the flame retardant (copper(II) salt) system are accompanied by bonding a non-combustible inorganic salt with a combustible nitrogen-containing hardener into a chelate complex by means of strong coordination Cu–N bonds.

The derivatography studies confirmed that the resistance of modified epoxy-amine composites to thermal oxidative destruction and, as a result, to ignition is determined by the strength of interlinking of the amine hardener to the copper(II) salt and the participation of the chelate complex in the formation of the polymer matrix framework. The introduction of flame retardant-hardener into epoxy resin is accompanied by a decrease in the segment mobility of internodal molecular links and the formation of a denser polymer matrix. This results in the formation of metal-coordinated epoxy-amine composites, which have increased thermal resistance and can self-extinguish under combustion conditions.

Comprehensive studies of the influence of flame retardant-hardeners on the fire risk indexes of epoxy-amine composites have been carried out. In particular, it has been ascertained that the chemical bonding of the nitrogen-containing hardener of epoxy resins with inorganic copper(II) salt significantly complicates ignition of copper-containing epoxy-amine composites, which is evident in a multiple increase of ignition

temperature and self-ignition temperature of modified epoxy-amine composites. The maximum value of the ignition temperature ($t_{ign} = 371^{\circ}\text{C}$) is recorded for the composite containing 80 mass parts of CuCO_3 , and the self-ignition temperature ($t_{s-ign} = 588^{\circ}\text{C}$) – for the composite containing 88 mass parts of CuSiF_6 per 100 mass parts of binder.

The using effectiveness of the copper(II) chelate complexes with polyamines as flame retardant-hardeners of epoxy resins show in the decrease in the maximum temperature, the mass loss, and an increase in the time to reach the maximum temperature during the combustion of metal-coordinated epoxy-amine composites. This effect is obviously due to an increase in heat loss necessary for the breaking of coordination bonds, which is accompanied by a decrease in the intensity of gasification of the polymer and an increase in the yield of carbonized residue due to thermal oxidative destruction of the polymer. Based on the results of experimental studies, it was found that copper(II) hexafluorosilicate turned out to be the most effective flame retardant in terms of influence on the indexes of the combustibility group. the ED/*pepa*- $\text{CuSiF}_6(66)$ composite is classified as hard combustible materials and it is able to keep up the combustion only under conditions of huge conflagration.

It was ascertained that the controlled modification of epoxy-amine composites with transition metal salts is accompanied by an increase in their resistance to combusting under the action of a gas burner flame. Experimental studies of the features of flame propagation on the surface of specimens of polymer materials based on modified epoxy-amine composites showed that the ED/*pepa*- $\text{CuSiF}_6(44)$ and ED/*pepa*- $\text{CuSiF}_6(66)$ composites are not able to spread flame neither horizontally nor vertically, and according to UL 94 these composites belong to the highest category of fire resistance – V-0.

The incorporation of flame retardant-hardeners into the epoxy polymer composite results in a decrease in the optical density of smoke in the mode of flame burning and smoldering. In contrast to specimens based on unmodified epoxy-amine composites, which according to the value of the smoke formation coefficient in both modes belong to materials with high smoke-forming ability, specimens based on metal-containing composites (ED/*pepa*- $\text{CuSiF}_6(44)$, ED/*pepa*- $\text{CuF}_2(10)$, ED/*pepa*- $\text{CuF}_2(20)$) та ED/*pepa*-

CuF₂(30)) belong to materials with moderate smoke-forming ability. Suppression of smoke emission during the burning of modified composites is realized due to the change in the course of the decomposition reaction in the direction of the formation of a carbonized residue, a decrease in pyrolysis products the concentration of substances prone to cyclization, polymerization and formation of the soot.

On the basis of quantum-chemical calculations of the complexation processes occurring in the ED – *pepa* – flame retardant systems during the structuring of the epoxy-amine composites, a number of features were revealed during the formation of the Cu(II)–N bonds. It was ascertained that the electron density of N atoms of *pepa* molecules within the coordination core of copper(II) amino-complexes is effectively shifted to the central Cu(II) atom due to the chelation effect. This increases the polarization of the N–H bonds and, as a result, promotes the electrophilic attachment of the H atom to the O atom of the oxirane ring and, at the same time, enhances the nucleophilic attack of the N atom on the C atom. Therefore, the calculation of the charge distribution on atoms in chelate copper(II) amino-complexes clearly shows that *pepa* coordinated on the Cu(II) atom becomes a more effective curing agent of epoxy resins than non-coordinated *pepa*.

In order to ascertain the most probable mechanism for reducing the combustibility of epoxy-polymer composites when using copper(II) amino-complexes as flame retardant-hardeners, mathematical modeling of the thermal behavior of Cu(II)-coordinated polyamine (flame retardant-hardeners), as well as thermochemical transformations occurring with metal-coordinated epoxy-amine composites under combustion conditions, was carried out. As a result of the of chelate complexes formation in the *pepa* – flame retardant system, the energy state of chemically bonding components of *pepa* (*eda* and *deta*) changes as to their free molecules. So the heat of combustion of all flame retardants-hardeners (Cu(II)-coordinated polyamines) decreases by 2–3 times in compared to the corresponding polyamines in non-coordinated state. The precondition for this is a significant decrease in the value of the standard enthalpy of formation of Cu(II)-coordinated *pepa* due to the formation of additional chemical bonds.

Complexation processes occurring in the ED – *pepa* – copper(II) salt systems, as a result of which energy is released due to the formation of additional Cu(II)–N coordination bonds, result in a fast decrease in values of the standard enthalpy of formation for metal-modified epoxy-amine composites. The results of thermochemical calculations of the combustion processes of the epoxy-amine composites showed that the heat of combustion of metal-modified epoxy-amine composites, compared to the original unmodified epoxy-amine composite, decreases by approximately 1.2–1.5 times. This fact once again confirms that the combustibility of polymer materials based on epoxy-amine composites decreases with the addition of flame retardant-hardeners.

During the analysis of the obtained results of experimental studies and mathematical modeling, it was found that among the considered inorganic copper(II) salts, copper(II) hexafluorosilicate exhibits the most pronounced flame retardant effect. Therefore, the paper tested the prospects of using the ED/*pepa*-CuSiF₆ composite in order to reduce the fire risk of wood-based materials.

Wood-sawdust composite materials obtained with the use of metal-coordinated epoxy-amine composites as glue are characterized by higher resistance to thermo-oxidative destruction, lower values of the maximum combustion temperature and mass loss during combustion compared to specimens based on unmodified composites. According to the results of the assessment of the combustibility group, the specimens of wood-sawdust composite with flame retardant content belong to hard-combustible materials, and in terms of flame resistance, those belong to the highest category V-0. Fire-retardant coatings for wood based on epoxy-amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate meet the requirements of group I in terms of fire-retardant efficiency, while epoxy-amine composites without flame retardants do not exhibit fire-retardant properties at all.

Key words: metal-coordinated epoxy-amine composites, flame retardant-hardener, hard-combustible materials, fire risk decrease, self-extinguishment effect in combustion conditions, thermal oxidative destruction, resistance to flame.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕТРАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях, включених до категорії «А»

Переліку наукових фахових видань України, або у закордонних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection:

1. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Рентгенофазовий та ІЧ-спекроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксиамінних композицій за участю антипірену $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2016. Vol. 5–6 (109). С. 73–77. (Scopus Q4).

2. **Lavrenyuk H.**, Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites. *Fire Safety Journal*. 2016. Vol. 80. P. 30–37. (Scopus Q1).

3. **Lavrenyuk H.**, Hamerton I., Mykhalichko B. Tuning the properties for the self-extinguishing epoxy-amine composites containing copper-coordinated curing agent: Flame tests and physical-mechanical measurements. *Reactive and functional polymers*. 2018. Vol. 129. P. 95–102. (Scopus Q1).

4. **Lavrenyuk H.**, Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Metal coordinated epoxy polymers with suppressed combustibility. Preparation technology, thermal degradation, and combustibility test of new epoxy-amine polymers containing the curing agent with chelated copper(II) carbonate. *Fire and materials*. 2018. Vol. 42. (3). P. 266–277. (Scopus Q2).

5. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Parhomenko V.-P. Квантово-хімічне моделювання поведінки хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ – антипірену-затвердника епоксидних смол в умовах горіння. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. Vol. 3 (118). P. 31–36. (Scopus Q4).

6. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. DFT study on thermochemistry of the combustion of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) sulfate. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. Vol. 6 (121). P. 42–48. (Scopus Q4).

7. **Lavrenyuk H.**, Parhomenko V.-P., Mykhalichko B. The effect of preparation technology and the complexing on the service properties of self-extinguishing copper (II) coordinated epoxy-amine composites for pouring polymer floors. *International Journal of Technology*. 2019. Vol. 10 (2). P. 290–299. (Scopus Q1).

8. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. Principles of controlled effects on performance properties of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. Vol. 5 (126). P. 58–64. (Scopus Q3).

9. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Garanyuk P., Mykhalichko O. New copper(II)-coordinated epoxy-amine polymers with flame-self-extinguishment properties: Elaboration, combustibility testing, and flame propagation rate measuring. *Fire and Materials*. 2020. Vol. 44 (6). P. 825–834. (Scopus Q2).

10. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Kochubei V., Mykhalichko O. Novel CuSiF_6 -coordinated epoxy-amine composites with reduced combustibility: Elaboration, thermal-oxidative behavior, and ignition susceptibility. *Polymer Bulletin*. 2022. Vol. 79 (1). P. 157–178. (Scopus Q2).

11. **Lavrenyuk H.**, Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Development and thermal behavior of a new type of polymer materials with reduced combustibility based on epoxy-amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. Vol. 147 (3). P. 2197–2207. (Scopus Q2).

12. Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.** Flame Protection Technologies for Wood: Developing and Testing for Fire of Timbers with a Flame-retardant Coating Based on the Epoxy-amine Composite Modified by Copper(II) Hexafluorosilicate. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2022. Vol. 66 (2). P. 304–312. (Scopus Q3).

13. Kochubei V., Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.** Elaboration, thermogravimetric analysis, and fire testing of a new type of wood-sawdust composite materials based on epoxy-amine polymers modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Fire and Materials*. 2022. Vol. 46 (3). P. 587–594. (Scopus Q2).

Статті в наукових періодичних виданнях інших держав:

14. Пархоменко В.-П., Лавренюк Е., Мыхаличко Б. Трудногорючие эпоксиаминные композиции: принципы формирования и регулирования показателей пожароопасности. *Вестник Кокшетауского технического института*. 2018. № 1 (29). С. 56–61.

15. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Застосування купрум(II) карбонату як спосіб зниження пожежної небезпеки епоксиамінних композицій. *Scientific Journal "Science Rise"*. 2016. №5/2 (22). С. 25–29.

**Статті у наукових виданнях, включених до
Переліку наукових фахових видань України:**

16. Лавренюк О.І. Безшовні наливні підлоги пониженої горючості. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2012. №2 (26). С. 187–190.

17. Лавренюк О.І. Вплив дисперсних наповнювачів на горючість та фізико-механічні властивості епоксидних композицій. *Пожежна безпека: теорія і практика*. 2013. №13. С. 66–70.

18. Лавренюк О.І. Компонентний склад та токсичність продуктів термоокисної деструкції епоксиолімерів. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2013. № 7. С. 189–193.

19. Лавренюк О.І. Застосування мінеральних наповнювачів для зниження горючості епоксиолімерів. *Пожежна безпека*. 2013. №22. С. 163–166.

20. Мукчалітчко О.В., Shcherbyna О.М., Мукчалітчко В.М., Лавреніук О.І. Quantum-chemical modeling of the quantitative parameters that determine the fire safety of the aniline in bound state with copper(II) chloride. *Пожежна безпека*. 2013. №23. С. 116–120.

21. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В., Петровський В.Л. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксиамінні композиції: технологія отримання та горючі властивості. *Пожежна безпека*. 2014. № 25. С. 69–73.

22. Пастухов П.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій структурованих хелатним купрокомплексом. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2016. № 13. С. 116–121.

23. Пастухов П.В., Кочубей В.В., Михалічко Б.М., **Лавренюк О.І.** Термоокисна деструкція модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2016. №28. С. 101–105.

24. Пастухов П.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Експлуатаційні властивості матеріалів на основі самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Вісник Київського Національного університету технологій та дизайну*. 2016. №3 (98). С. 154–159.

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

26. 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.

27. Пархоменко В.-П.О., Кочубей В.В., Михалічко Б.М., **Лавренюк О.І.**, Павловський Ю.П. Вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2017. №30. С. 132–136.

28. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2017. № 15. С. 94–100.

29. Пастухов П., **Лавренюк О.**, Михалічко Б., Петровський В. Особливості впливу купрум(II) карбонату на схильність до займання епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2018. № 33. С. 73–78.

30. Пастухов П.В., Кочубей В.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Хімічності вогнезахисні покриття на основі модифікованих купрум(II) карбонатом епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2019. № 34. С. 66–71.

31. Пастухов П.В., Петровський В.Л., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Ефективні антипірени епоксидних смол: синтез, будова, властивості. *Пожежна безпека*. 2020. № 36. С. 101–107.

32. Пастухов П.В., Петровський В.Л., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Пожежна небезпека та фізико-хімічні властивості епоксіамінних композицій, що містять антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{DETA})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Пожежна безпека*. 2021. № 38. С. 18–23.

33. Пархоменко В.-П.О., Борисяк П.Б., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Технологія вогнезахисту деревини покриттями на основі модифікованих епоксіамінних композицій. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. 2022. № 1(13). Р. 80–87.

Патенти на винахід:

34. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю. Патент на винахід №109187 Україна: МПК С08L63/00. №а201311816; заявл. 07.10.2013; опубл. 27.07.2015, Бюл. №14. 2с.

35. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Самозгасаюча епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням. Патент на винахід №114557 Україна: МПК С08L63/00. №а201510072; заявл. 15.10.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. №12. 2с.

36. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пархоменко В.-П.О. Антипірен-отверднувач для епоксидних смол та самозгасаюча епоксіамінна композиція. Патент на винахід № 118709 Україна: МПК С08L63/00. №а201702083; заявл. 06.03.2017; опубл. 25.02.2019, Бюл. №4. 2с.

Статті, які додатково відображають наукові результати дисертації:

37. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylene-triamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties. *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1095. P. 34–41. (Scopus Q3).

38. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins. *Journal of Coordination Chemistry*. 2016. Vol. 69 (18). P. 2666–2676. (Scopus Q2).

39. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridosilicate. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13 (1). P. 3060–3069. (Scopus Q1).

40. Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko O. A flame retardant-hardener for epoxy resins: Synthesis, structural, and DFT studies of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ complex. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45 (6). P. 1865–1872. (Scopus Q3).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

41. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Зниження горючості синтетичних полімерів шляхом введення *in situ* антипіренових композицій на основі солей *d*-металів. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції “Об’єднання теорії та практики – запорука підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів”*. Харків, 2013. С. 292.

42. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Нові антипірени для епоксидних полімерів. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія та практика)”*. Харків, 2014. С. 99.

43. **Лавренюк О.**, Михалічко Б., Петровський В. Технологія приготування композицій для отримання самогасних епоксiamінних полімерів. *Збірник наукових праць: XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”*. Львів, 2015. С. Т3.

44. **Лавренюк О.І.**, Михалічко О.Б., Щербина О.М., Михалічко Б.М. Електронно-молекулярна структура хелатного комплексу купрум(II) сульфату з діетилентриаміном. *Збірник наукових праць: XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”*. Львів, 2015. С. Н1.

45. **Lavrenyuk O.I.**, Mykhalichko V.M. Development of modified self-extinguishing epoxy-amine polymers. *4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials*. Batumi, 2015. P. 81.

46. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko O., Olijnyk V., Mykhalichko B. Stereochemical aspect of influence of $[\text{Cu}(\text{diethylenetriamine})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chelate compound onto combustibility decrease of epoxy-amine composite materials. *Third EuCheMS Inorganic Chemistry Conference “Chemistry over the horizon”*. Wrocław, 2015. P. 231.

47. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Дериватографічні дослідження металкоординованих епоксiamінних композицій. *Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2016. С. 220–222.

48. Пастухов П.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Металокомплекси – як ефективні антипірени-затвердники епоксидних композицій. *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації”*. Львів, 2016. С. 324–325.

49. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Фізико-хімічні передумови зниження пожежної небезпеки епоксiamінних композицій, модифікованих хелатними купрокомплексами. *Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2017. С.231–232.

50. Пархоменко В.-П., **Лавренюк О.**, Михалічко Б. Виняткова роль комплексоутворення в системі сіль купруму(II) – амінний затвердник – епоксидна

смола у зниженні горючості епоксіамінних композицій. *Збірник наукових праць: XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”*. Львів, 2017. С. Н1.

51. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Металокомплекси – як перспективні антипірени епоксиполімерів. *Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку: Матеріали 19 Всеукраїнської науково-практичної конференції*. Київ: ІДУЦЗ, 2017. С. 330–331.

52. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Висока опірність до термоокисної деструкції як передумова зниження горючості металумісних епоксиполімерів. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2017. С. 6.

53. Parhomenko V.-P., **Lavrenyuk O.**, Mykhalichko B. Technological peculiarities of the obtaining the epoxyamine composites with suppressed combustibility. *5th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials*. Tbilisi, 2017. P. 94.

54. Пархоменко В.-П., **Лавренюк О.**, Михалічко Б. Новий підхід у створенні важкогорючих матеріалів на основі епоксіамінних композицій. *Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції “Пожезна безпека: проблеми та перспективи”*. Харків, 2018. С. 195–196.

55. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Нове покоління самозгасаючих епоксидних композицій затверднених купрум(II) координованими амінами. *Тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії*. Дніпро, 2018. С. 171.

56. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Новий підхід щодо запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, зумовлених горінням полімерів. *Матеріали Науково-практичного семінару “Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація”*. Харків, 2019. С.89–91.

57. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Хімічна взаємодія солей *d*-металів з полімерною матрицею як запорука зниження швидкості поширення полум'я при горінні епоксиполімерів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації*

надзвичайних ситуацій: *Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2019. С. 190–191.

58. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Електронно-стереохімічні передумови хелатування купрум(II) гексафлуорсилікату амінними затвердниками епоксидних смол. *Збірник наукових праць XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*. Львів, 2019. С. 317.

59. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. Technology for producing hardcombustible epoxy-amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *6-th International symposium on polymers and advanced materials*. Batumi, 2019. P. 66.

60. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. Cu(II)–(Polyamine) chelation as an efficient way of reducing combustibility of epoxy-amine composites modified by copper(II) inorganic salts. *Матеріали V Міжнародної конференції “Весняні наукові читання”*. Київ, 2020. С. 61–64.

61. **Лавренюк Е.И.**, Мыхаличко Б.М. Эпоксидные покрытия – как эффективные средства огнезащиты древесины. *Материалы IX Международного научного семинара “Пожарная безопасность объектов хозяйствования”*. Кокшетау, 2020. С. 42–43.

62. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Перспективи отримання важкогорючих матеріалів на основі епоксіамінних композицій з ефектом самозгасання в умовах пожежі. *Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*. Дніпро, 2020. С. 31–32.

63. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Поліамінові хелатні комплекси неорганічних солей купруму(II) як ефективні антипірени-затвердники для епоксидних смол. *Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції “Science, Society, Education: Topical Issues and Development Prospects”*. Харків, 2020. С.169–173.

64. Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.** Using the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ chelate complex as an efficient flame retardant-hardener for epoxy resins. *Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference “Prospects and Achievements in Applied and Basic science”*. Budapest, 2021. P. 73–75.

65. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Дерево-стружкові композиційні матеріали зі зниженою пожежною небезпекою на основі модифікованих епоксидних смол. *V Всеукраїнська наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*. Дніпро, 2021. С. 30–31.

66. **Лавренюк О.**, Михалічко Б. Екологічний аспект використання солей d-металів для зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. *Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2022. С. 145.

67. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Вплив солей перехідних металів на горючість епоксиполімерних матеріалів. *Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення: Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Львів, 2022. С. 23–25.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	28
ВСТУП	30
РОЗДІЛ 1. ПОЖЕЖНА НЕБЕЗПЕКА ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ТА РОЛЬ АНТИПІРЕНІВ У ЗНИЖЕННІ ЇХНЬОЇ ГОРЮЧОСТІ	44
1.1. Отримання, будова та властивості епоксиполімерів	44
1.2. Особливості поведінки епоксидних полімерних матеріалів в умовах термічної, термоокисної деструкції та горіння	48
1.3. Загальні закономірності зниження горючості епоксиполімерів	54
1.3.1. Галогенвмісні антипірени	56
1.3.2. Фосфорвмісні антипірени	59
1.3.3. Нітрогенвмісні антипірени	69
1.3.4. Силіційвмісні антипірени	77
1.3.5. Карбонвмісні антипірени	85
1.3.6. Борвмісні антипірени	89
1.3.7. Металовмісні антипірени	92
1.4. Висновки	98
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ПОЖЕЖНОЮ НЕБЕЗПЕКОЮ	100
2.1. Вихідні матеріали	100
2.2. Технологія отримання металкоординованих епоксіамінних композицій	108
2.3. Рентгеноструктурний аналіз	109
2.4. Рентгенофазовий аналіз	112
2.5. ІЧ-спектроскопія	114
2.6. Дериватографія	115

2.7. Визначення схильності до займання та самозаймання	115
2.8. Випробування на горючість	118
2.9. Вогневі випробування	119
2.10. Визначення коефіцієнта димоутворення	121
2.11. Визначення вогнезахисних властивостей	122
2.12. Квантово-хімічний аналіз	124
2.13. Термохімічні обчислення	125
2.14. Висновки та постановка завдання досліджень	125
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ [ЗВ'ЯЗУЮЧЕ-ЗАТВЕРДНИК-АНТИПІРЕН] НА ЗНИЖЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ	128
3.1. Синтез та кристалічна структура антипіренів-затвердників	128
3.1.1. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	129
3.1.2. Антипірен-затвердник $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	135
3.1.3. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$	141
3.1.4. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$	146
3.1.5. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	149
3.1.6. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{OH})_2]$	151
3.2. Термічна поведінка антипіренів-затвердників епоксидних смол в умовах горіння	152
3.3. Структурна інженерія та термоокисна деструкція металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою	163
3.3.1. Композиція ЕД/пера	164
3.3.2. Композиція ЕД/пера-CuSO ₄	166
3.3.3. Композиція ЕД/пера-CuCO ₃	171
3.3.4. Композиція ЕД/пера-CuSiF ₆	176
3.3.5. Композиція ЕД/пера-CuF ₂	181
3.3.6. Композиція ЕД/пера-CuCl ₂	185

3.3.7. Композиція ЕД/ <i>пера</i> -Cu(OH) ₂	189
3.3.8. Композиція ЕД/ <i>пера</i> -Fe ₂ O ₃	190
3.4. Висновки	191
РОЗДІЛ 4. ПОКАЗНИКИ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ	193
4.1. Вплив антипіренів на температури займання та самозаймання епоксіамінних композицій	193
4.2. Вплив антипіренів на горючість епоксіамінних композицій	203
4.3. Вплив антипіренів на стійкість епоксіамінних композицій до горіння при дії полум'я газового пальника	217
4.4. Вплив антипіренів на процеси димоутворення при горінні епоксиолімерів	228
4.5. Висновки	237
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ПОЖЕЖНОЮ НЕБЕЗПЕКОЮ	239
5.1. Система ЕД – <i>пера</i> – CuSO ₄	239
5.2. Система ЕД – <i>пера</i> – CuCO ₃	243
5.3. Система ЕД – <i>пера</i> – CuSiF ₆	246
5.4. Система ЕД – <i>пера</i> – CuCl ₂ (CuF ₂)	251
5.5. Система ЕД – <i>пера</i> – CuO	254
5.6. Вплив хелатоутворення в системі [ЕД – <i>пера</i> – антипірен] на структурування епоксіамінних композицій	256
5.7. Математичне моделювання параметрів пожежонебезпечності металкоординованих епоксіамінних композицій	257
5.7.1. Деталі обчислень	258
5.7.2. Антипіреновий вплив солей перехідних металів на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій	262
5.7.3. Термохімія горіння епоксіамінних композицій модифікованих	

солями перехідних металів	268
5.8. Висновки	277
РОЗДІЛ 6. ТЕХНОЛОГІЯ ПРОТИПОЖЕЖНОГО ЗАХИСТУ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДЕРЕВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ	279
6.1. Вогнезахист деревини	280
6.2. Деревинностружкові композиційні матеріали	283
6.3. Технологія отримання та нанесення вогнезахисного покриття на основі металкоординованих епоксіамінних композицій	293
6.4. Висновки	301
ВИСНОВКИ	302
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	305
ДОДАТОК А	341
ДОДАТОК Б	351
ДОДАТОК В	355
ДОДАТОК Г	367
ДОДАТОК Д	369
ДОДАТОК Е	379
ДОДАТОК Є	382
ДОДАТОК Ж	384
ДОДАТОК З	386
ДОДАТОК К	389
ДОДАТОК Л	394

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$t_{пл}$ – температура плавлення, °С;

$t_{кип}$ – температура кипіння, °С;

eda – етилендіамін;

deta – діетилентриамін;

pepa – поліетиленполіамін;

hmda – гексаметилендіамін;

mpda – *m*-фенілдіамін;

KI – кисневий індекс, %;

D_m – коефіцієнт димоутворення, м²/кг;

t_3 – температура займання, °С;

$t_{сз}$ – температура самозаймання, °С, К;

v_2 – швидкість поширення полум'я по горизонтальній поверхні, мм/с;

v_6 – швидкість поширення полум'я по вертикальній поверхні, мм/с;

$C_{сп}$ – гранична концентрація кисню, %;

DOPO – 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен 10-оксид;

DPPO – 2,8-диметил-феноксафосфін-10-оксид;

ODOPB – 2-(6-оксидо-6H-добенз(с,е)(1,2)оксафосфорін-6-ил)-1,4-бензедіол;

DPO–PHE – (біс(4-гідроксифеніл)метил)дифенілфосфіноксид;

DOPO–PHE – 1-(біс(4-гідроксифеніл)метил)-9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид;

PFR – полі(DOPO заміщений фенілдиметанол пентаеритрит дифосфонат);

MAPB – фенілгіпосфонат меламіну;

MPhP – меламінфенілфосфат;

MDOP – сіль меламіноорганосфосфінової кислоти;

DOPA – добензо[с,е][1,2]оксафосфінова кислота;

MHEDP – меламін гідроксietилідендифосфонат;

MAPPO – меламінфенілфосфат;

PMPC – полі(меламінетоксифосфінілдіізоціанат);

CEMP – хітозан етоксил меламін фосфат;

PDS – (1-оксо-4-гідроксиметил-2,6,7-тріокса-1-фосфабіцикло[2,2,2]октан) фос-фат димеламінова сіль;

MC – меламін ціанурат;

MPP – меламінополіфосфат;

DHBAF – 6-((2-гідроксифеніл)(піразин-2-іламіно)метил)-добензо[с,е][1,2]окса-фосфінін 6-оксид;

DOPMPA – піперазин фосфафенантрен;

BPS-BPP – пента(аніліно)циклотрифосфазен;

CTP-DOPO – гекса-[4-(фідроксианіліно-фосфафенантрен-метил)-феноксил]-циклотрифосфазен;

DS1 – біс(гліцидил-пропіл)-тетраметилдисилоксан;

DS2 – біс(амінопропіл)-тетраметилдисилоксан;

PMGS – поліметил(3-гліцидилоксипропіл)силоксан;

POSS – поліедричні олігомерні силсесквіоксани;

SDOH – дисиланолциклогексил POSS;

STOH – трисиланолциклогексил POSS;

Gly-Ph POSS – гліцидилоксипропілгептафеніл POSS;

Gly-iBu POSS – гліцидилоксипропілгептаізобутил POSS;

PTA – фосфортриамід;

EFP – епоксифункціональний полісилоксан;

PHRR – максимальна швидкість виділення тепла, кВт/м²

THR – загальна інтенсивність тепловиділення, МДж/м²;

TSP – загальне димовиділення, м²;

TSR – загальна інтенсивність димовиділення, м²/м²;

HRR – інтенсивність тепловиділення, кВт/м²;

SPR – швидкість димоутворення, м²/с;

TG – термогравіметрія;

DTG – диференційна термогравіметрія;

DTA – диференційно-термічний аналіз.

ВСТУП

Актуальність теми. Вкрай важливою складовою державної політики у сфері національної безпеки будь-якої країни є захист населення, об'єктів господарювання й національних багатств від пожеж та їх наслідків. Втім, згідно звіту Міжнародної асоціації пожежно-рятувальних служб в останні роки в багатьох країнах світу, в тому числі й в Україні, спостерігається тенденція збільшення кількості пожеж [1]. Як свідчать статистичні дані, щорічно в Україні виникає понад 60 тисяч пожеж, внаслідок яких гине та травмується до 5 тисяч людей, а прямі та побічні матеріальні збитки становлять десятки мільярдів гривень [2].

Однією з причин такої динаміки є стрімке зростання темпів промислового виробництва та застосування полімерних матеріалів в різноманітних сферах життєдіяльності. Пожежі, зумовлені займанням та горінням виробів з полімерів, ускладнені інтенсивним підвищенням температури, розтіканням розплаву та краплепадінням, великою густиною задимлення, високою токсичністю продуктів розкладу та горіння тощо [3]. В останні роки в Україні пожежі, які супроводжувалися горінням полімерів, найчастіше виникали в будинках та спорудах житлового призначення (29,3–45,9%), на транспортних засобах (2,6–5,5%), в будівлях виробничого призначення (0,5–1,3%), в будівлях об'єктів торгівлі та харчування (0,8–1,1%), в соціально-культурних, громадських та адміністративних спорудах (0,5–1,0%).

Серед широкого спектру полімерних матеріалів представлених на вітчизняному ринку чільне місце посідають матеріали на основі епоксидних смол. За сукупністю цінних властивостей, високої адгезії, міцності, жорсткості, хімічній стійкості, епоксидні смоли перевершують багато інших класів синтетичних полімерів. Це дає змогу ефективно використовувати їх як клеї, герметики, захисні покриття, лакофарбові вироби, заливні компаунди, зв'язуючі для армованих скло- і органічних пластиків в будівництві, радіотехніці, виробництві транспортних засобів, авіа-, ракетно- та суднобудуванні [4]. Однак застосування епоксиолімерів у таких

важливих сферах життєдіяльності можливе лише за умови усунення серйозних недоліків, притаманних цим матеріалам, а, зокрема, зниження їх пожежної небезпеки.

З врахуванням багатостадійності характеру дифузійного горіння полімерних матеріалів зниження їх пожежної небезпеки можна досягнути внаслідок активної дії фізичними чи хімічними засобами на кожен етап горіння. Відтак основні сучасні методи зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів базуються на керуванні зміною хімічної будови полімерів, складу і співвідношення вихідних компонентів полімерних матеріалів, що призводить до зміни механізму та кінетики хімічних реакцій в конденсованій та газовій фазах, інгібуванні реакцій горіння продуктів піролізу полімерів в газовій фазі, зменшенні тепло- і масообміну між полум'ям і конденсованою фазою, охолодженні полум'я внаслідок втрати тепла в навколишнє середовище тощо. Але на практиці пожежну небезпеку полімерних матеріалів, зазвичай, знижують шляхом комбінування різних методів залежно від цільового призначення, необхідних технологічних та фізико-механічних властивостей матеріалів, їх вартості.

До найпоширеніших способів зниження пожежної небезпеки епокси полімерних матеріалів належить використання в процесі їх отримання інертних чи реакційноздатних антипіренів. Антипірени адитивного типу, зазвичай, лише фізично суміщаються з полімером. Це, очевидно, забезпечує найбільш економічний та оперативний спосіб підвищення вогнестійкості комерційних полімерів. Однак ряд суттєвих недоліків, притаманних антипіренам цього типу, а саме висока схильність до екстрагування, погана сумісність з полімером та негативний вплив на фізико-механічні фізико-хімічні властивості полімеру, суттєво обмежують їх використання.

Найефективнішим є застосування хімічно активних антипіренів, яке пов'язане з розробкою принципово нових вогнестійких полімерів або модифікацією існуючих полімерів шляхом вбудовування антипірену в основний чи бічний ланцюги. Проте недостатня сировинна база і пов'язані з цим незначні

обсяги виробництва таких полімерів, труднощі синтезу і переробки у виробі стримують їх широке впровадження [5].

У зв'язку з цим назріла проблема пошуку принципово нових антипіренів реакційноздатного типу. В цьому аспекті на особливу увагу заслуговують неорганічні сполуки перехідних металів. Важливою передумовою такого вибору є виняткова схильність іонів перехідних металів вступати у хімічну реакцію з молекулами нітрогеновмісних органічних сполук, що супроводжується утворенням хелатних комплексів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики та хімії горіння Львівського державного університету безпеки життєдіяльності і є частиною наукових досліджень кафедри в рамках НДР: “Розроблення методики оцінювання пожежних ризиків від провадження господарської діяльності суб'єктами господарювання у будівлях і спорудах громадського призначення на основі ризик-орієнтованого підходу” № держреєстрації 0116U007257 (2015–2017), “Композиційні матеріали на основі епоксидних смол з пониженою горючістю” № держреєстрації 0116U005258 (2016–2018 рр.), “Обґрунтування адекватності спрощених методів випробування на базі науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки” № держреєстрації 0122U000104 (2022–2024 рр.).

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є створення наукового підґрунтя для розробки раціональної технології отримання новітніх металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою та прогнозування поведінки полімерних матеріалів на їх основі в умовах пожежі.

Для досягнення мети роботи необхідно було виконати наступні завдання:

– розробити новий принцип формування металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, здійснюючи синтез хелатних амінокупрокомплексів (антипіренів-затвердників) та інкорпоруючи ці синтезовані сполуки в полімерну матрицю епоксидної смоли;

– дослідити будову та термохімічну поведінку антипіренів-затвердників епоксидних смол в умовах горіння;

– провести ІЧ-спектроскопічний аналіз процесу структурування в момент формування металкоординованих епоксіамінних композицій за участю антипіренів-затвердників та дослідити основні параметри їх термоокисної деструкції;

– встановити основні показники пожежонебезпечності металкоординованих епоксіамінних композицій;

– виявити вплив процесів комплексоутворення, що відбуваються в системах [епоксидна смола – поліамінний затвердник – антипірен] на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій;

– провести квантово-хімічний та термохімічний аналіз причин, що зумовлюють зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій, з метою інтерпретації експериментально встановлених параметрів зниженої пожежної небезпечності.

Об’єкт дослідження – технологія отримання металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, антипіренова дія неорганічних солей купруму(II) на горіння органічних поліамінів, епоксіамінних композицій та полімерних матеріалів на їх основі.

Предмет дослідження – вплив процесів комплексоутворення на зниження показників пожежонебезпечності металкоординованих епоксіамінних композицій, антипірени-затвердники епоксидних смол, металкоординовані епоксіамінні композиції з ефектом самозгасання в умовах горіння.

Методи дослідження. Металкоординовані епоксіамінні композиції отримано безпосередньою взаємодією вихідних компонентів системи [зв’язуюче – затвердник – антипірен] та методом інкорпорування заздалегідь синтезованих антипіренів-затвердників, що формуються у вигляді хелатних амінокупрокомплексів, в полімерну матрицю епоксидної смоли. В роботі використано методи інфрачервоної спектроскопії, рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів, дериватографічного аналізу. Горючість

епоксиполімерних матеріалів, температуру займання та самозаймання, коефіцієнт димоутворення, стійкість до дії полум'я пального, вогнезахисну ефективність визначено з допомогою повірених засобів вимірювання та метрологічно атестованого обладнання за стандартними методиками.

Для моделювання параметрів пожежної небезпеки здійснені квантово-хімічні обчислення, аналіз термохімічних перетворень з використанням комп'ютерної техніки та прикладних програмних пакетів (CSD, HyperChem Pro 6, Diamond 2.1b, CorelDraw X4, Chem Sketch). Отримані результати були статистично оброблені за допомогою комп'ютерного програмного забезпечення MathCAD.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше отримано наступні наукові результати:

1. Шляхом розробки оригінальної технології отримано новий тип металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою та з унікальною здатністю самозгасати в умовах горіння, що гарантує перспективність їх застосування для створення важкогорючих епоксиполімерів та протипожежного захисту матеріалів на основі деревини.

2. Завдяки взаємодії органічних амінів з неорганічними солями перехідних металів отримано принципово нові хелатні комплекси з підвищеною термоокисною стійкістю та стійкістю до займання й самозаймання за температур 450°C та 600°C відповідно, що дало змогу застосувати їх як ефективні антипірени-затвердники епоксіамінних композицій.

3. Спираючись на результати експериментальних досліджень, підтверджено доцільність застосування в ролі антипіренів хелатних амінокупрокомплексів, які на відміну від інертних антипіренів, одночасно є затвердниками епоксидних смол, що гарантує стрімке зниження пожежної небезпеки металкоординованих епоксіамінних композицій.

4. На підставі результатів квантово-хімічних обчислень теоретично обґрунтовано зниження пожежної небезпеки металкоординованих епоксіамінних

композицій під дією антипіренів-затвердників, що зумовлено утворенням міцних хімічних зв'язків Cu(II)–N в процесі структурування полімерних композицій.

5. На основі експериментально встановленого взаємозв'язку між процесами комплексоутворення в хелатних амінокупрокомплексах та термохімічними параметрами металкоординованих епоксіамінних композицій створено математичну модель антипіренової дії неорганічних солей купруму(II) на процес горіння органічних поліамінів та епоксіамінних композицій, що дає змогу прогнозувати поведінку епоксиполімерних матеріалів в умовах горіння.

Удосконалено:

1. Методику синтезу координаційних сполук на основі неорганічних солей купруму(II) та поліетиленполаміну, що дало змогу отримати низку унікальних біфункціональних амінокупрокомплексів, які можуть одночасно бути як антипіренами, так і затвердниками епоксидних смол;

2. Технологію отримання важкогорючих металкоординованих епоксіамінних композицій, суть якої полягає в інкорпоруванні заздалегідь синтезованих антипіренів-затвердників в епоксиполімерну матрицю.

Набуло подальшого розвитку уявлення про механізм антипіренового впливу неорганічних солей *d*-металів на горіння амінних затвердників та епоксіамінних композицій, зокрема подано адекватне трактування ефекту зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій після їх модифікування неорганічними солями купруму(II).

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати містять відомості про технологію і умови отримання, особливості структурної інженерії та біфункціональні властивості хелатних амінокупрокомплексів, які можуть бути використані як антипірени-затвердники епоксидних смол; технологію затверднення епоксидних смол за участю антипіренів-затвердників; технологію отримання деревинностружкових зразків з використанням металкоординованих епоксіамінних композицій та технологію отримання на їх основі вогнезахисних покриттів для деревини. Відомості щодо

рентгеноструктурних досліджень більшості антипіренів-затвердників поповнили Кембриджський Банк Структурних Даних (CCDC).

Результати віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах досліджених в роботі антипіренів-затвердників і металкоординованих епоксіамінних композицій є цінними для ідентифікації нових хелатних амінокупрокомплексів та епоксиполімерних матеріалів на їх основі. Отримані результати з дослідження термоокисної деструкції металкоординованих епоксіамінних композицій в умовах горіння можуть стати визначальними при розробці сучасних полімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою для різних галузей промисловості та побуту.

Результати оцінки параметрів пожежної небезпеки матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій можуть бути корисними фахівцям з пожежної та техногенної безпеки, які працюють над створенням нових багатофункціональних матеріалів для потреб протипожежного захисту та пожежопрофілактичних заходів.

Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію та впроваджені в роботу ТзОВ “Рубікон-інтер” (акт впровадження від 29.05.2023 р.), ТзОВ “БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ” (акт впровадження від 07.06.2023 р.) та в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності під час викладання навчальних дисциплін “Теорія розвитку та припинення горіння” та “Теорія горіння та вибуху” у розділі “Горіння твердих речовин та матеріалів” (акт впровадження від 25.05.2023 р.).

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та отриманих висновків підтверджується результатами опрацювання значної кількості сучасних вітчизняних та закордонних літературних джерел; відповідністю обраних методів досліджень поставленим в роботі меті та завданням; великим об’ємом експериментального матеріалу, який отримано з використанням верифікованого обладнання та каліброваних засобів вимірювальної техніки; задовільною кореляцією результатів теоретичних та експериментальних

досліджень, а також апробацією та практичним впровадженням результатів досліджень.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок є визначальним на всіх етапах дослідження. Формування наукової мети та завдань дисертаційної роботи, вибір об'єктів дослідження, планування експерименту, проведення основного обсягу досліджень та здійснення кристалохімічного аналізу виконані автором самостійно. Аналіз, інтерпретацію та узагальнення експериментальних даних проведено як самостійно, так і у співпраці із співавторами публікацій.

Результати дисертаційної роботи обговорено з д.х.н., завідувачем кафедри фізики та хімії горіння, професором МИХАЛІЧКОМ Борисом Мироновичем (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності).

Масиви експериментальних даних для монокристалів та полікристалічних зразків досліджених хелатних комплексів та ІЧ спектри досліджених епоксиолімерних зразків отримано спільно із професором ОЛІЙНИКОМ Володимиром Володимировичем (університет Ополя, м. Ополе, Польща) та к.х.н., завідувачем лабораторії МИХАЛІЧКОМ Олегом Борисовичем (компанія "FUCHS Oil Ukraine", м. Львів, Україна). Дериватографічні дослідження хелатних комплексів та епоксиолімерних композицій проведені спільно із к.х.н., доцентом КОЧУБЕЙ Вікторією Віталіївною. Вогневі випробування полімерних зразків проведені спільно з завідувачем лабораторії екологічної безпеки ПЕТРОВСЬКИМ Віталієм Львовичем та к.т.н., завідувачем лабораторії пожежної та техногенної безпеки ПАСТУХОВИМ Павлом Васильовичем (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів, Україна).

Особистий внесок здобувача у працях (див. Додаток А), які написані у співавторстві: [1] – синтезовано антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ епоксидних смол, проведено рентгенофазовий аналіз, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопії, поміряно температури займання антипірена-затвердника та епоксиамінних композицій; [2] – синтезовано антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ епоксидних смол, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень, проведено структурний та

рентгенофазовий аналіз, визначено показники групи горючості, температури займання та самозаймання епоксіамінних композицій; [3] – отримано модифіковані CuSO_4 епоксіамінні композиції, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопії, встановлено вплив антипірену на показники пожежної небезпеки та експлуатаційні властивості епоксіамінних композицій; [4] – отримано модифіковані $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ епоксіамінні композиції, проведено рентгенофазовий аналіз, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень, визначено вплив антипірену на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій; [5] – проведено квантово-хімічне моделювання впливу антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ на горіння епоксіамінних композицій; [6] – проведено квантово-хімічне моделювання впливу антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на горіння епоксіамінних композицій; [7] – отримано металкоординовані епоксіамінні композиції, досліджено показники пожежної небезпеки та експлуатаційні властивості; [8] – експериментально визначено експлуатаційні властивості полімерних матеріалів на основі самозгасаючих епоксіамінних композицій модифікованих $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; [9] – отримано епоксіамінні композиції, модифіковані CuSiF_6 , досліджено вплив антипірену на показники пожежної небезпеки епоксиполімерів; [10] – отримано епоксіамінні композиції, модифіковані CuSiF_6 , опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень, визначено вплив вмісту антипірену на показники пожежної небезпеки епоксиполімерів; [11] – отримано епоксіамінні композиції, модифіковані CuSiF_6 , досліджено вплив антипірену на показники пожежної небезпеки, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень; [12] – отримано вогнезахисне покриття для деревини, визначено показники пожежної небезпеки та ефективність вогнезахисту деревини; [13] – на основі модифікованих CuSiF_6 епоксіамінних композицій розроблено деревинностружкові матеріали, визначено показники пожежної небезпеки, опрацьовано результати дериватографічних досліджень; [14] – досліджено вплив вмісту CuSiF_6 на температури займання, самозаймання, показники групи горючості, коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій; [15] –

розроблено технологію отримання модифікованих $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ епоксіамінних композицій, опрацьовано результати дериватографічних досліджень, визначено показники групи горючості та швидкість поширення полум'я; [20] – здійснено квантово-хімічний аналіз спроможності CuCl_2 знижувати горючість амінів, поміряно температури спалаху та займання; [21] – розроблено технологію отримання модифікованих CuSO_4 епоксіамінних композицій та проведена комплексна оцінка їх горючості; [22] – синтезовано антипірен-затвердник на основі $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ та *пера*, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопії, розглянуто вплив утворення комплексної сполуки на зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій; [23] – отримано самозгасаючі епоксіамінні композиції, модифіковані $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, опрацьовано результати дериватографічних досліджень; [24] – оптимізовано склад, розроблено технологічні умови отримання та затверднення модифікованих $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ самозгасаючих епоксіамінних композицій, виявлено вплив антипірену на експлуатаційні властивості матеріалів; [25] – визначено показники групи горючості металкоординованих епоксіамінних композицій, проведена порівняльна оцінка впливу антипіренів на горючість композицій; [26] – синтезовано антипірен-затвердник епоксидних смол на основі *пера* та CuSiF_6 , визначено температури займання, самозаймання та швидкість поширення полум'я; [27] – отримано антипірен-затвердник епоксіамінних композицій на основі *пера* та CuSiF_6 , опрацьовано результати дериватографічних досліджень; [28] – проаналізовано та узагальнено літературні дані щодо зниження горючості епоксидних композицій, розглянуто механізми дії силіційумісних антипіренів; [29] – оцінено вплив вмісту $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ на температури займання та самозаймання металкоординованих епоксіамінних композицій; [30] – оцінено вплив вмісту $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ на здатність епоксіамінних композицій протистояти поширенню полум'я, водо- та хімістійкість; [31] – отримано антипірени-затвердники епоксидних смол, здійснено їх рентгеноструктурний аналіз, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень, поміряні температури займання та самозаймання; [32] – оцінено вплив вмісту CuSO_4 на стійкість до дії полум'я, димоутворювальну здатність та експлуатаційні

властивості металкоординованих епоксіамінних композицій; [33] – розроблено технологію отримання і нанесення вогнезахисного покриття для деревини на основі епоксіамінних композицій, модифікованих CuSiF_6 , оцінено показники пожежної небезпеки композицій та ефективність вогнезахисту деревини; [34] – отримано епоксіамінні композиції зі зниженою горючістю, узагальнено літературні та експериментальні дані, оцінено показники пожежної небезпеки; [35] – отримано епоксиполімерні композиції зі зниженою горючістю та димоутворювальною здатністю, узагальнено літературні та експериментальні дані, оцінено показники пожежної небезпеки; [36] – розроблено технологію отримання антипірена-затвердника та полімерних композицій зі зниженою горючістю на основі епоксидіанової смоли ЕД-20, оцінено показники пожежної небезпеки; [37] – синтезовано антипірен-затвердник епоксидних смол $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, виконано квантово-хімічні обчислення, проведено стереохімічний аналіз впливу антипірена-затвердника на горючість епоксиполімерів; [38] – отримано антипірен-затвердник епоксидних смол $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень, здійснено рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, поміряно температури займання антипірена-затвердника та епоксіамінних композицій; [39] – синтезовано антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ епоксидних смол, виконано квантово-хімічні обчислення, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень; [40] – синтезовано антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ епоксидних смол, виконано квантово-хімічні обчислення, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, експериментально визначено температури займання та самозаймання; [41] – синтезовано антипірени-затвердники, отримано епоксіамінні композиції та визначено показники пожежної небезпеки; [42] – експериментально встановлено вплив антипіренів на показники пожежної безпеки та експлуатаційні властивості епоксіамінних композицій; [43] – розроблено та апробовано технологію приготування самозгасаючих епоксіамінних композицій; [44] – синтезовано антипірен-затвердник, здійснено числове моделювання його

електронно-молекулярної структури; [45] – отримано самозгасаючі епоксіамінні композиції, експериментально досліджено їх властивості; [46] – отримано антипірен-затвердник, опрацьовано результати рентгеноструктурного аналізу; [47] – отримано металкоординовані епоксіамінні композиції; опрацьовано результати дериватографічних досліджень; [48] – синтезовано антипірен-затвердник, поміряно температури займання та самозаймання, опрацьовано результати дериватографічних досліджень; [49] – синтезовано антипірен-затвердник, експериментально досліджено його властивості; [50] – синтезовано антипірени-затвердники, отримано епоксіамінні композиції, опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних досліджень та рентгеноструктурного аналізу; поміряні температури займання та самозаймання; [51] – синтезовано антипірени-затвердники, отримано епоксіамінні композиції, опрацьовано результати дериватографічних досліджень, визначені показники пожежної небезпеки; [52] – отримано епоксіамінні композиції, опрацьовано результати дериватографічних досліджень; [53] – розроблено та апробовано технологію отримання епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю; [54] – отримано важкогорючі матеріали на основі епоксіамінних композицій, досліджено їх властивості; [55] – синтезовано антипірени-затвердники, досліджено їх вплив на горючість епоксіамінних композицій; [56] – синтезовано антипірени-затвердники, досліджено їх вплив на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій; [57] – досліджено вплив солей *d*-металів на стійкість до горіння епоксіамінних композицій; [58] – отримано антипірен-затвердник, виконані DFT обчислення; [59] – розроблено технологію отримання модифікованих CuSiF_6 епоксіамінних композицій, досліджено показники пожежної небезпеки; [60] – розроблено технологію отримання купрум(II)-координованих епоксіамінних композицій, досліджено показники пожежної небезпеки та експлуатаційні властивості; [61] – експериментально визначено ефективність вогнезахисту деревини покриттями на основі металкоординованих епоксіамінних композицій; [62] – отримано матеріали на основі металкоординованих епоксіамінних композицій, досліджено параметри пожежної небезпеки; [63] – проведено

квантово-хімічні розрахунки, опрацьовано отримані результати; [64] – отримано антипірен-затвердник, виконані DFT обчислення; [65] – отримано деревинностружкові композиційні матеріали, досліджено показники пожежної небезпеки; [66] – досліджено вплив солей *d*-металів на димоутворювальну здатність епоксіамінних композицій; [67] – досліджено вплив солей *d*-металів на горючість епоксіамінних композицій; праці [16–19] підготовлені самостійно.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи представлені на: XV, XVI та XVII наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2015, 2017, 2019 рр.), VII, VIII та XIII Міжнародних науково-практичних конференціях “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (м. Черкаси, 2016, 2017, 2022 рр.), IV та V Всеукраїнських наукових конференціях “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів” (м. Дніпро, 2020, 2021 рр.), 4th, 5th, 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (м. Батумі, Грузія 2015, 2019 рр., м. Тбілісі, Грузія, 2017 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції “Об’єднання теорії та практики – запорука підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів” (м. Харків, 2013 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія та практика)” (м. Харків, 2014 р.), Third EuCheMS Inorganic Chemistry Conference “Chemistry over the horizon” (м. Вроцлав, Польща, 2015 р.), Міжнародній науково-практичній конференції “Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації” (м. Львів, 2016 р.), 19 Всеукраїнській науково-практичній конференції “Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку” (м. Київ, 2017 р.), VII Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист” (м. Черкаси, 2017 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції “Пожежна безпека: проблеми та перспективи” (м. Харків, 2018 р.), XX Українській конференції з неорганічної хімії (м. Дніпро, 2018 р.), X Міжнародній науково-практичній конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (м. Черкаси, 2019 р.),

Науково-практичному семінарі “Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація” (м. Харків, 2019 р.), V Міжнародній конференції “Весняні наукові читання” (м. Київ, 2020), IX Международном научном семинаре “Пожарная безопасность объектов хозяйствования” (м. Кокшетау, Казахстан, 2020 р.), VI Міжнародній науково-практичній конференції “Science, Society, Education: Topical Issues and Development Prospects” (м. Харків, 2020 р.), IV International Scientific and Practical Conference “Prospects and Achievements in Applied and Basic science” (м. Будапешт, Угорщина, 2021 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення” (м. Львів, 2022 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 67 наукових праць: 37 статей у наукових виданнях (з них 13 статей у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 2 статті в міжнародних наукових виданнях, 18 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті, які додатково відображають наукові результати дисертації), 27 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та 3 патенти України на винахід.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (335 найменувань) та 11 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 403 сторінки, із них 275 сторінок основного тексту, 79 рисунків, 73 таблиці, 13 схем.

РОЗДІЛ 1. ПОЖЕЖНА НЕБЕЗПЕКА ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ТА РОЛЬ АНТИПРЕНІВ У ЗНИЖЕННІ ЇХНЬОЇ ГОРЮЧОСТІ

1.1. Отримання, будова та властивості епоксиполімерів

Особливим класом полімерних матеріалів з надзвичайно широкими можливостями застосування, що зумовлено їх специфічними і водночас універсальними властивостями, є композиційні матеріали на основі епоксидних смол. Асортимент епоксидних смол, які застосовують в техніці, достатньо широкий [4]. Втім, понад 70% світового виробництва припадає на діанові епоксидні смоли – продукти поліконденсації епіхлоргідрину з дифенілолпропаном [6]. Завдяки наявності ароматичних кілець та простих ефірних зв'язків полімери на основі епоксидіанових смол мають високу адгезію, хімічну та термічну стійкість.

Широко відомі епоксидні олігомери на основі дифенілолметану. Полімерні матеріали на основі таких смол порівняно з діановими мають підвищену еластичність та хімічну стійкість, що зумовлено наявністю гнучкого метиленового містка в структурі дифенілолметану. Епоксидні смоли на основі дифенілолметану з невисокою молекулярною масою схильні до кристалізації.

Інші типи епоксидних смол відрізняються функціональністю та хімічною будовою, що відображається у специфічних властивостях матеріалів на їх основі [7, 8]. Так, епоксиноволачні смоли отримують конденсацією епіхлоргідрину з новолачними фенолоформальдегідними смолами. Множинні епоксидні групи в епоксиноволачних смолах сприяють високій густоті зшивання, що позначається на підвищеній крихкості, високій хімічній стійкості, теплостійкості, стабільності діелектричних властивостей при нагріванні затверднених полімерів [9, 10].

Поліепоксидні смоли, які містять в ланцюзі понад дві епоксидні групи, можна отримати також шляхом взаємодії епіхлоргідрину з три- [11, 12] і тетрафункціональними сполуками [13], або ж прямим епоксидуванням

ненасичених сполук, що містять у ланцюзі два $C=C$ зв'язки. Три- і тетрафункціональні епоксидні смоли за нормальних умов є твердими речовинами. Полімери на їх основі мають високу густоту зшивання, що зумовлює підвищену крихкість порівняно із затвердненими діановими смолами. Таким полімерам притаманна висока теплостійкість, хімічна та УФ-стійкість та низьке водопоглинання.

Конденсацією епіхлоргідрину з багатоатомними спиртами отримують аліфатичні епоксидні смоли. Завдяки низькій в'язкості та добрій сумісності майже з усіма епоксидними смолами аліфатичні епоксидні смоли застосовують як активний розчинник епоксидних смол [14]. Але полімери на основі аліфатичних епоксидних смол мають знижені водостійкість, хімічну стійкість, тепломеханічні властивості. Такі смоли можуть виступати і в ролі флексибілізаторів, оскільки підвищують еластичність затверднених епоксидних композицій [15].

На основі циклоаліфатичних епоксидних смол отримують полімери з високою УФ-стійкістю, дуго- і трекінгостійкістю. Компактна укладка молекул цих смол сприяє утворенню просторово зшитих структур з великим числом поперечних зв'язків під час затверднення. Це відображається в підвищеній деформаційній теплостійкості, високих механічних та діелектричних властивостях, добрій атмосферостійкості та термостійкості полімерів [16–18].

Полімерні матеріали на основі епоксидних смол отримують внаслідок хімічної взаємодії різних типів реакційноздатних речовин (затвердників) з епоксидними чи з гідроксильними групами олігомеру чи завдяки каталітичній полімеризації епоксидних груп [19, 20]. Завдяки відповідному підбору затвердника можна отримати епоксидні композиційні матеріали з широким спектром різноманітних властивостей.

Затверднення епоксидних смол може відбуватися за участі аліфатичних, аліциклічних чи ароматичних амінів. Хімічна структура аліфатичних амінів зумовлює високу густоту зшивання затвердненої епоксидної смоли, а, відповідно, невисоку еластичність полімеру. Полімери, отримані з використанням аліфатичних амінів вирізняються високою адгезійною та механічною міцністю,

стійкістю до розчинів солей та лугів. Однак кислотостійкість та стійкість до багатьох органічних розчинників не дуже висока [21, 22]. Недоліком аліфатичних амінів є токсичність та леткість.

Аліциклічні аміни порівняно з аліфатичними використовуються значно рідше [23–25]. Ці сполуки менш активні та менш токсичні аніж аліфатичні аміни. Отримані полімери мають високі механічні властивості.

Ароматичні ди- та поліаміни мають ще нижчу реакційну здатність в зв'язку з малою рухливістю фенільних ланок. Полімери, отримані з їх участю, мають вищу теплостійкість та хімічну стійкість, аніж полімери затверднені аліфатичними амінами [26–28].

Для усунення недоліків, притаманних амінам, проводять їх модифікацію [29]. Одним із найпростіших шляхів модифікації є метод N-оксиалкілювання ди- і поліамінів. При оксиалкілюванні підвищується в'язкість затвердників при одночасному зменшенні леткості та токсичності. Епоксиполімери отримані із застосуванням оксиалкілюваних поліамінів мають високі фізико-механічні характеристики, втім їх водо- і теплостійкість погіршуються.

Шляхом N-оксиалкілювання отримують доволі поширені затвердники епоксидних смол – аміноаддукти. Проте їх застосування призводить до отримання полімерів з гіршими механічними і захисними властивостями порівняно з полімерами на основі епоксидних смол, затверднених немодифікованими амінами.

Внаслідок конденсації аліфатичних амінів з димерами жирних кислот отримують олігоамідоаміни чи поліамідоаміни [30, 31]. Такі затвердники нелеткі і малотоксичні. Епоксіамідоамінні полімери порівняно з епоксіамінними більш еластичні та стійкіші до ударних навантажень, проте поступаються їм за статичною міцністю та теплостійкістю. Нижчою є стійкість до дії кислот і органічних розчинників, тоді як водостійкість – значно вища.

Поліаміноімідазоліни [32, 33], які отримують аналогічно до амідоамінів, надають епоксиполімерам високу теплостійкість та хімічну стійкість. Окрім того імідазоліни підвищують ступінь наповнення композицій.

Не зважаючи на широкий асортимент нітрогенумісних сполук, які можуть бути використані для затверднення епоксидних смол, на даний час основним промисловим затвердником є *perar*. Це, насамперед, обумовлено невисокою його вартістю та доступністю.

Для затверднення епоксидних смол широко застосовуються ангідриди карбонових кислот, серед яких найбільш відомі ароматичні ангідриди [34–36], заміщені ароматичні ангідриди [37], поліангідриди дикарбонових кислот, ациклічні ангідриди та їх похідні [38, 39], ендикові ангідриди тощо. В основі процесу затверднення лежать реакції розкриття ангідридного циклу і взаємодія епоксидної групи епоксидної смоли з утвореною карбоксильною групою. Епоксиполімери отримані з використанням ангідридів мають вищу теплостійкість, міцність та діелектричні властивості, аніж епоксіамінні полімери, особливо за підвищених температур.

Каталітичне затверднення епоксидних смол відбувається за участі лужних та кислотних каталізаторів. До лужних каталізаторів затверднення відносять основи Льюїса (третинні аміни), основи Маніха та їх солі, імідазоли [40, 41]. Дія основ Льюїса базується на ініціюванні аніонної полімеризації. Вони сприяють збільшенню адгезії і зниженню внутрішніх напружень в полімерах. Імідазоли забезпечують полімерам доволі високу теплостійкість та адгезію до металів.

Кислотні каталізатори, а, зокрема, кислоти Льюїса, швидко реагують з епоксидними смолами викликаючи катіонну полімеризацію. Найчастіше як каталізатори катіонної полімеризації епоксидних смол застосовують сполуки бору, стануму, алюмінію тощо [42].

Внаслідок взаємодії епоксидних смол з різноманітними затвердниками отримують універсальні синтетичні продукти. Матеріали на їх основі характеризуються унікальним поєднанням механічних, фізичних, хімічних та діелектричних властивостей. Суттєвими перевагами застосування епоксидних полімерних композицій є висока адгезія до металевої основи, технологічність під час формування у вигляді покриттів на поверхнях складного профілю, високі конструкційні характеристики матеріалів на їх основі.

1.2. Особливості поведінки епоксидних полімерних матеріалів в умовах термічної, термоокисної деструкції

Значними недоліками епоксиолімерних композиційних матеріалів, що дедалі частіше стримують їх впровадження в нові сфери життєдіяльності, є порівняно невисока тепло- і термостійкість та, найголовніше, підвищена пожежна небезпека. Пожежна небезпека полімерних матеріалів спричинена високою їх схильністю до займання, тобто горючістю, здатністю підтримувати та поширювати горіння; інтенсивним димоутворенням під час горіння; виділенням токсичних продуктів піролізу та горіння; погіршенням фізико-механічних властивостей виробів під дією полум'я [43].

Процес горіння полімерних матеріалів є багатостадійним та включає низку складних фізико-хімічних процесів. На першій стадії акумулюється теплова енергія від джерела запалювання [44, 45]. Внаслідок цього полімери розкладаються, що супроводжується виділенням летких низькомолекулярних продуктів і утворенням в деяких випадках карбонізованого залишку. Надалі відбувається займання та горіння газоподібних продуктів піролізу [46].

Отже, процесам виникнення і поширення полум'я передують фізичні та хімічні перетворення в конденсованій фазі, важливими стадіями яких є термічна та термоокисна деструкція. Саме ці процеси і визначають загальну кількість та склад горючих продуктів, які в подальшому безпосередньо будуть брати участь в процесі горіння, схильність їх до займання, інтенсивність димоутворення та утворення карбонізованого залишку, склад продуктів горіння та їх токсичність.

Термічна стійкість епоксиолімерів залежить від структури мономеру, будови затвердника та густоти зшивання. Епоксидні смоли затверднені амінами розкладаються легше порівняно зі смолами затвердненими ангітридами [47, 48]. Термічна стабільність аналогічних епоксидних смол зростає зі збільшенням густоти зшивання [49], але надлишок затвердника негативно позначається на термостійкості [50]. Проте навіть за умови нижчої густоти зшивання термічна стійкість ароматичних епоксидних смол є вищою аніж аліфатичних [51].

Загалом термічний розклад затверднених епоксидних смол розпочинається за температур 300–400°C [52]. Основними реакціями, які протікають в конденсованій фазі, є розрив кінцевих або випадкових ланцюгів, в результаті чого утворюються вільні радикали. Одночасно можуть відбуватися реакції обриву ланцюга, в яких беруть участь різні функціональні групи чи атоми, що не є частиною основного ланцюга полімеру. Врешті останньою домінуючою реакцією є зшивання радикалів, які утворюються під час обриву ланцюга, з виділенням нових термічно стабільних полімерів і карбонізованого залишку.

Отже, на першій стадії термічного розкладу епоксидних смол протікають конкуруючі реакції дегідратації чи дегідрогенізації вторинної гідроксильної групи, що утворилася під час затверднення (схема 1.1) [53, 54].

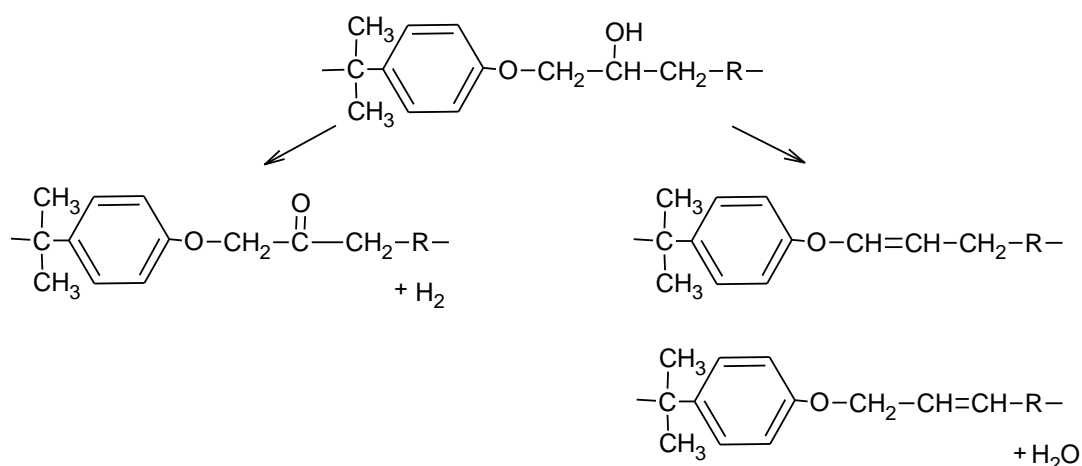


Схема 1.1 – Стадії термічного розкладання епоксидних смол

Утворений зв'язок С–О є менш стійким аніж у вихідній сполуці, тому відбувається його розрив. У випадку епоксидних полімерів, отриманих при використанні як затвердників амінів, зв'язок С–N слабший, ніж зв'язок С–О. Це, власне, і зумовлює нижчу термічну стійкість епоксіамінних полімерів порівняно з полімерами, отриманими за участі ангідридів. Очевидно, що в результаті такої реакції міг би вивільнитися затвердник, проте аміни виділяються лише як частинки окремих фрагментів ланцюга, або залишаються в смолянистих твердих залишках і обвуглюються (схема 1.2) [55].

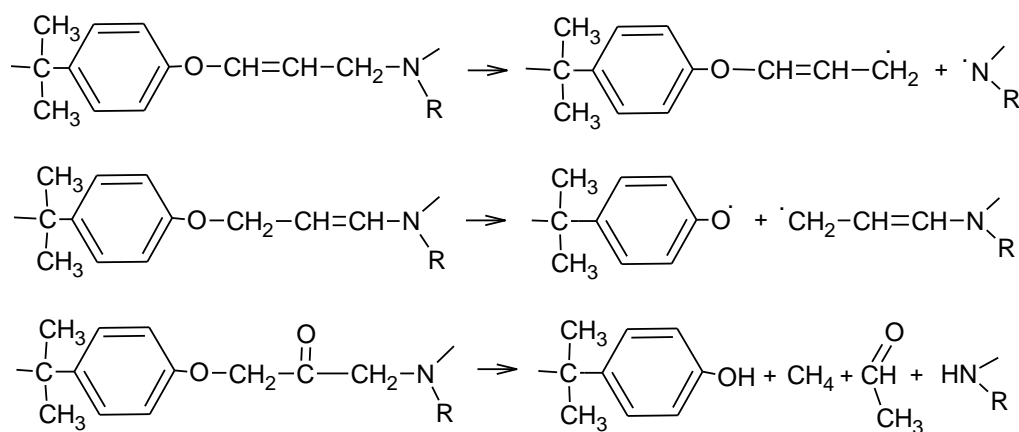


Схема 1.2 – Термодеструкція епоксидних смол затверднених амінами

Натомість при термічному розкладі епоксидних смол затверднених фталевим ангідридом після дегідратації відбувається повна регенерація затвердника (схема 1.3) [53]. Надалі протікає розклад аліфатичного ланцюга з виділенням летких сполук, алілового спирту, ацетону та різних вуглеводнів [55].

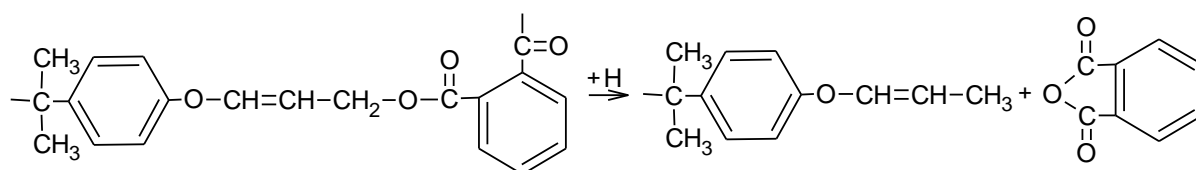


Схема 1.3 – Термодеструкція епоксидних смол затверднених фталевим ангідридом

Найслабшою ланкою в епоксіамінному полімері є зв'язок $C_{\beta}-C_{\alpha}N$, а ймовірність розриву зв'язків спадає в ряді $C_{\beta}-C_{\alpha}N > CO > CN > C_{\beta}-C_{\alpha}O$ [56, 57]. Внаслідок ініційованого руйнування зв'язків $C_{\beta}-C_{\alpha}N$, $C-O$, $C-N$, $C_{\beta}-C_{\alpha}O$ виділяються аліфатичні альдегіди (схема 1.4) та кетони (схема 1.5).

При неповному затвердненні чи надлишку амінного затвердника, і як наслідок, формування дефектної полімерної структури найбільш енергетично виправданим є розрив зв'язку $C_{\beta}-C_{\alpha}N$ внаслідок атаки первинними радикалами зв'язку $C-N$. При нестачі або повному вичерпанню амінних груп в процесі затверднення найвірогідніше відбувається розрив зв'язків $C_{\beta}-C_{\alpha}O$ та $C-N$, що є наслідком атаки CH_2 -групи в α -положенні до атома нітрогену.

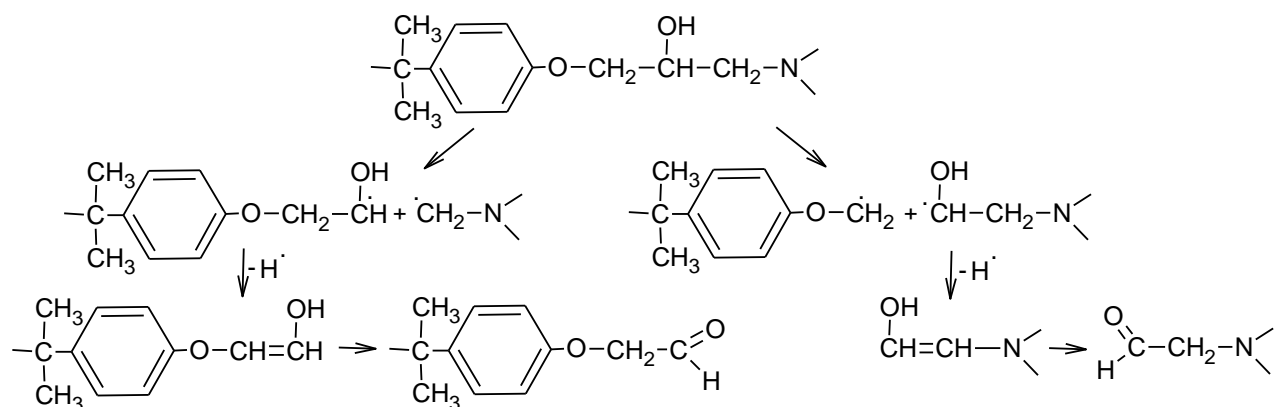


Схема 1.4 – Термодеструкція епоксіамінного полімеру з виділенням аліфатичних альдегідів

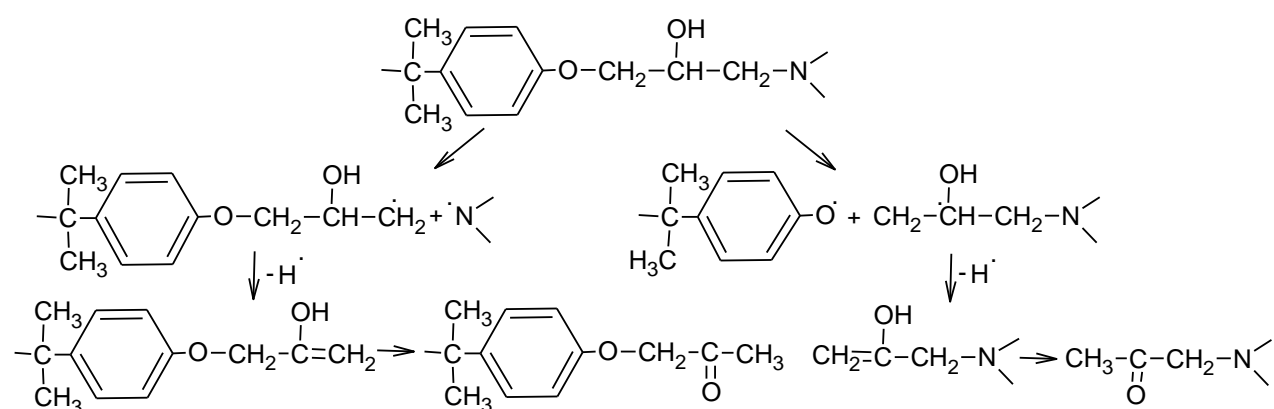


Схема 1.5 – Термодеструкція епоксіамінного полімеру з виділенням аліфатичних кетонів

Внаслідок перебігу процесу дегідратації оксипропіленової ланки епоксидного фрагмента полімерної матриці (схема 1.1) або в результаті руйнування $C_{al}-C_{al}$ і $C_{al}-C_{ar}$ зв'язків в діановому угрупованні (схема 1.6) утворюються олефінові структури, причому дегідратація протікає за радикально-ланцюговим механізмом.

Внаслідок розриву зв'язків утворюються радикали, які в подальшому вступають в реакцію внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного заміщення гідрогену в бензольному ядрі з подальшим диспропорціонуванням (схема 1.7). А при руйнуванні зв'язку $C_{ar}-O$ за схемою 1.5 утворюється стійкий радикал $ArO\cdot$, який може трансформуватися з утворенням ненасичених циклічних кетонів (схема 1.8).

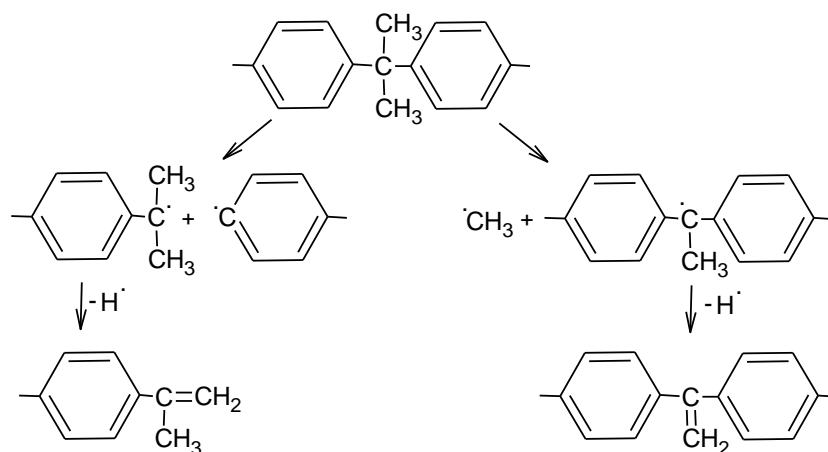


Схема 1.6 – Стадії термодеструкції з руйнування $C_{al}-C_{al}$ і $C_{al}-C_{ar}$ зв'язків в діановому угрупованні

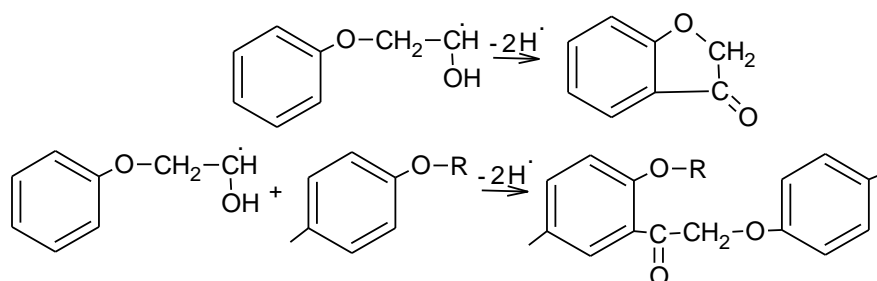


Схема 1.7 – Радикально-ланцюговий механізм дегідратації

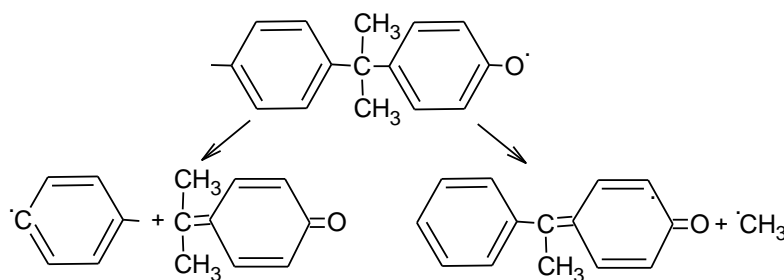


Схема 1.8 – Трансформування радикалу $ArO\cdot$ з утворенням ненасичених циклічних кетонів

Порівняльна оцінка процесу термічної деструкції епоксидних полімерів отриманих з використанням різних затвердників показала [47], що на продукти розкладу суттєво впливає температура. Зі зростанням температури збільшується вихід низькокиплячих летких продуктів. З висококиплячих виявлені фенол, крезолі, етилфенол, ізопропіл- та ізопропенілфенол, бісфенол А та ін.

Важливе практичне значення мають результати дослідження термоокисної деструкції епоксиполімерів, яка може протікати внаслідок атаки киснем метиленової групи [53], окиснення третинного карбону в аліфатичній частині ланцюга, який, зазвичай, з'єднаний ефірним зв'язком при затвердненні смол ангідридами [58], та атаки нітрогену киснем у смолах затверднених амінами [59]. В результаті цих реакцій утворюються сполуки з карбонільними групами, які в подальшому розкладаються, що призводить до розщеплення ланцюга.

Термоокисна деструкція епоксиполімерів протікає за ланцюговим механізмом з утворенням гідропероксидів [60, 61]. Проміжними продуктами, відповідальними за вироджене розгалуження при окисненні епоксидних полімерів, є алкільні і пероксидні радикали. На процес виділення гідропероксидів, насамперед, впливає будова полімерної сітки. Саме концентрація гідропероксидів та їх будова визначають ініціюючу дію та швидкість термоокисної деструкції.

При термоокисній деструкції епоксидних полімерів відбувається часткове руйнування полімерної сітки, що супроводжується зменшенням густоти зшивання з утворенням низькомолекулярної фракції [62]. Внаслідок появи в структурі аліфатичних фрагментів, які не розпалися, додаткових полярних груп підвищується їхня жорсткість. Завдяки реакції радикального заміщення в ароматичному ядрі, альдольної конденсації, в полімері виникають нові зв'язки.

Передбачено [62], що швидкість процесу термоокисної деструкції епоксиполімерів залежить від хімічної структури полімерної сітки і визначається будовою продуктів окиснення. На термоокисну стійкість композицій на основі епоксидних смол впливає також і фізична структура зв'язуючого [63, 64]. Від будови полімерної сітки залежить характер стеричних обмежень молекулярної рухливості фрагментів сітчастої структури з функціональними групами різного типу. А молекулярна рухливість, впливаючи на кінетику реакції, є одним із основних факторів, що визначає термоокисну стабільність сітчастого полімеру.

Зародження та виникнення горіння полімерних матеріалів в тривіальних умовах експлуатації відбувається найчастіше в результаті газофазного займання горючих продуктів термічної та термоокисної деструкції полімеру.

1.3. Загальні закономірності зниження горючості епоксиполімерів

Основні методи зниження горючості полімерних матеріалів базуються на впливі хвилі горіння на процеси в конденсованій і газовій фазах, впливі на тепло- і масообмін між ними. Наприклад, охолодження матеріалу, яке відбувається внаслідок ендотермічного розкладу чи випаровування інгредієнтів знижує ймовірність піролізу полімеру. За умови виділення в результаті цих перетворень негорючих газів відбувається не лише охолодження полум'я, а й зниження концентрації кисню в реакційній зоні полум'я [65]. Важливим також є зниження потоку тепла від полум'я до полімеру завдяки створенню захисних шарів, зменшення швидкості газифікації полімеру, зміна співвідношення горючих і негорючих продуктів розкладу матеріалу на користь негорючих [66].

Тому при створенні полімерних матеріалів зі зниженою горючістю на даний час можна виділити такі основні напрямки: керований синтез важкогорючих полімерів, хімічна модифікація полімерів, нанесення вогнезахисних покриттів, введення наповнювачів, застосування антипіренів.

На думку авторів роботи [67], найбільш дієвим і перспективним методом зниження горючості полімерних матеріалів є синтез важкогорючих полімерів. Цей метод може бути зреалізованим за умови отримання полімеру з мінімальним вмістом органічної складової, яка є джерелом горючих газів. Важкогорючі епоксиполімери можна отримати шляхом синтезу високомолекулярних сполук з ароматичною і гетероциклічною структурою [68–70]. Їх розклад супроводжується високим виходом карбонізованого залишку. Ще одним напрямком є синтез полімерів, які повністю розкладаються з виділенням лише негорючих газів. Втім такі полімери значно дорожчі за традиційні, тому обсяги їх виробництва невисокі.

Модифікація полімерів з метою зниження їх горючості полягає в керованій зміні будови макромолекул під впливом хімічних чи фізичних агентів. Полімери можна модифікувати як на стадії синтезу та переробки у виробі, так і у вигляді готового продукту. Для отримання очікуваного результату в аспекті зниження горючості епоксиполімерів модифікацію необхідно проводити шляхом

формування більш міцних атомних зв'язків, зокрема, утворення ароматичних фрагментів зі спряженими подвійними чи потрійними зв'язками, або різних гетероциклів [71, 72].

Для підвищення вогнестійкості елементів та конструкцій із металів, пластмас, деревини в різних спорудах промислового і цивільного будівництва, в транспортних засобах дедалі частіше застосовують вогнезахисні покриття. Серед вогнезахисних покриттів можна виділити покриття, які мають знижену горючість порівняно з матеріалом, який захищається. Застосовують також покриття з теплоізолюючими та тебловідбиваючими властивостями. Найперспективнішими є вогнезахисні покриття, що спучуються. Механізм їх дії полягає в захисті об'єкту від теплового потоку внаслідок утворення при горінні карбонізованого піноподібного шару [73, 74].

Застосування наповнювачів [75–77] з метою зниження горючості полімерів суттєво не впливає на кількість і склад продуктів піролізу полімерів в газовій фазі та величину карбонізованого залишку в умовах горіння. Завдяки введенню наповнювачів знижується вміст горючої складової матеріалу, змінюються його теплофізичні характеристики та умови тепло- і масообміну при горінні. Оскільки наповнювачі покращують фізико-механічні властивості полімерних матеріалів, знижують витрату цінної, а іноді й дефіцитної сировини, то даний спосіб зниження горючості полімерів є економічно вигідним.

Останнім часом значну увагу приділяють інтумесцентним добавкам [76], які спроможні припинити горіння полімеру на початкових етапах займання. Механізм їх дії полягає в тому, що під дією високих температур утворюється пористий пінококс, який має низьку теплопровідність, а його об'єм значно перевищує початковий. Спінений пористий коксовий шар захищає горючий полімер від впливу теплового випромінювання і відкритого полум'я.

Втім, найпоширенішим та найефективнішим способом зниження горючості полімерних матеріалів є застосування антипіренів [55]. Антипірени можуть діяти в газовій фазі шляхом інгібування екзотермічної реакції окиснення завдяки дезактивації вільних радикалів, що призводить до зменшення зворотного потоку

енергії на поверхню полімеру, а також можуть сприяти утворенню теплового бар'єру на поверхні конденсованої фази, що перешкоджатиме виділенню газоподібних горючих продуктів. Введення антипіренів призводить до збільшення виходу вуглецю, а відповідно до зменшення кількості горючих газів.

Надзвичайно популярними на сьогодні є хімічно активні антипірени, тоді як інертні антипірени застосовуються дедалі рідше. Це, беззаперечно, пов'язано з низкою недоліків, притаманних антипіренам адитивного типу. Такі антипірени спроможні лише механічно суміщатися з полімером, що негативно відображається на фізико-механічних та фізико-хімічних властивостях полімерних матеріалів. Вони схильні до міграції на поверхню полімеру, можуть екстрагуватися з матеріалу водою, миючими засобами, жирами, тощо.

Натомість реакційноздатні антипірени, завдяки наявності в молекулярній структурі функційних груп, здатні вступати в реакції з мономерами при синтезі полімерів або ж з макромолекулами самих полімерів. Тому такі антипірени можна використовувати не лише як мономери при синтезі полімерів, а також як модифікатори полімерів чи зшиваючі агенти.

1.3.1. Галогенвмісні антипірени

Однією з найбільших груп сповільнювачів горіння полімерних матеріалів на основі епоксидних смол є галогенвмісні антипірени. Механізм дії галогенвмісних антипіренів полягає в інгібуванні газофазних ланцюгових реакцій горіння галогеноводнями, які утворюються при розкладі антипіренів [55]. Але сповільнення горіння при використанні галогенвмісних антипіренів зумовлене не лише хімічним інгібуванням, а й впливом на різноманітні фізичні процеси: дифузю окисника до поверхні полімеру, розбавлення горючих газів в зоні реакції.

Для зниження горючості епоксиолімерів найчастіше застосовують хлор- та бромвмісні антипірени, причому бромвмісні є значно ефективнішими. Це, насамперед, зумовлено тим, що продукти їх термічного розкладу менш леткі. Окрім того бромвмісні антипірени забезпечують оптимальну концентрацію брому

в газовій фазі, розкладаючись у вузькому температурному інтервалі, тоді як вміст хлору в газовій фазі порівняно низький. Оскільки сполуки фтору малоефективні, а сполуки йоду мають низьку термостабільність при переробці, вони практично не використовуються як антипірени.

Найчастіше в епоксидних смолах використовується тетрабромдифенілолпропан (тетрабромбісфенол А) [77]. Для досягнення рейтингу V-0 в композиції вводять від 20 до 37 мас. % цього антипірену. Перевагами композицій, що містять тетрабромдифенілолпропан, є низьке водопоглинання та збереження міцнісних характеристик на належному рівні.

Менш ефективним за тетрабромбісфенол А є декабромдифенілоксид. Так, при вмісті 3 мас.ч. тетрабромдифенілолпропану в епоксидній композиції кисневий індекс (КІ) становить 30%, тоді як КІ композиції з таким же вмістом тетрабромбісфенолу А дорівнює 26%. Це пов'язано [78] з різними механізмами взаємодії антипіренів з епоксидною смолою та з різною температурою деструкції отриманих полімерів.

Ароматичні бромвісні антипірени знижують горючість та схильність до займання епоксидних композиційних матеріалів (табл. 1.1) [79]. Це відображається в підвищенні КІ та зниженні швидкості поширення полум'я по горизонтальній поверхні при концентрації кисню в потоці окисника 45%.

Однак горючість композицій практично не залежить від хімічної будови ароматичних бромвісних антипіренів адитивного типу. Варто відмітити, що реакційноздатні бромвісні антипірени за ефективністю поступаються адитивним антипіренам. Ключову роль в ефективності антипіренів цього типу відіграє вміст броду в молекулі антипірену. А найоптимальнішим є вміст адитивного бромвісного антипірену в епоксидній композиції 8–10 мас. %.

Метагалогеновані феноли мають вищу хімічну та термічну стійкість порівняно з орто- чи парагалогенованими аналогами. Зважаючи на це, авторами роботи [80] було отримано епоксидні композиції, до складу яких входить 2,2',6,6'-тетрабром-3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-біфенолу. Згідно UL 94 їх рейтинг вогнестійкості V-0.

Таблиця 1.1 – Результати впливу галогенвмісних антипіренів (5,7 мас. %) на параметри пожежної небезпеки епоксидних композиційних матеріалів [81]

Антипірен	t_z , °C	КІ, %	$C_{зр}$, %	$D_{тр}$, м ² /кг, в режимі		v_2 при C(O ₂) = 45%, мм/с
				піролізу	горіння	
Без антипірену	300	21,6	34,0	410	570	0,41
Гексахлорбензен	290	27,2	37,4	470	580	0,35
Гексабромбензен	280	28,8	36,1	440	1000	0,31
Декабромдифенілоксид	270	28,2	36,8	460	900	0,25
Тетрабромпараксилен	270	27,9	37,9	490	890	0,33
2,4,6-Триброманілін	300	28,4	36,0	480	820	0,33
N(2,4,6-трибромфеніл)- малеїнімід	290	28,5	36,1	430	830	0,48
Пентабромфенол	280	28,4	38,4	460	360	0,24
3,5,3',5'-Тетрабром-4,4'- діамідифенілсульфон	295	28,1	36,1	470	810	0,35
2,4,6-Трибромфенол	290	28,7	39,4	550	820	0,23
Тетрабромдифенілолпропан	290	27,2	39,6	–	–	0,45
Тетрабромфталевий ангідрид	260	28,1	38,9	490	900	0,36

Шляхом подовження ланцюга 4,5,6,7-тетрабромфталеїном синтезовані фталідвмісні епоксидні смоли [83]. Використання запропонованого антипірена супроводжується підвищенням виходу карбонізованого залишку епоксидної композиції до 22%, а КІ – до 34%. Для композиції, що містить тетрабромдифенілолпропан ці параметри відповідно становлять 13,6% та 31%.

Хлорвмісні антипірени зазвичай застосовуються в присутності оксидів деяких металів, особливо стибію, цинк борату, бури тощо, які проявляють синергічний ефект. Найчастіше для зниження горючості епоксиолімерів застосовують хлорвмісні органічні сполуки.

Серед хлорвмісних органічних антипіренів найефективнішими є алифатичні сполуки типу хлорпарафінів. Сумісне використання хлорованого парафіну та бури у співвідношенні 50:50 мас. % в епоксидних композиціях суттєво знижує їх схильність до займання й горіння та виявилось значно ефективнішим, ніж введення кожного антипірену окремо [84]. КІ композицій зростає при збільшенні вмісту добавок і досягав максимального значення 24,67% при введенні 8 мас. % суміші антипіренів. При цьому швидкість поширення та висота полум'я помітно знижувалися.

Доволі високу антипіренову дію в епоксидних композиціях проявляє біс(гексахлорциклопентадієно)циклооктан у поєднанні зі стибій оксидом [79]. Альтернативні синергісти, ферум оксид, цинк борат, які частково або повністю замінюють стибій оксид, сприяють суттєвому зниженню димоутворення епоксидних композицій.

Не зважаючи на високу ефективність, більшість галогенвмісних антипіренів є токсичними та канцерогенними. В умовах пожежі вони можуть призвести до збільшення виходу токсичних продуктів піролізу й горіння полімерних матеріалів та збільшення інтенсивності димоутворення. Глобальною проблемою використання галогенвмісних антипіренів є стійкість до навколишнього середовища та схильність до біоаккумуляції [55].

1.3.2. Фосфорвмісні антипірени

Група фосфорвмісних антипіренів епоксиполімерних композицій представлена надзвичайно широким спектром сполук. Згідно з літературними даними антипіренова дія фосфорвмісних сполук проявляється як в газовій, так і в конденсованій фазі. Однак механізм дії антипіренів цього класу остаточно не з'ясований. Найчастіше дію фосфору як антипірену пов'язують з інгібуванням газофазних полум'яних реакцій, впливом на гетерогенне окиснення карбонізованого продукту піролізу полімеру, впливом фосфорвмісних сполук на кількість карбонізованого залишку при термічному розкладі полімерів в сторону

зменшення виходу горючих продуктів піролізу, утворенням на межі горіння склоподібного розплавленого шару поліметафосфornoї кислоти, яка слугує бар'єром для перенесення тепла та дифузії горючих газоподібних продуктів [85].

Згідно з газозфазним механізмом інгібування полум'я відбувається дисоціація фосфоровмісних сполук з утворенням частинок P_2 , $PO\cdot$, $P\cdot$, які взаємодіють з активними радикалами $\cdot OH$ та $H\cdot$. Варто зазначити, що інгібування газозфазних реакцій може відбутися лише за умови, що сполуки фосфору спроможні перейти в газоподібний стан за температури, до якої нагріта поверхня полімеру, тобто є доволі леткими.

Висока схильність сполук фосфору впливати на гетерогенні реакції окиснення на поверхні полімеру обумовлена здатністю їх до різноманітних перетворень в конденсованій фазі. Передбачено, що при термічному розкладі фосфоровмісних антипіренів утворюються фосфорні кислоти, які при високих температурах легко конденсуються в поліфосфорні. Очевидно вони виступають в ролі каталізаторів реакцій дегідратації та дегідрополікондесації полімеру, сприяючи його карбонізації, та утворюють на поверхні полімеру захисну плівку.

Важливим аспектом дії фосфоровмісних антипіренів на горіння полімерів є інтенсифікація утворення твердого карбонізованого залишку, який є своєрідним бар'єром, що запобігає потраплянню горючих газів в зону горіння. Разом з тим сполуки фосфору спроможні сповільнювати чи навіть придушувати тління карбонізованого шару полімеру.

З широкого спектру фосфоровмісних неорганічних сполук з метою зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол найчастіше застосовуються червоний фосфор та амоній фосфати. Червоний фосфор нетоксичний, термічно стабільний до температури $460^\circ C$ та, на відміну від білого фосфору, не спроможний самозайматися. Під дією полум'я червоний фосфор перетворюється у фосфор оксид (P_2O_5), який активно діє в газовій фазі. Оскільки червоний фосфор активно реагує з вологою з утворенням токсичних фосфінів, то важливою умовою при його використанні є забезпечення відповідної стабілізації чи інкапсуляції.

Зокрема введення 4 мас % червоного фосфору, інкапсульованого у фенольній смолі та покритого алюміній гідроксидом, сприяє значному зниженню горючості клейової композиції на основі епоксидних смол. За результатами тестування ламінованих друкованих плат з використанням цього клею згідно UL 94 композиція має рейтинг V-0 [86]. Запатентована [87] вологостійка епоксидна композиція для інкапсульовання напівпровідників з рейтингом V-0 згідно з UL 94 в якості антипірена містить 0,5 мас. % червоного фосфору.

Поліфосфат амонію привертає увагу як ефективний антипірен полімерних матеріалів на основі епоксидних смол у зв'язку з високою термостабільністю. До суттєвих його переваг можна віднести і низьку димоутворювальну здатність отриманих епоксидних композицій. Встановлено, що присутність 15 мас. % поліфосфату амонію в епоксидній композиції на основі бісфенолу А, затвердненій *рера*, супроводжується зростанням КІ від 22 до 31%. Зазвичай поліфосфат амонію поєднують з різноманітними добавками, наприклад, з алюміній гідроксидом, що дає змогу підвищити деякі фізичні властивості епоксидних композицій при збереженні вогнестійкості на високому рівні. Додавання калієвої солі дифенілсульфондисульфокислоти сприяє підвищенню КІ до 38% [79].

В роботі [88] як затвердник епоксидних смол застосовано поліфосфат амонію модифікований розгалуженим поліетиленполіаміном. Це дало змогу отримати композиції, КІ яких зростає до 29,5%, загальне виділення тепла та диму зменшується на 76,1% та 70,5% відповідно, а рейтинг поширення полум'я згідно з UL 94 V-0.

Сумісне використання моноамонійфосфату з ко-інтеркальованими сполуками графіту [89, 90] знижує в 4,5–5 разів індекс потенційної небезпеки при горінні та тлінні полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. Такий ефект досягається завдяки підвищенню КІ з 19% до 31%, зниження в 1,5 рази показника токсичності продуктів горіння, в 1,2 рази теплоти згоряння та коефіцієнта димоутворення при горінні з 552 м²/кг до 469 м²/кг.

До найпоширеніших фосфорвмісних антипіренів органічної будови належать фосфінати, ефіри фосфатів, органічні солі фосфору, фосфорвмісні

поліоли, гетероциклічні сполуки фосфору тощо (табл. 1.2). Перевагами застосування антипіренів цього класу є низька токсичність, екологічність та значний вплив на зниження димоутворення.

З метою отримання епоксіамінної композиції з високими термо- та вогнестійкістю проведена хімічна модифікація епоксидної смоли затвердненої діамінодифенілсульфоном діалкіл (або арил) фосфатами (триметилфосфатом, триетилфосфатом, трибутилфосфатом, дифеніл та трифенілфосфатом) [91]. Показано, що найвищою вогнестійкістю характеризуються композиції, що містять хімічно зв'язані дифенілфосфатні групи. Причому їх вогнестійкість є вищою, ніж вогнестійкість епоксидних смол з додаванням адитивного антипірену трифенілфосфату. Епоксидні смоли хімічно модифіковані діалкіл (або арил) фосфатами демонструють кращу вогнестійкість порівняно зі смолами з триалкіл (або арил) фосфатними добавками.

Результати досліджень вогнестійкості подвійної термореактивної системи на основі епоксидної смоли, армованої скловолокном, та ненасиченого полієфіру наведені в роботі [92]. Як антипірени використовували тріфенілфосфіноксид, трифенілфосфат, ізопропілфенілдифенілфосфат, крезилдифенілфосфат, діетилетилфосфонат тощо. Встановлено, що додавання невеликої кількості нереакційноздатних фосфоровмісних сполук призводить до суттєвого зростання КІ. Причому підвищення вмісту таких добавок (від 5% до 15%) практично не впливає на вогнестійкість композиції. Наявність фосфору в композиції сприяє утворенню інтумесцентного карбонізованого залишку.

За допомогою методу термогравіметрії та визначення кисневого індексу встановлено вплив трифенілфосфату та гідратованого алюміній оксиду на вогнестійкість і термічну стабільність епоксидної смоли, затвердненої ангідридом кислоти [93]. Результати засвідчили, що трифенілфосфат та гідратований алюміній оксид практично не впливають на термостабільність смоли. Однак вони виступають в ролі антипіренів, підвищуючи вогнестійкість епоксидної смоли, і можуть діяти як в газовій так і в конденсованій фазах. При сумісному використанні цих добавок проявляється ефект синергізму.

Встановлено [94], що вогнестійкість епоксиполімерів значно підвищується при використанні комерційної добавки резорцин-біс(дифенілфосфату). Більше того поєднання фосфату з фенолфталеїном, який був використаний як подовжувач ланцюга, призвело до ще більшого покращення вогнестійкості. Однак система, в якій структура фенолфталеїну вбудована у фосфатну добавку, а не в полімерну сітку, дала гірші результати. На підставі термогравіметричного аналізу та ІЧ-спектроскопії передбачено, що фенолфталеїнова група бере участь у зшиванні полімеру, що призводить до збільшення виходу карбонізованого залишку.

Таблиця 1.2 – Вогнестійкість епоксидних полімерів, що містять фосфорвмісні антипірени

Антипірен	Вміст, мас. %	KI, %	Рейтинг UL 94	Література
Диметилфосфат	10	28	–	[91]
Діетилфосфат	10	28	–	[91]
Дибутилфосфат	10	28	–	[91]
Дифенілфосфат	10	32	–	[91]
Фосфатна кислота	10	30	–	[91]
Діетилетилфосфонат	5	24	–	[92]
	10	24	–	
	15	23,6	–	
Трифенілфосфат	5	23,8	–	[92, 93]
	10	24	–	
	10	31	–	[91]
	15	24	–	[92, 93]
	20	27,9	–	
	40	32,7	–	
	60	35,2	–	
	80	36,8	–	

Антипірен	Вміст, мас. %	KI, %	Рейтинг UL 94	Література
Трифенілфосфіноксид	5	23,8	–	[92]
	10	24,8	–	
	15	24,4	–	
Ізопропілфенілдифенілфосфат	5	22,4	–	[92]
	10	23,2	–	
	15	24	–	
Крезилдифенілфосфат	5	23,4	–	[92]
	10	23,8	–	
	15	23,6	–	
Резорцин-біс(дифенілфосфат)	10	27,9	V-0	[94]
	15	26,8	V-1	
Фенолфталеїн-біс(дифенілфосфат)	10	25,7	V-0	[94]
Алюміній метилфосфінат	15	32,2	V-0	[95–97]
	20	36,4	V-0	
Алюміній діетилфосфінат	15	29,8	V-0	[95–97]
	20	35,5	V-0	
Алюміній β -карбокситетилметилфосфінат	10	22,3	V-2	[98]
	15	24,2	V-1	
	20	26,6	V-1	
	25	28,3	V-0	

Застосування таких фосфорвмісних антипіренів як алюміній діетилфосфінат та алюмінійметилфосфінат суттєво знижують пожежонебезпечність полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. При вмісті антипірену 15 мас. % композиції мають рейтинг V-0 згідно з UL 94, а KI становить 32,2% для композиції, що містить алюмінійметилфосфінат, і 29,8% для композиції з

додаванням алюміній діетилфосфіату. Такі добавки сприяють не лише карбонізації полімеру, але й підвищенню модуля пружності. Однак при цьому знижується міцність на згин [95–97].

В роботі [98] досліджено новий фосфоровмісний антипірен алюміній β -карбокситетилметилфосфіат. Такий антипірен призводить до сповільнення процесу затверднення епоксидних смол, зменшення міцності на вигин та збільшення модуля пружності при згинанні матеріалів на основі епоксидних смол. Введення алюміній β -карбокситетилметилфосфіату в епоксидну смолу пригнічує її розкладання, сприяє підвищенню температури склування, формування твердого карбонізованого залишку та вогнестійкості. КІ епоксидної смоли, що містить 25% антипірену становить 28,3%, а індекс поширення полум'я згідно з UL 94 – V-0. Причому на поверхні матеріалів, які задовольняють вимоги рейтингу V-0 утворюється конденсований вуглець. На поверхнях інших матеріалів спостерігали формування пористого вуглецю.

Вогнестійкі епоксидні смоли, які дуже легко піддаються обробці завдяки високій стабільності при зберіганні, отримували шляхом модифікації фосфіновими або фосфоновими ангідридами [99]. Вміст фосфору в модифікованих епоксидних смолах коливається в межах від 1 до 8%. Затверднені смоли не поширюють полум'я та є самозгасаючими.

Метою винаходу [100] було створення доступних вогнезахисних покриттів на основі епоксидних смол, які б не виділяли екологічно шкідливих та токсичних продуктів, з винятковою вогнестійкістю та високою термостійкістю. Для досягнення мети в епоксидну смолу вводили аліфатичні пірофосфати, які синтезували шляхом взаємодії аліфатичних фосфатів чи хлороалкілосфатів з фосфор оксидом (P_4O_{10}). Такі ефіри характеризуються високим вмістом фосфору, а відтак і високою антипіреновою дією.

Вогнестійкі фосфоровмісні епоксидні смоли отримували внаслідок кополімеризації DGEBA з дикарбоновими кислотами, які містять аліфатичні чи ароматичні фосфін оксиди [101]. Результати оцінки вогнестійкості показали, що епоксидні полімери затверднені диціандіамідом з вмістом 29%

диметилфосфінілметилбурштинової кислоти мають КІ 29,4% і відповідають рейтингу V-0. При вмісті в епоксиполімері 43% дифенілфосфінілметилбурштинової кислоти КІ становить 27,5%, а рейтинг за UL 94 V-0.

Запатентовані [102] епоксидні композиції з додаванням як антипіренів 2,5-діоксо-1,2-оксафосфолану та дифосфінової кислоти, які містять від 0,5 до 9 мас. % фосфору. Композиції характеризуються доброю стабільністю при зберіганні, їх температура плавлення становить від 70 до 100°C, а температура склування перевищує 40°C. Випробування затверднених матеріалів на вогнестійкість показали, що КІ лежить в межах від 29,4% до 30,2%, а за UL 94 вони відповідають рейтингу V-0.

Значна кількість публікацій присвячена використанню 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен 10-оксиду (DOPO) та його похідних для зниження горючості епоксиполімерів. DOPO може безпосередньо взаємодіяти з епоксидною смолою або додаватися як реактивна добавка під час затверднення.

Так, для отримання негорючих епоксидних смол в основу епоксидного новолаку були включені фосфорвмісні гетероциклічні антипірени – DOPO, 2,8-диметил-феноксафосфін-10-оксид (DPPO) та їх похідні [103]. Після затверднення 4,4'-діамінодифенілметаном всі смоли, які містили DOPO, DPPO чи один із похідних антипіренів мали рейтинг V-0 згідно UL 94 при вмісті фосфору в рецептурі 0,6–0,8%.

КІ епоксидних смол з інкорпорованими антипіренами на основі DOPO досягав значення 39,2% при вмісті фосфору 1,7%, а на основі DPPO – 31,1% при такому ж вмісті фосфору. Модифікація еоксиноволаку дифенілфосфітом та дифенілфосфатом призвела до зниження КІ при низькому вмісті фосфору, При збільшенні вмісту фосфору КІ дещо зростав, однак не перевищив значення КІ для немодифікованої епоксидної смоли.

При взаємодії DOPO з *n*-бензохіноном отримано 2-(6-оксидо-6H-дибенз(с,е)(1,2)оксафосфорін-6-ил)-1,4-бензенедіол (ODOPB), який використано як реактивний антипірен в полімерних композиціях на основі *o*-крезолформальдегідної новолачної епоксидної смоли [104, 105] та DGEBA [106].

Завдяки стійкій структурі ODOPB і наявності замкненої у кільце Р-групи отримані фосфоровмісні епоксиполімери мають вищу вогнестійкість, температуру склування та термічну стабільність, аніж вогнестійкий епоксидний полімер, який містить бром. При вмісті фосфору в новолачній смолі 1,1% та 1,4% полімери мають рейтинг V-0 за UL 94. Варто зауважити, що горіння композицій не супроводжувалося виділенням диму та утворенням токсичних продуктів.

На основі DOPO та малеїнової чи ітаконової кислот синтезовано дві фосфоровмісні дикислоти DOPOMA та DOPOTA [107]. Результати дослідження їх впливу на вогнестійкість епоксидних смол показали, що температура деструкції смол знижується при збільшенні вмісту фосфору, в той час як вихід твердого карбонізованого залишку, навпаки, збільшується. За результатами тесту UL 94 обидві смоли при вмісті фосфору 0,80% мають рейтинг V-1, а рейтинг V-0 досягається при вмісті фосфору 1,7%.

Проаналізовано доцільність застосування (біс(4-гідроксифеніл)метил)дифенілфосфіноксиду (DPO-PHE) та 1-(біс(4-гідроксифеніл)метил)-9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксиду (DOPO-PHE) як антипіренів та супутніх затвердників 4,4'-діамінодифенілсульфону з метою отримання вогнестійких епоксидних смол [108]. Встановлено, що обидва антипірени в основному діють в газовій фазі та сприяють збільшенню виходу карбонізованого залишку, КІ та досягненню рейтингу V-0 згідно з UL 94. На підставі аналізу результатів експериментального визначення температури склування, термостабільності та водопоглинання модифікованих епоксидних смол доведено вищу ефективність DPO-PHE порівняно з DOPO-PHE.

Шляхом реакції між акролеїном та DOPO синтезовано фосфорвмісний антипірен ABD [109], який містить дві фенатренові групи, з'єднані відносно короткими містковими групами з гідроксильною групою. Порівняно з DOPO ABD виявився ефективнішим антипіреном, оскільки при його вмісті в епоксидній смолі 3% КІ становив 36,2%, рейтинг згідно з UL 94 V-0. Ефект зниження горючості епоксидних смол при введенні ABD пояснюють одночасною дією фенатренових груп в газовій фазі та гідроксильних груп в конденсованій фазі.

Розроблена вогнестійка епоксидна смола, яка містить 10-[2-(1,4-дигідроксинафтїл)]-9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид (HCA-NQ) [110]. Завдяки високим механічним та електричним властивостям, стійкості до дії водяної пари, ефекту самозгасання така смола може використовуватися в різних електроізоляційних матеріалах. При вмісті фосфору 1,5–2% матеріал відповідав рейтингу V-0 згідно з UL 94.

Роботи [111, 112] присвячені дослідженню полі(DOPO заміщеного фенілди-метанолпентаеритрит дифосфонату) (PFR), отриманого реакцією поліконденсації DOPO дизаміщеного бензендиметанолу з пентаеритритдифосфонатдихлоридом. Інкorporація PFR в епоксидну смолу супроводжувалася підвищенням виходу карбонізованого залишку та збільшенням його термічної стабільності, зростанням КІ від 21,5% для чистих епоксидних смол до 36,0% для фосформісних епоксидних смол. При вмісті PFR 15% композиція відповідала рейтингу V-0 за UL 94. Передбачено, що механізм дії PFR полягає в зменшенні виділення горючих газів, дезактивації радикалів H \cdot та \cdot OH завдяки вивільненню радикалу PO \cdot .

Тетра-DOPO похідне з різними ступенями окиснення фосфору та багатою ароматичною структурою використано як антипірен для отримання вогнестійких епоксидних смол без погіршення термомеханічних характеристик [113]. Присутність тетра-DOPO в епоксидній смолі незначно вплинула на вихід карбонізованого залишку. При додаванні 5% тетра-DOPO отриманий епоксидний матеріал мав КІ 30% та рейтинг V-0 за UL 94. На думку авторів роботи, висока антипіренова дія тетра-DOPO зумовлена утворенням радикалів PO \cdot , які спроможні інгібувати ланцюгові реакції в полум'ї, а також компактного карбонізованого шару з високим вмістом графітизованої структури на поверхні полімерного матеріалу.

Серед основних недоліків фосформісних антипіренів можна виокремити недостатній вплив на димоутворюючу здатність епоксиолімерів. Не зважаючи на широкий асортимент та значний досвід їх застосування, хімічні перетворення в умовах горіння, а також домінуючі стадії, які призводять до інгібування процесу горіння, достеменно не встановлені.

1.3.3. Нітрогенвмісні антипірени

В останні роки існує тенденція збільшення кількості досліджень, спрямованих на використання нітрогенвмісних речовин як антипіренів епоксидних смол. Вогнегасний ефект сполук азоту проявляється завдяки виділенню при термічному розкладі та горінні полімерного матеріалу азоту та аміаку, які розбавляють горючу суміш. Ймовірно, що введення в структуру полімеру нітрогенвмісних гетероциклів зі спряженими C=N зв'язками сприяє утворенню на поверхні полімеру термостабільного карбонізованого залишку.

Вагомою перевагою антипіренів цього класу є те, що вони екологічно чисті, мають низьку димоутворювальну здатність та не виділяють під час розкладу токсичні продукти, а, зокрема, галогеноводні чи діоксин [114]. Однак ефективність індивідуальних нітрогенвмісних сполук щодо зниження горючості епоксидних смол невисока, тому все частіше їх застосовують сумісно із фосформісними антипіренами. Кислоти фосфору, які утворюються внаслідок розриву зв'язків P–O–C під дією нуклеофільних нітрогенвмісних аміно- та амідних груп, підсилюють антипіренову дію фосфору в конденсованій фазі.

До найважливіших нітрогенвмісних органічних антипіренів належить меламін та його похідні (табл. 1.3). Зокрема, авторами роботи [115] з метою підвищення вогнестійкості та зниження димоутворюючої здатності епоксидних смол синтезовано фенілгіпосфонат меламіну (МАРВ). При додаванні 10 мас. % МАРВ в епоксидний композит було досягнуто рейтингу V-0 за UL 94, а КІ становив 33%.

Параметри, які характеризують процес горіння, а саме максимальна швидкість виділення тепла (PHRR), загальна інтенсивність виділення тепла (THR) та загальне димовиділення (TSP) такої композиції порівняно з немодифікованою знижується на 55,1%, 27,1% та 60% відповідно. Вивчення механізму дії синтезованого антипірену показало, що МАРВ покращує компактність шару твердого карбонізованого залишку та може гальмувати ланцюгові реакції в газовій фазі.

Як антипірен для епоксидних смол запропоновано використовувати мела́мінфені́лфосфат (MPhP) [116], отриманий внаслідок реакції між мела́міном та фені́лфосфатною кислотою. Помітна антипіренова дія MPhP проявлялася при вмісті його в епоксидній смолі понад 15 мас. %. Так, КІ епоксидного полімеру, до складу кого входить 20 мас. % MPhP, становить 27,5%, а рейтинг за UL 94 – V-0. Разом з тим спостерігається зниження PHRR, THR та загальної інтенсивності димовиділення (TSR). Полімер є водотривким, однак механічна міцність композитів поступово знижується при збільшенні вмісту MPhP.

Таблиця 1.3 – Параметри пожежної небезпеки епоксидних полімерів, що містять мела́мін та його похідні

Антипірен	Вміст, мас. %	КІ, %	Рейтинг UL 94	PHRR, кВт/м ²	THR, МДж/м ²	TSP, м ²	Літера-тура
МАРВ	5	33,0	*	–	–	–	[115]
	7,5	36,5	V-1	–	–	–	
	10	33,0	V-0	487,0	55,4	28,6	
MPhP	5	22,5	*	–	–	–	[116]
	10	23,5	*	–	–	–	
	15	24,5	V-1	1108,0	12,4	–	
	20	26,5	V-1	846,0	12,2	–	
	25	27,5	V-0	545,0	12,0	–	
MDOP	1,25	31,0	V-1	1426,4	75,4	–	[117]
	2,5	32,0	V-1	1209,5	74,2	–	
	5	35,6	V-0	915,3	67,1	–	
	10	38,0	V-0	660,7	60,2	–	
МАРРО	5	32,2	*	–	–	–	[118]
	10	33,3	V-1	–	–	–	
	15	34,0	V-1	–	–	–	
	18	33,0	V-0	443,0	46,0	27,4	

Антипірен	Вміст, мас. %	KI, %	РейтингU L 94	PHRR, кВт/м2	THR, МДж/м2	TSP, м2	Літера- тура
MHEDP	4	27,0	–	708,8	62,2	16,0	[119]
PMPC	10	26,0	*	390,0	33,0	8,1	[120]
	15	27,5	V-1	292,0	30,0	7,8	
	20	28,0	V-0	235,0	27,0	5,9	
	25	30,0	V-0	–	–	–	
CEMP	5	23,8	V-1	159,7	49,9	9,3	[121]
	10	26,4	V-1	152,5	44,6	6,8	
	15	30,6	V-0	133,0	35,1	5,0	
PDS	15	28,0	–	786,0	–	–	[122]
	20	30,0	V-0	421,0	–	–	
	25	33,0	V-0	587,0	–	–	
	30	36,0	V-0	592,0	–	–	
MC	5	24,4	*	–	–	–	[123,
	20	28,2	V-0	–	–	–	124]

* не має V рейтингу

Проаналізовано [117] результати використання як антипірену солі мелаїноорганофосфінової кислоти (MDOP), отриманої шляхом нейтралізації дибензо[с,е][1,2]оксафосфінової кислоти (DOPA) мелаїном. Найвище значення KI, яке становило 38%, було зафіксоване для затвердненої епоксидної смоли з вмістом MDOP 10 мас. %, а при вмісті MDOP понад 5 мас. % смола відповідала вимогам рейтингу V-0 згідно з UL 94. Важливо, що MDOP призводить до зниження таких параметрів як PHRR, THR, TSR.

Відомо [118] про використання мелаїн гідроксіетиліден дифосфонату (MHEDP) для зниження пожежної небезпеки епоксидних смол. Згідно отриманих даних при вмісті MHEDP 4 мас. % в епоксидній смолі PHRR зменшується на 26%, THR – на 14%, а TSP – на 20% порівняно з епоксидною смолою без антипірену.

Фосфорнітрогеновмісний антипірен під назвою меламінфенілфосфат (МАРРО) був синтезований реакцією нейтралізації між фенілфосфоною кислотою та меламіном [119]. Результати тесту за UL 94 показали, що епоксидна смола з вмістом МАРРО 18 мас. % має рейтинг V-0, а КІ становить 33%. Значення PHRR, THR та TSP для модифікованої композиції порівняно з немодифікованою знизилися на 59%, 39% та 62% відповідно.

Було виявлено, що в результаті розкладу МАРРО в основному виділялися такі леткі продукти як CO_2 , H_2O , NH_3 та інші нітрогеновмісні речовини, які зменшували концентрацію горючої речовини та окисника в горючій суміші. Крім того МАРРО сприяв процесу зшивання епоксидної смоли, що призводило до утворення компактного шару карбонізованого залишку з вмістом P–O–C, P=O та C=C груп. Отже, підвищення вогнестійкості епоксидних смол при введенні МАРРО можна пояснити як розбавленням в горючій фазі, так і бар'єрним ефектом в конденсованій фазі.

Доволі ефективним антипіреном та добавкою, яка знижує димоутворення, виявився полі(меламінетоксифосфінілдіізоціанат) (PMPC) [120]. Значення КІ епоксидного полімеру, що містить 20 мас. % PMPC на 28% і такий полімер задовольняв вимоги рейтингу V-0 за UL 94. За результатами калориметрії також виявлено, що при додаванні PMPC в епоксидну смолу знижуються такі параметри як інтенсивність тепловиділення (HRR), THR, швидкість димоутворення (SPR), TSP, а також виділення CO.

Новий тип інтумесцентного антипірену, хітозан етоксил меламін фосфат (СЕМР) отримано внаслідок хімічної взаємодії хітозану, фосфор(IV)оксиду та меламіну [121]. Введення 15 мас. % СЕМР в епоксидну смолу супроводжується зростанням КІ до 30,6% та підвищенням рейтингу згідно з UL 94 до V-0, зниженням PHRR, THR, TSP та виділення CO. При дослідженні смоли, яка містить антипірен, виявлено ефект самозгасання. Результати TGA показали, що вихід твердого карбонізованого залишку при 800°C для смоли з додаванням антипірену становить 22,2%, тоді як для композиції, яка не містить антипірену – лише 3,6%.

Для отримання вогнестійких композицій до епоксидної смоли додавали (1-оксо-4-гідроксиметил-2,6,7-тріокса-1-фосфабіцикло[2,2,2]октан) фосфат димеламінову сіль (PDS) [122]. При збільшенні вмісту антипірену зростає КІ композиції і при додаванні 30 мас. % PDS КІ становить 36%. З результатів TG видно, що PDS прискорює термічну деструкцію епоксидної смоли. Однак розкладання меламінової складової антипірену супроводжується виділенням негорючих газів, які підсилюють стійкість композиції до горіння. Продукти термічного розкладу фосфоровмісної складової антипірену діють як каталітичні вловлювачі радикалів. Висока ефективність PDS пояснюється ще й утворенням внаслідок взаємодії меламіну з фосфорною кислотою товстого й щільного ізоляційного шару карбонізованого залишку на поверхні полімеру.

Порівняльна оцінка впливу амоній поліфосфату та меламін ціанурату (МС) на горючість та механічні властивості епоксидних композиційних матеріалів наведена в роботах [123, 124]. Зокрема встановлено, що амоній поліфосфат має вищу антипіренові дію, ніж МС. Композиція, яка містить всього 5 мас. % амоній поліфосфату має КІ, що дорівнює 26%, та відповідає рейтингу V-0 за UL 94. Натомість для досягнення подібних результатів в композицію необхідно ввести 20 мас. % МС. При одночасному застосуванні обох антипіренів проявляється ефект синергізму. Максимальне значення міцності на згин має полімер, який містить 15 мас. % одного із антипіренів. За результатами динамічного механічного аналізу встановлено, що додавання антипіренів сприяє збільшенню модуля пружності та практично не впливає на температуру склування полімерів.

Методом *in situ* отримано вогнестійкий епоксидний клей [125] з додаванням антипірену меламінополіфосфату (МРР). Завдяки вбудовуванню антипірену в просторову сітку полімер є більш однорідним та стабільним, має вищу вогнестійкість та механічні характеристики порівняно з полімером отриманим за традиційною методикою. КІ становить 34,3%, а рейтинг за UL 94 – V-0. Введення МРР будь-яким способом сприяє зниженню HRR, PFR та THR.

Окрім меламіну в літературних джерелах наведений доволі широкий асортимент нітрогеновмісних сполук, які, зазвичай, в поєднанні з іншими

сполуками, а найчастіше із фосфоровмісними, використовують як антипірени епоксидних смол. Як приклад, в роботі [126] внаслідок здійснення двоступінчастої реакції приєднання 2-гідроксибензальдегіду, 2-амінопіразину та DOPO був синтезований похідний піразину, 6-((2-гідроксифеніл) (піразин-2-іламіно) метил)-добензо[с,е][1,2] оксафосфінін 6-оксид (DNBAP). Коли вміст DNBAP в епоксидній смолі становив 8 мас. %, вона відповідала вимогам рейтингу V-0 згідно з UL 94, а значення КІ становило 34%. DNBAP добре пригнічує виділення тепла та диму, про що свідчить зниження таких показників як HRR, THR, SPR і TSP на 26,3%, 21,3%, 37,0% і 60,9% відповідно порівняно з чистою епоксидною смолою. Згідно з результатами дослідження механізму антипіренової дії DNBAP проявляє активність як в газовій, так і в конденсованій фазах.

Принципово новий антипірен піперазин фосфафенантрен (DOPMPA) був успішно синтезований завдяки перебігу двостадійних реакцій між піперазином та DOPO [127]. Полімер, отриманий внаслідок додавання 13 мас. % DOPMPA в епоксидну смолу, згідно з UL 94 відповідає вимогам рейтингу V-0 та має високе значення КІ, що становить 34%. PHRR та TSP при введенні запропонованого антипірену суттєво знижуються. На основі отриманих результатів експериментальних досліджень було підтверджено, що DOPMPA активно інгібує процеси, які протікають в газовій фазі. Також антипірен сприяє вспучуванню зразка і утворенню ущільненого шару карбонізованого залишку.

Реакцією нуклеофільного заміщення між DOPO та ціанурхлоридом отримано фосфорнітрогенвмісний антипірен DOPO-T. Навіть при невисокому вмісті (0,9 мас. %) в полімерному матеріалі проявляється суттєва антипіренова дія DOPO-T. На думку авторів роботи, це зумовлено утворенням в процесі розкладу антипірену вільних радикалів $PO_2\cdot$ та $HPO_2\cdot$, які інгібують реакції горіння. Внаслідок розкладу DOPO-T виділяються й інші фосфоровмісні сполуки, що сприяють карбонізації полімерної матриці з утворенням захисного карбонізованого шару в конденсованій фазі. Отриманий полімер має рейтинг V-0 за UL 94, КІ – 33,4%, PHRR – 613 кВт/м² та TSP – 26,2 м² [128].

В літературних даних наведений доволі широкий асортимент похідних фосфазенів, які можуть використовуватися як ефективні антипірени полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. Так, додавання 7 мас. % органічної сполуки на основі циклофосфазену (CP-6B) до епоксидної смоли дозволяє отримати матеріал з рейтингом V-0 та KI 32,3%. Паралельно зафіксовано зниження усіх параметрів, які характеризують процес горіння, а саме PHRR, THR, вихід CO та CO₂. Дослідження механізму дії такого антипірену показало, що CP-6B може утворювати щільний карбонізований шар на поверхні полімеру та виділяти негорючі гази під час горіння [129].

Групою дослідників [130] було синтезовано новий антипірен пента(аніліно)циклотрифосфазен (BPS-BPP). Завдяки особливій містковій циклотрифосфазеновій структурі отриманого антипірену, введення його в епоксиполімер призвело до значного підвищення температури склування. Значення KI 29,7% та рейтинг V-1 за UL 94 досягалися при вмісті BPS-BPP в композиції 9 мас. %. Введення антипірену підвищило термічну стійкість епоксидної смоли, знизило PHRR, THR та TSP. BPS-BPP діяв за двофазним механізмом. Встановлено, що за температури нижчої за 450°C виділявся анілін та утворювалася зшита циклотрифосфазенова структура, що призводить до значного збільшення виходу карбонізованого залишку. За температури, що перевищує 450°C, NH₃ і фосфорвмісні компоненти, які утворювалися при розкладанні циклотрифосфазену, потрапляли в газову фазу, пригнічуючи поширення полум'я.

В літературних даних [131] наведені відомості про застосування гекса-[4-(фідроксианіліно-фосфафенантрен-метил)-феноксил]-циклотрифосфазену (СТР-DOPO), який одночасно містить фосфазенові та фенатренові групи, як антипірену епоксидних смол. Епоксидні смоли, які містили запропонований антипірен, мають рейтинг V-0. Значення KI зростало від 21,7% для немодифікованої смоли до 36,6% для смоли, що містить 10,6 мас. % СТР-DOPO. Антипірен ефективно знижує параметри горіння, а наявність фосфазенових та фенантренових груп стимулює утворення впусченого компактного і міцного карбонізованого шару, що обумовлює підвищення термо- та вогнестійкості епоксидних смол.

Вогне- та термостійкі епоксидні смоли отримували шляхом введення антипірену ВРА-ВРР, синтезованого за допомогою реакції нуклеофільного заміщення гексахлорциклотрифосфазену, бісфенолу-А та аніліну [132]. Так, порівняно з чистою епоксидною смолою КІ полімеру з додаванням 9 мас. % ВРА-ВРР зростає від 21% до 28,7%, а значення PHRR, THR, TSP. Експериментально доведено, що в процесі нагрівання ВРА-ВРР розкладається з виділенням в газову фазу аніліну, дифеніламіну та NH_3 , а в конденсованій фазі залишався багатий на фосфор карбонізований залишок. ВРА-ВРР може стимулювати утворення на поверхні епоксиполімерів вспученого захисного карбонізованого шару, який ефективно підвищує їх вогнестійкість.

Як реактивні антипірени в епоксикомпозитах запропоновано використовувати низку сполук із класу фосфорорганічних гідразидів [133]. Було встановлено, що такі сполуки проявляють комплексну антипіренову дію як у газовій, так і в конденсованій фазах. Фосфорвмісні гідразиди спроможні реагувати з епоксидною смолою під час полімеризації, а також виділяти азот в процесі полум'яного горіння епоксидної матриці. Такі реакції приводять до збільшення виходу карбонізованого залишку та зниження загального виділення тепла, а разом з тим і до зниження теплоти згоряння та виділення диму. Однак ці антипірени суттєво не впливають на PHRR, тому, на думку авторів дослідження, можуть успішно використовуватися лише в поєднанні з іншими антипіренами.

Для підвищення вогнестійкості, забезпечення високих механічних властивостей епоксидної смоли на основі 3,4-дигідроксибензальдегіду, 4,4'-діамінодифенілметану та DOPO розроблено реактивний фосфорорганічний антипірен DPDDM. Порівняно з матеріалом на основі немодифікованої епоксидної смоли міцність на розрив та вигин матеріалу отриманого з епоксидної смоли, яка містить з 5 мас. % DPDDM, зростає на 28,6% і 42,8% відповідно. Модифіковані DPDDM епоксидні матеріали мають високу прозорість, відповідають рейтингу V-0, а їх КІ становить 34%. Тепловиділення та димоутворення при горінні модифікованих матеріалів порівняно з немодифікованими знизилася на 32,6% та 64,6% відповідно [134].

Внаслідок взаємодії імінів з DOPO отримано два потенційні антипірени епоксидних смол DP-DDE та DP-DDS, які не містять галогенів [133]. Затверднені 4,4'-метилендіаніліном епоксидні смоли з невисоким вмістом DP-DDE та DP-DDS (0,75 мас. % і 0,73 мас. % відповідно, в перерахунку на фосфор) згідно з UL 94 можуть досягати рейтинг V-0. За результатами TGA вони продемонстрували високу термічну стабільність (температура початку розкладу змінюється в межах від 324°C до 358°C), а також мають високу температуру склування ($T_g = 135^\circ\text{C}$) та високий вихід твердого карбонізованого залишку (від 22,3 мас. % до 25,7 мас. % при 800°C).

Отже, антипірени, які одночасно містять атоми фосфору та нітрогену, володіють усіма перевагами органофосфорних сполук, а саме знижують активність радикалів, які утворюються при горінні, та сприяють утворенню на поверхні полімерного матеріалу ізолюючого бар'єру – карбонізованого залишку. Наявність атомів нітрогену при цьому сприяє вивільненню значної кількості нейтральних газів, які розбавляють горючу суміш та знижують концентрацію кисню в прилеглому до полум'я шарі. Синергічний ефект атомів фосфору та азоту полягає у вспучуванні утвореного шару карбонізованого залишку виділеним нейтральним газом N_2 . Такий вспінений бар'єр набагато ефективніше ізолює полімерний матеріал від тепла полум'я.

1.3.4. Силіційвмісні антипірени

Відомі переваги антипіренів на основі кремнію, насамперед, відсутність в складі антипірену галогенів, низька димоутворююча здатність та низька токсичність все активніше привертають увагу дослідників в останні роки. Основним механізмом дії антипіренів на основі кремнію, як зазначено в роботі [136], є інтенсивне утворення силіційвмісного карбонізованого шару на поверхні полімеру, що ізолює матеріал та сповільнює швидкість втрати маси продуктів розкладу. На думку авторів роботи [79], у зв'язку із високим вмістом антипіренів на основі силіцію їх антипіренова дія проявляється в основному завдяки ефекту

тепловідведення. Варто зазначити, що додавання силіційвмісних антипіренів до полімерів не тільки підвищують їх вогнестійкість, а й покращують механічні властивості та термостійкість. Однак деякі силіційвмісні антипірени, у зв'язку з їх нижчою вогнегасною ефективністю, необхідно використовувати лише за умови поєднання з іншими антипіренами для досягнення бажаного антипіренового ефекту.

Здебільшого як антипірени на основі кремнію використовують силосани, полісилосани, сілсесквіоксани, тощо. Втім, зважаючи на те, що сполуки, які містять силіцій, є горючими їх використовують в поєднанні з іншими антипіренами. Причому, при використанні різних добавок сумісно з силосанами доволі часто проявляється синергічний ефект [137].

Як антипірен в композиції на основі бісфенолу-А та триетилентетраміну, використовували біс(гліцидил-пропіл)- чи біс(амінопропіл)-тетраметилдисилоксан (DS1 та DS2 відповідно) [138]. Масова частка силосанових компонентів у композиції не перевищувала 15 мас. %. Обидва антипірени зменшують температуру склування полімеру, модуль пружності, а наявність гнучких фрагментів призводить і до зниження міцності на згин. Незначне зниження горючості модифікованої епоксидної смоли спостерігається при найбільшому вмісті силосанових модифікаторів. Так, максимальне значення КІ, що становить 23,9%, має композиція з вмістом біс(амінопропіл)-тетраметилдисилоксану 15 мас. % (табл. 1.4).

Серію нових макромолекул, що містять біфункціональні групи фосфінофенантрен/фенілсилоксан (DDSi-n), використовували для отримання епоксидних полімерів. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що макромолекули DDSi-n підвищують вогнестійкість та механічні властивості полімерів на основі епоксидних смол завдяки синергічному ефекту фосфінофенантренових та фенілсилоксанових груп. Значення КІ епоксидної композиції знижувалося зі збільшенням ступеня полімеризації DDSi-n, а рейтинг згідно з UL 94, навпаки, підвищувався. В той же час показники горючості композиції PHRR та THR суттєво зменшувалися при збільшенні вмісту DDSi-1.

Натомість ударна міцність збільшується в міру збільшення DDSi-n в композиції або зниження ступеня полімеризації [139].

В продовження цих досліджень за допомогою DDSi-1 отримали дві кластероподібні молекули (TriDSi та TetraDSi). Введення TriDSi та TetraDSi одночасно підвищує вогнестійкість та механічні властивості епоксикопозитів [140]. Коли кількість добавки становить 6 мас. %, епоксидні композити за UL 94 відповідають рейтингу V-0, досягають значення KI 35,2% (TriDSi) і 36,0% (TetraDSi), ударна міцність зростає на 133% (TriDSi) і 123% (TetraDSi) відповідно, а значення PHRR і THR знижуються порівняно з композитами без антипіренів. Позитивний вплив таких антипіренів на вогнестійкість та механічні властивості епоксиолімерів проявляється завдяки синергічному ефекту фофофенантренової та силоксанової груп і ефекту агрегації сегментів кластероподібних молекул.

Запатентована композиція [141] на основі ароматичної епоксидної смоли, яка додатково містить як антипірен незначну кількість органосилоксану з фенольними та алкоксирадикалами. При вмісті антипірену 10 мас. % композиція відповідає рейтингу V-0. Вагомою позитивною обставиною застосування такого типу антипіренів є відсутність виділення шкідливих газів в процесі горіння. Додавання до аналогічної епоксидної смоли 9 мас. % органополісилоксану, який містить фенольні радикали та монофункціональні силоксанові групи забезпечує підвищення вогнестійкості, що відображається у досягненні рейтингу V-0 згідно з UL 94 [142].

Хімічно активний антипірен з фосфафенантерною структурою, що містить гнучкий силоксановий ланцюг (KHDOPO), використовували задля підвищення вогнестійкості та в'язкості епоксидної смоли [143]. Отримана композиція має рейтинг V-0, KI – 33,1%, а значення PHRR і THR суттєво знижуються. Міцність на розрив та ударна міцність становили 71,7 МПа та 15,56 кДж/м², що значно перевищує ці показники немодифікованої смоли.

Відомо [142] про застосування в епоксиамінних композиціях рідкого біфункціонального антипірену на основі фосфафенантрен силоксану (TMDS-DOPO). Добавка знижувала в'язкість системи одночасно підвищуючи її

вогнестійкість. Композиція має високу термічну стабільність та є самозгасаючою. Дослідження композиції після горіння свідчить про утворення пористого але, водночас, стабільного карбонізованого шару, що є результатом синергічної дії фосфору та кремнію.

Таблиця 1.4 – Вогнестійкість епоксидних полімерів, що містять антипірени на основі силіцію

Антипірен	Вміст, мас. %	KI, %	Рейтинг UL 94	PHRR, кВт/м ²	THR, МДж/м ²	Література
DS1	3	22,1	–	–	–	[138]
	5	22,0	–	–	–	
	10	22,7	–	–	–	
	15	23,2	–	–	–	
DS2	3	22,2	–	–	–	[138]
	5	22,0	–	–	–	
	10	22,9	–	–	–	
	15	23,9	–	–	–	
DDSi-1	4	32,4	V-1	1115	105	[139]
	6	34,1	V-1	907	101	
	8	35,9	V-1	743	95	
DDSi-2	8	34,8	V-0	779	98	[139]
DDSi-5	8	33,0	V-0	892	95	[139]
TriDSi	4	33,4	V-1	–	–	[140]
	6	35,2	V-0	810	90	
TetraDSi	4	34,6	V-1	–	–	[140]
	6	36,0	V-0	776	83	
KHDOPO	10	28,6	V-1	–	–	[143]
	15	30,3	V-0	–	–	
	20	33,1	V-0	412,4	87,3	

Антипірен	Вміст, мас. %	KI, %	Рейтинг UL 94	PHRR, кВт/м ²	THR, МДж/м ²	Література
PSiN	4,5	29,0	–	415	22,6	[145]
	9	29,0	–	–	–	
	18	27,0	–	–	–	
PMGS	10	26,4	–	–	–	[146]
	20	29,5	–	–	–	
PSREPO	5	22,0	–	–	–	[147]
	10	22,5	–	–	–	
	20	24,6	–	–	–	
	40	26,3	–	–	–	
DOPO-POSS	1,5	29,0	V-1	–	–	[155]
	2,5	30,2	V-1	969	103	
	3,5	29,1	V-1	–	–	
	5	28,5	*	588	92	
	10	23,0	*	483	85	

* не має V рейтингу

Результати застосування полісилоксанів як антипіренів епоксидних смол відображені в роботах [145–147]. Зокрема, в присутності нітрогеновмісного полісилоксану PSiN підвищується вогнестійкість та термічна стабільність полімерів на основі епоксидних смол [145]. За вмісту PSiN в епоксидній смолі 4,5 мас. % KI становив 29%. Встановлено, що після горіння на поверхні полімеру утворюється суцільний карбонізований шар, який створює бар'єр та захищає полімер від дії тепла та повітря.

Вогнестійкість епоксидних композицій з додаванням поліметил(3-гліцидилоксипропіл)силоксану (PMGS) оцінювали в роботі [146]. При додаванні антипірену (20 мас. %) KI зростав до 29,5%. Передбачено, що під час горіння кремній утворює кремнезем на поверхні полімеру, що слугує тепловим екраном

для уповільнення подальшого розкладання полімеру при підвищеній температурі. В результаті вихід карбонізованого залишку для зразків епоксидних смол, що містили 10 мас. % і 20 мас. % (5,1 мас. % і 7,4 мас. % відповідно) був значно вищим, ніж у зразка немодифікованої епоксидної смоли (2,1 мас. %).

Для поліпшення теплових властивостей та вогнестійкості епоксидних смол шляхом реакції між полі(2,6-диметил-1,4-фенілоксидом) та полісилоксаном був синтезований новий антипірен (PSREPP0), що містить епоксидні групи. PSREPP0 покращує фазову сумісність компонентів, покращує міцність зразків та підвищує температуру склування полімеру. Вихід карбонізованого залишку при 700°C та значення КІ зростає при збільшенні вмісту антипірену [147].

Особливу увагу дослідників привертають поліедричні олігомерні силсесквіоксани (POSS), похідні силоксанів. Структура POSS поєднує в собі багато переваг силіцій оксиду та силоксану, а, зокрема, високу термічну та хімічну стійкість, механічні властивості, низьку токсичність, розчинність, можливість модифікації, вогнестійкість тощо. Епоксиполімери, що містять POSS, при високих температурах можуть утворювати на поверхні карбонізований шар, який запобігатиме теплообміну та надходженню кисню в зону горіння [148, 149].

На даний час відомо [150] про застосування функціонального поліедричного олігомерного силсесквіоксану з двома кінцевими епоксидними групами (NPOSS) з метою підвищення вогне- та термостійкості епоксидних смол. В процесі досліджень було виявлено, що під час термічної деструкції епоксидний полімер легко руйнується з вивільненням CO₂ та CO. В той час, полімер, що містить NPOSS, виділяє сполуки з більшою молекулярною масою, а це переважно метилзаміщені, карбонільні чи ароматичні циклічні сполуки. Завдяки комірчастій структурі NPOSS може сповільнювати рух та розрив головного ланцюга епоксидного полімеру в процесі термічної деструкції. Крім того NPOSS може захопити водневий та гідроксильний радикал і утворити стійкий карбонізований шар в конденсованій фазі, що запобігатиме руйнуванню матеріалу під час горіння. У підсумку при вмісті 10 мас. % NPOSS в епоксидній смолі максимальна швидкість виділення тепла знижується приблизно на 30%.

Також вогнестійкі епоксидні смоли можуть бути отримані завдяки використанню двох видів силанолвмісних POSS: дисиланолциклогексил POSS (SDOH) та трисиланолциклогексил POSS (STOH) [151, 152]. При вмісті SDOH в епоксидній смолі 25 мас. % КІ становить 32%, а при вмісті STOH 5% – 32,8%. Завдяки використанню згаданих антипіренів збільшується жорсткість полімерного ланцюга, що позначається на обмеженні його рухливості, а відтак ще й на підвищенні термічної стабільності. До того ж встановлено, що внаслідок розкладу POSS утворюється SiO_2 , який уповільнює процеси піролізу, займання, горіння та поширення полум'я.

Були досліджені реактивні антипірени: гліцидилоксипропілгептафеніл POSS (Gly-Ph POSS) та гліцидилоксипропілгептаізобутил POSS (Gly-iBu POSS), які містять один гліцидилоксипропіловий зв'язок та фенільні або ізобутильні групи [153]. Наявність нанокластерів POSS в епоксидній матриці призводить до зниження PHRR: на 40% у випадку використання Gly-Ph POSS та на 25% при введенні Gly-iBu POSS. Така тенденція була підтверджена результатами випробувань за UL 94. Введення Gly-Ph POSS призвело до самозгасання епоксиолімеру, з утворенням 96 мас. % твердого залишку, тоді як епоксидна смола, що містить Gly-iBu POSS, повністю згоріла. Отже, наявність фенольних груп в POSS виявилось значно ефективнішим щодо підвищення вогнестійкості епоксидних смол, аніж наявність ізобутильних груп.

Термо- та вогнестійкість епоксидних композицій значно покращується при умові сумісного застосування силіцію з фосфором та/або нітрогеном. Нові органічні/неорганічні антипірени на основі 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфа-фенантрен-10-оксиду й вінілтриметоксісилану (DOPO-VTS) та 1,3,5-тригліцидилізоціанурату й 3-триетоксісилілпропіламіну (TGIC-KH) з різним вмістом фосфору, нітрогену та силіцію отримано авторами роботи [154]. При співвідношенні DOPO-VTS:TGIC-KH, яке становило 4:1, проявлявся найвищий синергічний ефект застосування таких антипіренів в епоксидних композиціях. Це відображається у зростанні виходу карбонізованого залишку до 3,8 мас. %, КІ до 39,5% та досягненні рейтингу V-0 згідно з UL 94.

Серія вогнестійких епоксидних смол була отримана при сумісному застосуванні DOPO та POSS [155]. Результатом введення 2,5 мас. % антипірену DOPO-POSS в епоксидну смолу є збільшення КІ до 30,2% та проходження тесту UL 94 з рейтингом V-1. Крім того, для такої композиції, очевидно завдяки утворенню в результаті термічної деструкції негорючих газів, зафіксовано ефект самозгасання. Важливою обставиною є те, що при збільшенні вмісту антипірену понад 2,5 мас. % його ефективність знижується.

Фосфор-силіційвмісну епоксидну композицію з високими вогнестійкістю та механічними властивостями отримували завдяки поєднанню фосфортриаміду (РТА) та епоксифункціонального полісилоксану (ЕFP). Вихід карбонізованого залишку для модифікованої композиції при 700°C становив 16,6%, КІ – 30,2%, що майже на 50% перевищувало значення КІ для немодифікованої епоксидної смоли, рейтинг за UL 94 – V-1. Висока гнучкість скелету –Si–O–Si– в структурі модифікованої епоксидної композиції обумовлює підвищення стійкості до деформації [156].

Синергічний вогнезахисний ефект виявлено при одночасному введенні в епоксидну смолу 3-((метоксидифенілсиліл) оксі)-9-метил-2, 4, 8, 10-тетраокса-3, 9-дифосфаспіро [5, 5] ундекан 3, 9-диоксиду (SDPS) та моно (4, 6-діаміно-1, 3, 5-тріазин-2-аміній) (2, 4, 8, 10-тетраокса-3, 9-дифосфаспіро [5, 5] ундекан-3, 9-біс (олат) 3, 9-диоксиду) (SPDM). Це забезпечило високе значення КІ, виходу карбонізованого залишку та зниження PHRR [157]. Підвищення вогнестійкості полімерних матеріалів зумовлене формуванням компактною стільниковою карбонізованою структурою, гібридизованою кремнеземом, винятковою здатністю до формування карбонізованого залишку та інгібуванням процесу виділення горючих газів.

Не зважаючи на позитивний вплив силіційвмісних антипіренів на деякі механічні характеристики, діелектричну проникність, об'ємний та поверхневий опір, а також міцність при статичному ударі й згині, вони все ж таки виявилися менш ефективними стосовно зниження горючості епоксидних смол, ніж фосфоровмісні антипірени.

1.3.5. Карбонвмісні антипірени

Карбонвмісні антипірени популярні завдяки широкій сировинній базі, нетоксичності, екологічності тощо. До антипіренів на основі вуглецю належать графен, вуглецеві нанотрубки та розширюваний графіт. Антипірени цієї групи покращують вогнестійкість епоксиполімерів завдяки підвищенню термічної стабільності, збільшенню тривалості займання та зниженню тепловиділення. Однак суттєво вплинути на вогнестійкість полімеру за умови самостійного використання карбонвмісних антипіренів не можливо [158, 159].

Серед карбонвмісних антипіренів найкращу вогнезахисну ефективність проявляє графен (GNS) завдяки більшій питомій поверхні та ефекту захисного бар'єру. Епоксидні композиції, які містять GNS, мають добру термічну стабільність, електропровідність та механічні властивості. GNS є перспективним антипіреном, але вогнезахисна ефективність є незадовільною якщо використовувати лише чистий GNS. Для розширення області застосування GNS його поверхню модифікують різноманітними функціональними групами [136].

Для прикладу, функціоналізований відновлений оксид графену (FRGO) сумісно з фосфор- та нітрогенвмісними антипіренами був успішно включений в епоксидну смолу для отримання вогнестійких нанокомпозитів [160]. Це призвело до невеликого ефекту термічної дестабілізації в атмосфері повітря й азоту та водночас збільшення виходу карбонізованого залишку при 700°C і зменшення максимальної швидкості втрати маси. Оцінка поведінки нанокомпозитів в умовах горіння продемонструвала зниження PHRR на 43,0% для композиту з вмістом FRGO 2 мас. % та зниження THR на 30,2% для композиту, що містить 4 мас. % FRGO порівняно з немодифікованим епоксикомпозитом.

Прищеплений DOPO на поверхню графен оксиду (DOPO-rGO) введений в епоксидну смолу в кількості 10 мас. % сприяє підвищенню виходу карбонізованого залишку та KI на 81% та 30% відповідно [161]. Механізм дії антипірену полягає в утворенні фосфорними та графеновими шаруватими структурами DOPO-rGO суцільного ізолюючого вуглецевого шару на поверхні полімеру.

Легований Се композит $\text{MnO}_2\text{-GNS}$ надає епоксидній смолі відмінні вогнезахисні властивості завдяки різкому зниженню максимальної швидкості тепловиділення та значення загального тепловиділення. Після включення $\text{Ce-MnO}_2\text{-GNS}$ в епоксидну матрицю кількість органічних летких та токсичних продуктів, які утворюються внаслідок розкладу полімеру, було суттєво знижено. Передбачено [162], що в процесі горіння Ce-MnO_2 складова, як тверда кислота, призводить до утворення продуктів піролізу з меншим виходом вуглецю, а графенові шари відіграють роль фізичного бар'єру, який може поглинати продукти деструкції.

Однак реакції окиснення при високій температурі доволі часто послаблюють бар'єрну дію GNS. З метою усунення згаданого недоліку проведено модифікацію поверхні GNS шаруватим MoS_2 [163]. Порівняно з чистими епоксидними смолами, додавання гібриду $\text{MoS}_2\text{-GNS}$ в епоксидний полімер підвищило температуру початку термічної деструкції на 53°C в атмосфері повітря та на 18°C в атмосфері азоту. Додавання гібриду $\text{MoS}_2\text{-GNS}$ надає епоксидному полімеру відмінних вогнезахисних властивостей, що підтверджується різким зниженням виділення тепла та диму.

В останні роки велику зацікавленість викликають шаруваті подвійні гідроксиди (LDH). Вони так само як і GNS проявляють ефект бар'єру, тому поєднання LDH з GNS може лише посприяти підвищенню їх вогнегасної ефективності. Робота [164] присвячена дослідженню впливу комбінації Ni-Fe LDH-GNS на параметри пожежної небезпеки епоксидних смол. Коли масова частка Ni-Fe LDH-GNS в епоксидній смолі становила 2 мас. %, початкова температура розкладу полімеру зросла на 25°C , займання відбувалося із затримкою 21 с, а PHRR та THR зменшилися на 60,8% та 60,9% відповідно. Таке різке зниження пожежної небезпеки епоксиполімеру пояснено явищем синергізму в системі Ni-Fe LDH-GNS: адсорбційний та бар'єрний ефект GNS сповільнює термічну деструкцію полімерної матриці, гальмує тепловиділення та виділення горючих газів та сприяє утворенню графітізованого вуглецю, тоді як Ni-Fe LDH підвищує термоокисну стійкість карбонізованого шару.

Велику зацікавленість викликає можливість використання вуглецевих нанотрубок (CNT) як ефективних антипіренів, що зумовлено їх високими механічними, електронними та вогнезахисними властивостями. Під час згоряння полімеру вуглецеві трубки утворюють бар'єрний карбонізований шар із сітчастою структурою на поверхні, який виконує функцію ізоляції тепла і кисню та запобігання виходу горючих речовин у повітря. Втім, не зважаючи на те, що CNT можуть значно підвищити вогнестійкість епоксидних смол, їх надзвичайно складно рівномірно диспергувати при змішуванні з полімером, що негативно позначиться на його механічних властивостях [136].

Мембрани з одношарових (SWCNT) та багатшарових (MWCNT) вуглецевих нанотрубок, а також листи з вуглецевих нановолокон (CNF) були випробувані як можливі антипірени епоксидних смол [165]. В результаті SWCNT та CNF не забезпечили помітного підвищення вогнестійкості полімерів. Однак MWCNT проявив себе як ефективний антипірен, знижуючи максимальну швидкість виділення тепла більш як на 60% та зменшуючи виділення диму під час горіння на 50%. Ключову роль у підвищенні вогнестійкості епоксиполімерів в даному випадку відіграє висока стійкість до термоокиснення та низька газопроникність MWCNT.

CNT широко використовуються в різноманітних наноармованих полімерних матрицях. Для включення групи $-O-C_2H_5$ CNT були функціоналізовані вінілтриетоксисиланом (VTES-CNT) та використані як антипірени епоксидних смол [166]. Найвищу вогнестійкість мають композити, які містять 9 мас. % VTES-CNT. КІ такого композиту становить 27%, а рейтинг за UL 94 V-0.

Молибден-фенольну смолу було успішно прищеплено до поверхні MWCNT (CNT-PR), що значно покращило диспергованість CNT в матриці епоксидної смоли. Порівняно з чистою епоксидною смолою епоксидні наноккомпозити, що містять CNT-PR в поєднанні з меламіном, продемонстрували підвищену вогнестійкість та механічні властивості. Зокрема, композит, що містить 3 мас. % CNT-PR та 8 мас. % меламіну має КІ 29,5% та проходить тест UL 94 з рейтингом V-0. Дослідження структури карбонізованого шару на поверхні полімеру

показало, що розкладання меламіну під час горіння може запобігти агрегації CNT. В результаті підвищується міцність шару карбонізованого залишку [167].

Внаслідок прищеплення пентаеритритолфосфату меламіну до поверхні CNT отримано новий інтумесцентний антипірен PPMS-CNT [168]. Додавання PPMS-CNT до епоксидної смоли підвищує значення KI та рейтинг за UL 94. В конденсованій фазі PPMS-CNT може сприяти утворенню карбонізованого шару, покращувати його бар'єрний ефект та підвищувати стійкість до окиснення. Дія PPMS-CNT у газовій фазі полягає в утворенні в результаті розкладу антипірену $PO\cdot$ радикалів, H_2O та NH_3 , які пригнічують горіння та поширення полум'я.

Антипіренову дію CNT досліджено на прикладі серії епоксидних композитів зміцнених вуглецевими волокнами (CF) [169]. Встановлено, що CNT і CF мають певний синергічний вплив на підвищення вогнестійкості та термічної стабільності епоксидних полімерів. Загалом композит, що містить 0,7 мас. % CNT та 0,7 мас. % CF має мінімальне значення PHRR. TSP композиції при вмісті 0,5 мас. % CNT та 0,5 мас. % CF на 43% нижче, ніж для чистої епоксидної смоли.

Одним із нових поколінь антипіренів, які спучуються, є розширюваний графіт (EG). Завдяки можливості розширюватися на поверхні полімерної матриці, утворюючи ізоляційний шар при високих температурах, EG сприяє підвищенню вогнестійкості полімеру. Але, оскільки EG має високу стабільність та низьку поверхневу активність, його важко диспергувати, що позначається на погіршенні деяких експлуатаційних властивостей полімеру. Тому для надання вогнестійкості полімерам при збереженні на належному рівні механічної міцності здійснюють модифікацію EG [170, 171].

Мета роботи [172] полягала в дослідженні впливу пластин EG на механічні, термічні властивості та вогнестійкість епоксіамінних композицій. Згідно з результатами TGA введення EG в епоксидну смолу збільшує температуру початку розкладу полімеру та залишкову масу композитів. Було виявлено, що при збільшенні вмісту EG в епоксикомпозиті зростає вогнестійкість, але механічні властивості погіршуються. Композит, що містить 2 мас. % EG має максимально збалансовані параметри тепло-, вогнестійкості та механічних властивостей.

1.3.6. Борвмісні антипірени

Сполуки бору зарекомендували себе як антипірени, які проявляють синергічний ефект в поєднанні з галогенвмісними добавками. Вони в основному діють в конденсованій фазі, скеровуючи процеси розкладу полімеру в напрямку утворення вуглецю, а не CO чи CO₂. Їх антипіренову дію пов'язують з утворенням захисного поверхневого карбонізованого шару, що є своєрідним бар'єром для доступу кисню та запобігання окисненню вуглецю. Борвмісні антипірени сприяють також сповільненню процесів тління. Найчастіше в ролі антипіренів використовують цинку борат (ZnB), амоній фторборат, борну кислоту (H₃BO₃), бор оксид (B₂O₃) та буру [114].

Ефективність застосування борвмісних сполук для підвищення термо- та вогнестійкості епоксидних смол, що містять червоний фосфор, досліджено на прикладі ZnB, H₃BO₃ та B₂O₃ [173]. Максимальний ефект за результатами визначення КІ спостерігається при співвідношенні фосфору до H₃BO₃ чи ZnB 9:1. А при введенні фосфору з B₂O₃ у співвідношенні 7:1 досягається максимальний рейтинг V-0 згідно з UL 94. Додавання перелічених сполук бору до епоксидної смоли призводить до зниження PHRR та загального тепловиділення. В даному випадку сполуки бору проявляють допоміжний ефект, сприяючи виходу карбонізованого залишку та бор фосфату в конденсованій фазі.

Для дослідження синергічного ефекту сполук бору та фосфору в епоксидній смолі використовували ZnB, бору фосфат (BPO₄) та B₂O₃ в поєднанні з фосфафенантреном. Усі три системи призводять до підвищення термічної стабільності, збільшення виходу карбонізованого залишку, зменшення тепловиділення та димоутворення модифікованих епоксидних композицій. За показниками тесту UL 94 та результатами визначення загального тепловиділення найефективнішим виявився B₂O₃. Було підтверджено, що підвищення вогнестійкості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол реалізується завдяки синергічному ефекту антипіренової дії B₂O₃ в конденсованій фазі та фосфафенантрону в газовій фазі [174].

Синергічний ефект в аспекті зниження димоутворення та підвищення вогнестійкості захисного покриття на основі епоксидної смоли було виявлено при поєднанні ZnB зі стибій оксидом (Sb_2O_3). Швидкості виділення тепла та утворення диму, коефіцієнт димоутворення покриттів зменшувалися при додаванні ZnB та Sb_2O_3 , а питома оптична густина диму помітно знижувалася. Вивчення механізму синергічної дії антипіренів показало, що під час плавлення ZnB та Sb_2O_3 поглинається велика кількість тепла, а утворений склоподібний розплав разом з графітовим карбонізованим шаром ефективно запобігає нагріванню поверхні полімеру та придушує димоутворення [175].

Водну ($Zn_3B_6O_{12} \cdot 3,5H_2O$) і безводну (ZnB_2O_4) форми цинку борату вводили в епоксидну смолу в кількості 1, 5 та 10 мас. % для отримання нанокомпозитів. Гідратований цинку борат порівняно з безводним антипіреном виявився ефективнішим щодо впливу на вогнестійкість та міцність на вигин епоксикомпозитів. Очевидно, що водний цинку борат при підвищених температурах втрачає кристалізаційну воду та забезпечує додаткове утворення твердого карбонізованого залишку [176].

Була проведена порівняльна оцінка впливу сполук бору, включаючи колеманіт, улексит, H_3BO_3 , B_2O_3 , меламінборат і нонаборат гуанідину, на вогнестійкість епоксидних смол [177]. В ході експериментів виявлено, що найвище значення КІ, яке чисельно дорівнює 28,5%, має композиція з вмістом 40 мас. % H_3BO_3 . Разом з тим композиції до складу яких входить 30% борату меламіну, 35% нонаборату гуанідину чи 40% H_3BO_3 відповідають вимогам рейтингу V-0. При введенні в епоксидну смолу 40% B_2O_3 , отримана композиція має найнижчі показники PHRR, середньої швидкості вивільнення тепла та загального тепловиділення. Загалом ефективність досліджуваних борвмісних антипіренів зростає в ряді колеманіт < улексит < B_2O_3 < H_3BO_3 < нонаборат гуанідину < меламінборат.

Каталітична дія твердого BPO_4 на процеси піролізу та вогнестійкість епоксидних смол проявляється завдяки зменшенню виділення горючих газів та збільшенню виходу твердого карбонізованого залишку [178]. При збільшенні

вмісту BPO_4 в композиції зростає КІ та рейтинг за UL 94. Утворення на поверхні полімеру компактного “стільникового” карбонізованого шару, який вспучується, призводить до зниження таких параметрів як PHRR та THR.

У дослідженні [179] для отримання синергічних органічних/неорганічних антипіренів, зменшення їх дозування та вартості використовували гексакіс(4-борна кислота-феноксі)-циклофосфазен (CP-6B) та MgO. При одночасному введенні 3 мас. % CP-6B та 0,5 мас. % MgO в епоксидну смолу було досягнуто значення КІ 31,9% та рейтингу V-0 за UL 94, що значно перевищує показники композицій, в яких запропоновані антипірени використовувалися окремо. На думку авторів роботи, внаслідок розкладу CP-6B утворюються негорючі гази та термоусадочний карбонізований шар, який вспучується. MgO спроможний ендотермічно розкладатися з виділенням води, а також утворювати фізичний захисний шар на поверхні полімеру. Всі ці процеси зумовлюють синергічний ефект антипіренової дії CP-6B та MgO.

Сумісне використання трис(2-гідроксипропілборату) (THPB) разом з октаамінофеніл силсесквіоксаном (OapPOSS) дало змогу отримати низку вогнестійких епоксиолімерів з вмістом бору та силіцію [180]. КІ композиції, яка містить 1,5 мас. % бору та 0,5 мас. % силіцію становить 30,5%. Одночасно значення PHRR та THR для такої композиції порівняно з чистою епоксидною смолою знизилися на 69% і 46% відповідно. На противагу немодифікованим епоксидним смолам отримані полімери мають нижчу температуру початку розкладу, але вищий вихід карбонізованого залишку. Цьому може сприяти розклад THPB з вивільненням H_3BO_3 . Крім того, кремнійвмісний антипірен покращує термічну стійкість утвореного карбонізованого шару.

Було синтезовано [179] принципово новий органічний антипірен (2,4,6-трис(4-борон-2-тіофен)-1,3,5-тріазин, який є органічною похідною H_3BO_3 , що містить тріазинове кільце. Використання отриманого антипірену в кількості 20 мас. % в епоксидних композиціях супроводжується зростанням виходу карбонізованого залишку до 56,9%, КІ до 31% та досягненням рейтингу V-0 згідно з UL 94. Запропонований антипірен пригнічує ще й утворення диму.

1.3.7. Металовмісні антипірени

Металовмісні сполуки доволі часто використовують для зниження горючості матеріалів на основі епоксидних смол. Більшість антипіренів цього класу практично не впливають на якісний та кількісний склад продуктів термічної деструкції полімеру чи вихід твердого карбонізованого залишку в умовах горіння, тобто виступають в ролі інертних наповнювачів. До них, насамперед, належать стійкі до температури 1000°C мінеральні наповнювачі – порошки деяких металів, оксиди металів, кальцію та літію фториди. При введенні сповільнювачів горіння цієї групи зниження горючості відбувається завдяки додатковій витраті тепла на нагрівання наповнювача від початкової температури до температури поверхні полімеру. Втім, в загальному балансі тепла вклад такого нагрівання невеликий, тому такі антипірени можуть виявитися ефективними лише за умови високих ступеней наповнення (~50–80 мас. %) полімерного матеріалу. Здебільшого це призводить до крихкості полімеру та негативно відображається на його фізико-механічних властивостях.

Значно більшого ефекту щодо зниження горючості можна досягнути використовуючи наповнювачі, які розкладаються за температур 400–500°C з поглинанням тепла і, як правило, з виділенням негорючих газів. До таких наповнювачів в основному належать гідроксиди, карбонати чи гідрокарбонати металів. Механізм дії таких антипіренів пов'язаний також з фізичним впливом на тепловий баланс процесу горіння. В даному випадку тепло затрачається на нагрівання антипірену, його розклад та випаровування продуктів розкладу. Всі ці процеси призводять до зниження температури конденсованої фази. Негорючі продукти, які утворилися, в зоні полум'я розбавляють горючу суміш, знижують температуру полум'я, відтак зменшують зворотній тепловий потік до поверхні полімеру, а процес горіння сповільнюється.

Внаслідок розкладу неорганічних сполук металів зазвичай виділяється нелеткий залишок оксидів металів. Вони спроможні утворювати на поверхні полімеру захисний шар, вогнезахисні властивості якого залежать від пористості та

міцності самого оксиду металу. Антипірени, які утворюють щільні поверхневі захисні шари, створюють своєрідний фізичний бар'єр дії полум'я на полімер та утруднюють дифузію горючих газів в зону горіння [182, 183].

Отже, ефект зниження горючості синтетичних полімерів завдяки використанню розглянутих антипіренів не змінюється при заміні кисню на інший газоподібний окисник. Тому припускають, що такі антипірени не спроможні інгібувати радикальні реакції в полум'ї, а основними їх перевагами є низькі димоутворювальна здатність, токсичність та вартість [177].

Дослідженню впливу вмісту та хімічної природи широкого спектру металовмісних антипіренів на схильність до займання та димоутворювальну здатність епоксиполімерів присвячена робота [81]. Отримані в роботі експериментальні дані свідчать про те, що основним параметром, який визначає вплив мінеральних наповнювачів на горючість композиційних матеріалів на основі епоксидних смол, є кількість тепла, поглинутого наповнювачем, а не його хімічна природа. При вмісті антипіренів, які не розкладаються, 47,2 мас. % (табл. 1.5) схильність до займання та горючість полімерів практично не знижується, але значно зменшується їх димоутворювальна здатність. Зазначено, що ефективність впливу антипіренів, які розкладаються, на горючість епоксиполімерів залежить від їх стійкості до дії підвищених температур та концентрації гідроксильних груп на їхній поверхні.

Аналіз результатів впливу металовмісних антипіренів (ZnO , бентоніт, V_2O_5 , CuO) на горючість та димоутворюючу здатність епоксиполімерних композицій [184] показав, що температура займання практично не змінюються при введенні добавок (табл. 1.6). Однак ці сполуки впливають на процеси термічної та термоокисної деструкції, змінюючи співвідношення продуктів розкладу на користь утворення значної кількості негорючих газів. Все це призводить до зростання температури самозаймання, КІ та зниження димоутворювальної здатності композицій в режимі тління чи полум'яного горіння. Найефективнішою добавкою в аспекті зниження горючості та димоутворювальної здатності полімерних матеріалів на основі епоксидних смол є CuO .

Таблиця 1.5 – Результати впливу металовмісних антипіренів на параметри пожежної небезпеки епоксидних композицій [81]

Антипірен	t_{cz} , К	КІ, %	C_{cp} , %	D_m , м ² /кг, в режимі	
				піролізу	горіння
–	743	19,3	20,1	1350	890
CaO	753	21,2	27,0	520	350
CaCO ₃	768	20,5	25,1	790	390
Ca(OH) ₂	753	20,1	23,8	410	290
MgO	763	20,6	25,6	720	400
Al ₂ O ₃	763	20,1	23,3	800	460
CuO	753	19,8	21,8	590	480
Fe ₂ O ₃	773	21,9	29,7	760	500
Sb ₂ O ₃	783	20,6	25,4	630	470
Гетит	773	21,5	28,2	760	500
Mg(OH) ₂	773	22,1	30,9	680	330
Al(OH) ₃	788	22,3	31,6	780	360

Серед цілої низки оксидів металів, а саме Cu₂O, CuO, ZnO, SnO, Fe₂O₃, Ni₂O₃ та Co₂O₃, які застосовано в поєднанні з мікрокапсульованим поліамоній фосфатом для підвищення вогнестійкості епоксидних смол, найвищий синергічний ефект проявляє Cu₂O. Додавання Cu₂O до епоксиолімерної композиції також найпомітніше знижує загальне димоутворення та виділення чадного газу. Аналіз карбонізованого залишку та газоподібних продуктів, виділених в процесі горіння епоксиолімеру, показав, що Cu₂O призводить до збільшення кількості утворення, ступеня вспучування та компактності карбонізованого залишку. Вспучений захисний шар може перешкоджати розкладу полімерного матеріалу та дифузії газоподібних продуктів таких як вуглеводні, ароматичні сполуки, чадний газ в зону горіння. Згідно наведених в роботі висновків Cu₂O також відіграє важливу роль у перетворенні чадного газу на вуглекислий газ, що протікає через окисно-відновний цикл [185].

Таблиця 1.6 – Вплив металовмісних добавок на показники пожежної небезпеки епоксидних полімерних композицій [184]

Добавка	$t_3, ^\circ\text{C}$	$t_{cz}, ^\circ\text{C}$	КІ, %	$D_m, \text{м}^2/\text{кг}$, в режимі	
				тління	горіння
–	305	525	31	1300	580
ZnO	325	525	23	1370	710
бентоніт	305	535	26	1200	620
CuO	305	545	29	1040	480
V ₂ O ₅	305	535	28	1310	600

Гідроксиди металів, насамперед алюміній гідроксид, найчастіше використовують як синергічну добавку до фосфоровмісних антипіренів. Так, введення в епоксидну смолу двозаміщеного алюмофосфату, отриманого з алюміній гідроксиду та фосфатної кислоти, сприяє підвищенню КІ з 20 до 63% [186]. Важливо, що фізико-механічні властивості полімерної композиції при цьому залишаються на достатньо високому рівні.

Згідно результатів роботи [187] додавання до епоксидної смоли 15 мас. % Al(OH)₃ супроводжується зниженням PHRR на 28,49%, TSR на 17,65%, COP на 30,24% порівняно з чистою смолою. Паралельно зафіксовано також зростання КІ з 21,5% до 22,9%. На основі аналізу карбонізованого залишку було підтверджено, що в умовах горіння при підвищеній температурі відбувається ендотермічна реакція розкладу Al(OH)₃ з утворенням Al₂O₃ та H₂O, що сприяє сповільненню процесу горіння та зменшенню димоутворення.

Відомо також про можливість застосування як антипіренів епоксидних композицій різноманітних солей, здебільшого солей органічних кислот. Зокрема передбачено [188], що добавки ацетатів металів мають суттєві переваги порівняно з традиційними галоген- чи фосфоровмісними антипіренами, оскільки не погіршують фізико-механічні характеристики матеріалів у зв'язку з низьким вмістом антипірену в композиції. Однак щодо ефективності зниження горючості епоксиолімерів при застосуванні цих сполук отримано суперечливі дані. А саме

введення в епоксидну смолу хром ацетату в кількості 0,1 мас. % призводить до підвищення КІ від 26,1% до 33,3%. Натомість використання такої ж кількості нікель ацетату навпаки знижує КІ до 24,6%.

В епоксіамінних композиціях запропоновано використовувати такі металовмісні антипірени як двошаровий гідроксид кобальт-алюміній додеканоату, кобальт(II, III) оксид, цинк ацетат дигідрат, кобальт ацетат тетрагідрат [189]. Втім, двошаровий гідроксид та метал оксид проявили себе як неефективні вогнезахисні добавки, що пов'язують з поганим розподілом частинок антипірену в полімерній матриці. Натомість обидві гідратовані солі при їх вмісті 7 мас. % суттєво знижували горючість епоксидних композицій. Причому ефективність цинк та кобальт ацетатів корелює з утворенням неорганічного шару метал оксиду на поверхні полімерного матеріалу. Така будова поверхневого шару сповільнює вивільнення летких горючих речовин та зменшує потік тепла до полімеру, що розкладається.

Значну зацікавленість викликає використання таких металовмісних антипіренів як металофосфорні гібридні наноматеріали: алюміній фосфінат/фосфонат (APHNR/APHNSH), залізо/алюміній фосфінат/фосфонат (FPHNR/FPHNSH) та цинк фосфінат/фосфонат (ZPHNR/ZPHNSH). Додавання в епоксидну смолу APHNR та FPHNSH підвищують її вогнестійкість, а саме КІ таких композитів досягає значення 29,8%. Причиною цього є утворення в процесі піролізу стабільних зв'язків P–O та Fe–O, які гальмують виділення горючих газів [190].

Отримано [191] новий макромолекулярний інтумесцентний антипірен (Zn-MIFR), структура якого являє собою замкнуту біциклічну макромолекулу, що містить фосфор та кремній. За вмісту цинку 3 мас. % КІ композиції становить 27,5%, вихід карбонізованого залишку – 20,5%, а рейтинг згідно з UL 94 – V-0. За результатами термогравіметричного аналізу встановлено, що початкова температура розкладу модифікованої композиції зменшується, а вихід цинку та фосфору в залишку зростає. Це сприяє зниженню максимальної щільності диму та показника щільності диму при горінні епоксиполімеру.

Одним із вкрай перспективних способів зниження пожежної небезпеки епоксиполімерних матеріалів є використання комплексних сполук металів. Зокрема, вивчена можливість використання молекулярних комплексів солей металів змінної валентності з 3(5)-метилпіразолом (МП) як антипіренів в епоксидні композиції на основі дигліцидилового ефіру дифенілолпропану, затвердненого *n,n'*-діамінодифенілметаном [192]. Найвищий вогнезахисний ефект мають композиції з комплексно зв'язаних солей кобальту та мангану, а найменший – нікелю. Введення в епоксіамінну композицію комплексів солей металів з МП підвищує як вогнестійкість композицій, так і їх теплостійкість при збереженні фізико-механічних властивостей на високому рівні (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 – Характеристики епоксіамінних композицій [192]

Антипірен	Вміст, мас. %	KI, %	Теплостійкість за Віка, К	Твердість по Брінеллю, МПа	Статичний згин, МПа
–	–	23,5	392,15	247,9	121,0
Co[МП] ₄ SO ₄	3,07	31,59	418,15	226,6	121,1
Co[МП] ₄ Cl ₂	2,87	31,10	401,15	222,9	147,1
Mn[МП] ₄ Cl ₂	3,07	30,80	408,15	222,6	110,0
Ni[МП] ₄ Cl ₂	2,91	27,79	396,15	221,9	106,6
Zn[МП] ₄ Cl ₂	2,66	29,62	469,15	214,5	105,6

Модифікація епоксидних смол мідними комплексними солями ціанурової кислоти та мідноаміачними солями діалізоціанурату підвищує їх вогнестійкість, охарактеризовану KI [193]. Зі збільшенням вмісту металу в комплексі спостерігається зростання KI, а після досягнення деякого максимального значення відбувається його поступове зниження. Не зважаючи на краще змішування зі смолою, комплекси з діалізоціануровою кислотою мають нижче значення KI. Порівняно із комплексами ціанурової кислоти для досягнення максимального значення KI при використанні діалізоціануратів необхідний більший вміст металу в смолі.

Оцінено вплив комплексів солей деяких металів з триетилентретааміном (ТЕТА) на горючість та фізико-механічні властивості епоксидної смоли затвердненої сумішами ароматичних діамінів [194]. Модифікація епоксидних смол такими металокомплексами як $[\text{CeTEТА}](\text{OCOCH}_3)_3$, $[\text{CeTEТА}]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{CrTEТА}](\text{OCOCH}_3)_3$, $[\text{MnTEТА}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}_2\text{TEТА}_3]\text{Cl}_4$, $[\text{Ni}_2\text{TEТА}_3](\text{SO}_4)_3$, $[\text{CoTEТА}]\text{Cl}_2$ призводить до складної залежності КІ від вмісту металу, причому на характер кривої впливає сам метал так аніон. Найпомітніше КІ зростає тільки при використанні комплексу $[\text{MnTEТА}]\text{Cl}_2$ за вмісту мангану 0,08–0,24%. При цьому не спостерігається погіршення фізико-механічних властивостей, втім при збільшенні КІ теплостійкість за Віка знижується.

1.4. Висновки

Отже, дослідження кінетики і механізмів високотемпературних процесів термічної та термоокисної деструкції, а також механізму горіння полімерів на основі епоксидних смол дозволить науково обґрунтовано вирішити питання щодо створення матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою. Зважаючи на органічну будову епоксиолімерів, створити матеріал на їх основі, який би тривалий час протистояв впливу вогню в умовах масштабної пожежі практично неможливо. Аналіз статистичних даних щодо причин виникнення пожеж свідчить, що більшість із них ініційовані дією джерел запалювання невисокої потужності. Тому запорукою зменшення небезпеки виникнення, швидкого поширення пожеж та прояву їх негативних факторів є зниження схильності до займання, сповільнення швидкості горіння, утворення диму і токсичних продуктів при згорянні епоксиолімерних матеріалів.

Як свідчить проведений огляд літературних даних, пожежну небезпеку полімерних матеріалів на основі епоксидних смол можна знизити застосуванням різних методів залежно від цільового призначення, необхідних технологічних та фізико-механічних властивостей матеріалів, їх вартості тощо. Зазвичай, при розробці полімерних матеріалів зниженої горючості реалізують емпіричний

підхід. Для того щоб сповільнити чи припинити процес горіння матеріалу, необхідно звести до мінімуму вміст горючого компонента, підвищити стійкість матеріалу при нагріванні, активно впливати на розклад матеріалу та процеси, які про тікають в полум'ї.

На даний час найтрадиційнішим напрямком вирішення цієї проблеми є зміна елементного складу, хімічної структури епоксиполімерів шляхом використання реакційноздатних антипіренів. Відтак асортимент різних типів антипіренів постійно розширюється. Однак на практиці вибір антипірену повинен базуватися не лише на високій ефективності щодо зниження горючості полімеру. Вкрай важливим аспектом є наявність сировинної бази, його вартість, токсичність, мутагенність, канцерогенність та інші можливі впливи на організм людини чи навколишнє середовище. Дедалі частіше викликають зацікавленість антипірени багатофункціональної дії, які спроможні одночасно виконувати ще й роль пластифікаторів чи вспінюючих агентів, затвердників, структуроутворювачів, поверхнево-активних речовин тощо.

З огляду на це доволі ефективними є металовмісні антипірени. Серед широкого спектру сполук цього класу найпоширенішими є солі, оксиди та гідроксиди s- чи p- елементів. Вони, зазвичай, лише механічно суміщаються з полімером, тобто виступають в ролі інертних добавок. Такі антипірени, як правило, схильні до міграції на поверхню полімеру та негативно впливають на його фізико-механічні чи фізико-хімічні властивості.

Значно ширші можливості для отримання епоксиполімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою та варіювання інших властивостей відкриваються при застосуванні комплексних сполук металів. Втім, відомості щодо застосування цих сполук як антипіренів епоксидних композицій в літературних даних практично відсутні. Тому питання керованого синтезу принципово нових антипіренів та розробка раціональної технології отримання пожежобезпечних полімерних матеріалів, а також прогнозування умов експлуатації матеріалів та конструкцій на їх основі, що виключає можливість виникнення та швидкого поширення пожежі є вкрай актуальним.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ПОЖЕЖНОЮ НЕБЕЗПЕКОЮ

2.1. Вихідні матеріали

Для отримання металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою використовували комерційно доступні реагенти. Як зв'язуюче обрано епоксидіанову смолу марки ЕД-20, яка посідає домінуюче положення на вітчизняному ринку та найчастіше застосовується в радіоелектронній та електротехнічній промисловості, судно-, авіа- та машинобудуванні, у будівництві та в інших галузях народного господарства як компонент заливних і просочувальних компаундів, покриттів, клеїв, герметиків, шпаклівок, преміксів, зв'язуючих для армованих пластиків тощо. Відповідно до ДСТУ 2093-92 за фізико-хімічними показниками епоксидіановий олігомер ЕД-20 повинен відповідати наступним вимогам: зовнішній вигляд – світло-жовта в'язка прозора рідина; масова частка епоксидних груп – 20,0–22,1%; масова частка гідроксильних груп – не більше 1,8%; масова частка летких речовин – не більше 0,2%; масова частка неорганічного хлору – не більше 0,003%.

Для затверднення епоксидного олігомеру використовували затвердник амінного типу поліетиленполіамін (*pera*), складовими якого є етиленові аміни – етилендіамін (*eda*), діетилентриамін (*deta*), триетилтетраамін (*teta*). Такий вибір затвердника зумовлений, насамперед, доброю сумісністю зі зв'язуючим та здатністю затверднювати епоксидіановий олігомер ЕД-20 за механізмом поліприєднання (без виділення побічних продуктів) за кімнатної температури чи при незначному нагріванні. Основні характеристики *pera* згідно з ТУ 2413-214-00203312-2002: зовнішній вигляд – рідина від світло-жовтого до темно-бурого кольору без механічних включень, допускається зеленкувате забарвлення; масова частка загального нітрогену – не менше 30%; хлор-іон відсутній; масова частка мінеральних домішок – не більше 0,2%; масова частка кубового залишку, який кипить

за температури 200°C – в межах 65–75%; масова частка третинних аміногруп – 5–9%; масова частка азоту, який відтитровується кислотою – в межах 19,5–22,0%; масова частка води – не більше 2%; затверднювальна здатність – не більше 1,5 год.

При виборі антипіренів були розглянуті перспективи використання інертних та реакційноздатних сполук для зниження горючості полімерних матеріалів. Не зважаючи на значні обсяги виробництва адитивних антипіренів, в світовій практиці щорічно знижуються темпи їх використання. Натомість все більш популярною є хімічна модифікація полімерів, пов'язана із застосуванням реакційноздатних антипіренів [65].

Результати проведеного аналізу літературних даних [195, 196] щодо електронної та кристалічної будови солей купруму, структурних досліджень координаційних сполук купруму з органічними амінами свідчать про високу реакційну здатність солей купруму при взаємодії з нітрогеновмісними органічними речовинами. Як видно з електронної структури $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9 4p^0$, атоми купруму у ступені окиснення +2 на зовнішньому енергетичному рівні мають чотири вільні атомні орбіталі – одну s і три p . Тому солі купруму(II) є відмінними акцепторами електронів.

Електронна структура атома нітрогену $1s^2 2s^2 2p^3$ в органічних амінах вказує на те, що атом нітрогену має неподілену пару електронів. Відтак акцепторні атоми купруму неорганічних солей проявляють неабияку хімічну спорідненість з донорними атомами нітрогену органічних амінів та внаслідок протонізації атома нітрогену можуть утворювати міцні координаційні σ -зв'язки типу $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$ та $\text{H}^+ \rightarrow \text{N}$. Саме завдяки цьому в роботі передбачено спроможність солей купруму(II), завдяки взаємодії з амінними затвердниками епоксидних смол знижувати горючість полімерних матеріалів на їх основі.

Окрім того вибір антипіренів ґрунтувався на ретельному аналізі доступності, вартості, токсичності, можливості канцерогенного, мутагенного впливу чи інших шкідливих впливів на живі організми вихідних речовин, продуктів їх розкладання та горіння. Відтак як антипірени в роботі використовували неорганічні солі перехідних металів: купрум(II) сульфат,

купрум(II) гідроксокарбонат, купрум(II) гексафлуорсилікат, купрум(II) хлорид, купрум(II) флуорид, а також (з метою проведення порівняльної оцінки ефективності різних класів антипіренів) оксиди *d*-металів: ферум(III) оксид і купрум(II) оксид.

Таблиця 2.1 – Властивості купрум(II) сульфат пентагідрату та купрум(II) сульфату

Найменування показника	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuSO_4
Мольна маса, г/моль	249,685	159,6
Зовнішній вигляд	синій	сіро-білий
Густина, г/см ³	2,29	3,60
Температура плавлення, °С	110 (зневоднення)	560 (розкладання)
Розчинність у воді	1,055 моль (10°C); 1,26 моль (20°C); 1,502 моль (30°C)	
Магнітна сприйнятливість (χ), см ³ /моль	1330 · 10 ⁻⁶	
Показник заломлення (n_D)	1,514–1,544	1,724–1,739
Кристалічна ґратка	пр. гр. <i>P1</i> , $a = 5,986 \text{ \AA}$, $b = 6,141 \text{ \AA}$, $c = 10,736 \text{ \AA}$, $\alpha = 77,333^\circ$, $\beta = 82,267^\circ$, $\gamma = 72,567^\circ$	пр. гр. <i>Pnma</i> , $a = 8,39 \text{ \AA}$, $b = 6,69 \text{ \AA}$, $c = 4,83 \text{ \AA}$
Стандартна ентальпія утворення, кДж/моль	–	–769,98

Безводний купрум(II) сульфат CuSO_4 у вигляді дрібнокристалічного порошку світло сірого кольору отримували шляхом зневоднення купрум(II) сульфат пентагідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при обережному нагріванні. Купрум(II)

сульфат пентагідрат – синій кристалічний порошок, розчинний у воді, розчиненому у воді спирті та концентрованої хлоридній кислоті, вивірюється на повітрі. Основні властивості купрум(II) сульфат пентагідрату та безводного купрум(II) сульфату наведені в табл. 2.1 [197–199].

Згідно з [200] купрум(II) сульфат пентагідрат є негорючою речовиною, належить до 2 класу небезпечності, ЛД₅₀ становить 300 мг/кг, ГДК в робочій зоні 1 мг/м³, небезпечна для життя чи здоров'я концентрація – 100 мг/м³. Важливо, що мідний купорос має яскраво виражені фунгіцидні властивості і широко застосовується для захисту деревини від гниття, для запобігання ураження грибок стін, стель, підлоги, а також використовується в харчовій промисловості як добавка до їжі E519.

Купрум(II) гідроксокарбонат (CuOH)₂CO₃, який зустрічається в природі як мінерал малахіт, – кристали темно-зеленого кольору, нерозчинні у воді. Властивості купрум(II) гідроксокарбонату наведені в табл. 2.2 [197].

Таблиця 2.2 – Властивості купрум(II) гідроксокарбонату

Найменування показника	(CuOH) ₂ CO ₃
Мольна маса, г/моль	221,114
Зовнішній вигляд	зелений порошок
Густина, г/см ³	4
Температура плавлення, °С	200
Температура кипіння, °С	290 (розкладання)
Розчинність у воді	нерозчинний
Кристалічна ґратка	пр. гр. $P2_1/a$; $a = 9,502(1)$, $b = 11,974(1)$, $c = 3,24(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98,75(1)^\circ$
Стандартна ентальпія утворення, кДж/моль	-595

ЛД₅₀ купрум(II) гідроксикарбонату становить 159 мг/кг, ГДК в робочій зоні 1 мг/м³, небезпечна для життя чи здоров'я концентрація – 100 мг/м³ [200]. Найчастіше купрум(II) гідроксикарбонат у складі мінералу застосовується як декоративний камінь для виготовлення прикрас та різноманітних предметів декору для інтер'єру. При високому вмісті руди купрум(II) гідроксикарбонат слугує сировиною для отримання міді. З малахітової крихти виготовляють пігменти та фарби [201].

Купрум(II) гексафлуорсилікат, сині гігроскопічні кристали, отримували шляхом безпосередньої взаємодії гексафлуорсилікатної кислоти та купрум(II) оксиду. Кристалогідрат $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добре розчиняється у воді, слабо розчиняється в спирті. Властивості купрум(II) гідроксикарбонату наведені в табл. 2.3 [197].

Таблиця 2.3 – Властивості купрум(II) гексафлуорсилікату

Найменування показника	$\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Мольна маса, г/моль	205,62
Зовнішній вигляд	білий порошок з блакитним відтінком
Густина, г/см ³	2,56
Температура плавлення, °C	>167
Кристалічна ґратка	Пр.гр. R3, $a = 10,998(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 111,29(1)^\circ$
Розчинність у воді, г у 100 г H ₂ O	безводний – 73,5 (0°C), 81,6 (20°C), 93,2 (75°C)

Відомості про небезпечність купрум(II) гексафлуорсилікату в літературних джерелах відсутні, однак таку інформацію можна почерпнути аналізуючи сфери застосування цієї солі. Зокрема, відомо про застосування купрум(II) гексафлуорсилікату як компоненту препарату фторкальцит в стоматології для десенсибілізації шийки зуба, локальної профілактики і лікування карієсу зубної

емалі, мінерального пломбування фіссури зуба. Купрум(II) гексафлуорсилікат використовують також як компонент бетону, консервант для деревини, розчин для рафінування кольорових металів, для отримання строкатого забарвлення та як фунгіцид. Подібно до інших розчинних флуорсилікатів, а, зокрема, цинк та магній флуосилікатів, купрум(II) гексафлуорсилікат застосовують для надання цементу водонепроникності [202].

Купрум(II) флуорид CuF_2 у вигляді білих гігроскопічних кристалів отримували внаслідок висушування світло блакитних кристалів кристалогідрату $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Купрум(II) флуорид слабо розчиняється у холодній воді, але розчиняється в аміаку, флуоридній, хлоридній і нітратній кислотах, піридині, етилацетаті. Властивості купрум(II) флуориду дигідрату та купрум(II) флуориду наведені в табл. 2.4 [203].

Таблиця 2.4 – Властивості купрум(II) флуориду дигідрату та купрум(II) флуориду

Найменування показника	$\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuF_2
Мольна маса, г/моль	137,573	101,543
Зовнішній вигляд	блакитний	білий
Густина, г/см ³	2,934	4,23
Температура плавлення, °С	130	836 (розкладання)
Магнітна сприйнятливість (χ), см ³ /моль	1050 · 10 ⁻⁶	
Кристалічна ґратка	пр. гр. $I2/m$, $a = 6,416 \text{ \AA}$, $b = 7,397 \text{ \AA}$, $c = 3,301 \text{ \AA}$, $\beta = 99,6^\circ$	пр. гр. $Fm3m$, $a = 5,417 \text{ \AA}$
Стандартна ентальпія утворення, кДж/моль	–	–538,9

Загалом існує мало конкретної інформації щодо токсичності купрум(II) флуориду. ГДК в робочій зоні 1 мг/м^3 , небезпечна для життя чи здоров'я концентрація – 100 мг/м^3 [200]. Флуориди металів, як правило, безпечні при низьких концентраціях і в багатьох країнах додаються до води для захисту від карієсу. Відомо також про застосування цієї солі як інсектициду та у виробництві кераміки.

Купрум(II) хлорид CuCl_2 , порошок коричневого забарвлення, отримували після висування блакитно-зелених кристалів купрум(II) хлорид дигідрату $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Як безводна, так і дигідратна форми зустрічаються в природі як мінерали толбачіт і еріохальцит відповідно. Сіль добре розчинна у воді, етанолі, метанолі, ацетоні. Властивості купрум(II) хлориду наведені в табл. 2.5 [204].

Таблиця 2.5 – Властивості купрум(II) хлориду

Найменування показника	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuCl_2
Мольна маса, г/моль	170,49	134,45
Зовнішній вигляд	зелені кристали	коричневий порошок
Густина, г/см ³	2,51	3,39
Температура плавлення, °С	110 (зневоднення)	498
Температура кипіння, °С	–	993 (розкладання)
Кристалічна ґратка	пр. гр. <i>Pbmn</i> ; $a = 7,4141(4) \text{ \AA}$, $b = 8,0886(5) \text{ \AA}$, $c = 3,7458(3) \text{ \AA}$	пр. гр. <i>I2/m</i> , $a = 6,70 \text{ \AA}$, $b = 3,30 \text{ \AA}$, $c = 6,67 \text{ \AA}$, $\beta = 118,38^\circ$
Розчинність у воді, г у 100 г H_2O	110,4(0°C); 192,4(100°C)	75,7 (25°C)
Стандартна ентальпія утворення, кДж/моль	–217,9	215

ЛД₅₀ купрум(II) хлориду становить 120–145 мг/кг, ГДК в робочій зоні 0,5 мг/м³, небезпечна для життя чи здоров'я концентрація – 100 мг/м³ [200]. Купрум(II) хлорид використовується в піротехніці як синьо-зелений барвник, для міднення металів, як каталізатор для крекінгу, як протрава при фарбуванні тканин.

Купрум(II) оксид, кристали чорного кольору, які за звичайних умов доволі стійкі, практично нерозчинні у воді. Кристали CuO – моноклінні (пр. гр. C2/c; $a = 4,6809(9)$, $b = 3,4176(7)$, $c = 5,122(1)$ Å, $\beta = 99,78(2)^\circ$). В природі зустрічаються у вигляді мінералу тенориту. ГДК в робочій зоні 1 мг/м³, небезпечна для життя чи здоров'я концентрація – 100 мг/м³ [200]. Купрум(II) оксид найчастіше застосовується для отримання міді та солей купруму. На основі купрум(II) оксиду виготовляють консерванти для деревини. В кераміці цю сіль застосовують як пігмент для отримання синьої, червоної, зеленої, а іноді й сірої, рожевої чи чорної глазури. Відомо про використання купрум(II) оксиду як біологічної добавки для тварин. В композиціях для отримання синього полум'я купрум(II) оксид виступає в ролі барвника [205].

Ферум(III) оксид Fe₂O₃, порошок червоно-коричневого кольору, який в природі зустрічається як мінерал магнетит. Оксид може існувати у трьох структурних модифікаціях – α -, γ -, δ -Fe₂O₃. Найбільш поширеною з них є α -модифікація, оксид саме цього типу перебуває у природі у вигляді мінералів. α -Fe₂O₃ є парамагнітним, плавиться при дуже високій температурі (1565°C) та має велике значення стандартної ентальпії утворення (–824,2 кДж/моль). ЛД₅₀ ферум(III) оксиду становить 10 г/кг, ГДК в робочій зоні 10 мг/м³, небезпечна для життя чи здоров'я концентрація – 2500 мг/м³ [200]. Ферум(III) оксид застосовується при виплавці чавуну в доменному процесі, як каталізатор у виробництві аміаку та як компонент кераміки, кольорових цементів та мінеральних фарб, при термітному зварюванні сталевих конструкцій, як носій аналогової та цифрової інформації (наприклад, звуку та зображення) на магнітних стрічках, як полірувальний засіб (червоний крокус) для сталі та скла. У харчовій промисловості ферум(III) оксид застосовується як харчовий барвник E172 [206].

2.2. Технологія отримання металкоординованих епоксіамінних композицій

З метою отримання металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою необхідно було розробити відповідну технологію. На першому етапі досліджень апробовано можливість сумісного застосування усіх компонентів композиції в одній системі та можливість затверднення зразків епоксіамінних композицій в присутності запропонованих антипіренів. Завдяки підбору найоптимальніших варіантів попередньої підготовки інгредієнтів композиції, послідовності їх введення в систему, температурних та часових параметрів затверднення вдалося забезпечити механічну, кінетичну та термодинамічну сумісність усіх компонентів системи, досягнути ефекту максимальної фізико-хімічної взаємодії та однорідності у всьому об'ємі композицій. Внаслідок цього було отримано структурно однорідні, з глянцевою поверхнею, естетично привабливі епоксиполімерні матеріали зі своєрідним забарвленням [207].

Металкоординовані епоксіамінні композиції отримували за допомогою двох методів, які відрізняються між собою способом та формою введення антипірену в реакційне середовище [208]. Перший – загальноприйнятий метод, який передбачає безпосередню взаємодію усіх компонентів системи [зв'язуюче – затвердник – антипірен]. Другий – розроблений нами оригінальний метод, суть якого полягає в інкорпоруванні синтезованого заздалегідь антипірена-затвердника в епоксиполімерну матрицю.

І метод. Безпосередня взаємодія вихідних компонентів. За цим методом змішували необхідні кількості зв'язуючого, епоксидіанового олігомеру ЕД-20, та амінного затвердника *рера*. Після цього, не припиняючи перемішування, додавали необхідну кількість відповідного антипірену. Після введення антипірену в процесі перемішування, як правило, фіксували зміну забарвлення утвореної композиції, що свідчило про хімічне зв'язування антипірену із затвердником під час структурування композиції.

II метод. Інкорпорування антипірена-затвердника в зв'язуюче. За цим способом спочатку синтезували антипірен-затвердник у вигляді хелатних амінокупрокомплексів шляхом прямої взаємодії відповідної солі перехідного металу (здебільшого неорганічної солі купруму(II)) з амінним затвердником епоксидних смол, здебільшого, *рера*. Отриманий продукт витримували впродовж кількох днів за кімнатної температури до появи придатних для рентгеноструктурного аналізу кристалів комплексу. Утворені кристалічні амінокупрокомплекси змішували зі зв'язуючим, епоксидіановим олігомером ЕД-20, у певному співвідношенні та ретельно перемішували до моменту утворення однорідної композиції.

Паралельно готували епоксіамінну композицію без додавання антипірену, так звану вихідну композицію, шляхом змішування відповідної кількості зв'язуючого та затвердника.

Приготовані за одним із запропонованих методів композиції заливали у форми та витримували впродовж 24 годин за кімнатної температури до повного затверднення. Зовнішній вигляд отриманих композиційних матеріалів показані в Додатку Е.

2.3. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгенівські дослідження будови речовини проводили для хелатних комплексів – антипіренів-затвердників епоксидних смол: $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$. Характеристики рентгеноструктурного експерименту та рентгенографічні параметри для синтезованих хелатних амінокупрокомплексів наведені в табл. 2.6. Координати атомів та ізотропні параметри теплових зміщень для досліджених кристалічних структур хелатних амінокупрокомплексів винесені в Додаток Д.

Рентгеноструктурний аналіз використовували з метою дослідження кристалічної структури синтезованих антипіренів-затвердників задля

встановлення взаємозв'язку між їх просторовою будовою та фізико-хімічними властивостями, серед яких спроможність синтезованих амінокупрокомплексів пригнічувати горіння. Щоб оцінити якість отриманих монокристалів усіх рентгеноструктурно досліджених комплексів попередньо використовували Метод Лауе. Це дало змогу вибрати якісні монокристали для проведення подальших вимірювань на відповідних монокристальних дифрактометрах.

Таблиця 2.6 – Характеристики рентгеноструктурного експерименту та рентгенографічні параметри для хелатних амінокупрокомплексів

Характеристика	$[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$	$[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Пр. гр.	$P \bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$T, \text{K}^{[a]}$	100(1)	100(1)	100(1)	293(2)	100(1)
$N_{\text{вимір}}^{[б]}$	4323	9039	3490	12317	5306
$N_{\text{незал}}^{[в]}$	2585	2993	3490	4038	1462
$N_{\text{викор}}^{[г]}$	2475	2993	3490	3593	1462
$P^{[д]}$	172	229	172	211	141
$R_1;$ wR_2	0,0193; 0,0544	0,0177; 0,0496	0,0706; 0,0744	0,0229; 0,0582	0,0394; 0,0705
$D_X^{[e]}$	1,869	1,710	1,803	1,505	1,644

^[a]Температура, при якій одержано рентгенівський масив для кристалу; ^[б]Число зареєстрованих відбить; ^[в]Число незалежних відбить; ^[г]Число використаних відбить (з $I \geq 2\sigma(I)$); ^[д]Число уточнюваних параметрів; ^[e]Розрахована питома густина, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Масиви інтегральних інтенсивностей дифрагованих на монокристалічних зразках рефлексів були отримані на монокристалічних дифрактометрах Xcalibur, оснащений низькотемпературною приставкою Oxford Cryosystem та CCD детектором, та ENRAF NONIUS CAD-4T (Mo K_{α} -випромінювання, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графітовий монохроматор). Використання низькотемпературної приставки дозволила проводити дослідження кристалів при температурі 100,0(1) К.

Отримані масиви дифракційних даних опрацьовували за допомогою програми CrysAlisPRO [209]. Кристалічні структури більшості комплексів розв'язували за допомогою програми SHELXS-97 й уточнювали за допомогою програми SHELXL-97, які імплементовані в пакет програм WinGX [210–214]. Кристалічну структуру хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ розв'язували за допомогою програм ShelXS або ShelXT й уточнювали за допомогою програми ShelXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX2 [215–217]. Позиції більшості негідрогенових атомів (Cu, Si, S, Cl тощо) визначали прямими методами, решта атомів – з різницевих синтезів Фур'є. Координати та параметри теплових зміщень для негідрогенових атомів уточнювали методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному (для атомів Н – в ізотропному) наближенні. В ряді випадків позиції атомів гідрогену визначали, виходячи із геометричних міркувань й уточнювали в моделі “вершника” [213]. В деяких структурах позиції атоми Н, які зв'язані із атомом О молекул води чи атомом N аміногруп знайдені із різницевих синтезів Фур'є та уточненні ізотропно, в окремих випадках – із фіксованою відстанню О–Н чи N–Н. Ці атоми гідрогену, зазвичай, беруть участь у формуванні розгалуженої системи водневих зв'язків, що дало змогу локалізувати їх на карті різницевої електронної густини. Всі необхідні рисунки, на яких візуалізовано фрагменти досліджених кристалічних структур, були виконані за допомогою програми DIAMOND 3,1 [218].

Критеріями достовірності моделі структури служили відсутність додаткових максимумів на різницевих синтезах Фур'є та значення факторів розбіжності R :

– фактор розбіжності:

$$R1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad (2.1)$$

– зважений фактор розбіжності:

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2} \quad (2.2)$$

– фактор добротності (*Goodness of Fit*):

$$Goof = S = \left\{ \frac{[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2} \quad (2.3)$$

де F_o та F_c – спостережувані та розраховані структурні фактори, w – ваговий коефіцієнт, n – число відбить, p – кількість уточнюваних параметрів.

2.4. Рентгенофазовий аналіз

Для ідентифікації кристалічних фаз деяких хелатних амінокупрокомплексів ($[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) були проведені рентгенодифрактометричні дослідження на порошковому дифрактометрі DRON-3 М (Cu K_α -випромінювання) та HZG-4A (Cu K_α -випромінювання). Для послаблення ефекту домінуючої орієнтації зерен (текстури), зразки, попередньо розтерті в порошок, просіювали через сита з діаметрами отворів 20, 40 та 60 мкм. Запис дифрактограм здійснювали у комп'ютерний файл. Після індексування дифракційних піків на порошковій дифрактограмі (з використанням даних отриманих із монокристальних досліджень), були уточнені профільні і структурні

параметри методом Рітвельда за допомогою комплексу програм FullProf Suite [219]. Індексуння порошкограм проводилось автоматично за методиками [220] з використанням програми DICVOL91 [221] та INDP, що входить до комплексу програм CSD [222].

Оцінка достовірності вибраної моделі проводилась за значеннями факторів розбіжності R :

– профільний фактор розбіжності:

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}} \times 100, \% \quad (2.4)$$

– зважений профільний фактор розбіжності:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \times 100, \% \quad (2.5)$$

– Бреґівський фактор розбіжності (аналог R_I у CSD):

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \times 100, \% \quad (2.6)$$

– очікуваний фактор розбіжності:

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P + C}{\sum (w_i \cdot y_{oi})^2} \right)^{1/2} \times 100, \% \quad (2.7)$$

– фактор добротності опису профілю:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.8)$$

де y_{oi} та y_{ci} – спостережувана та розрахована інтенсивність на i -тому кроці відповідно, $w_i = \frac{1}{y_{oi}}$, " I_o " та I_c – спостережувані та розраховані інтенсивності відбить; N – кількість вимірних точок; P – кількість уточнюваних параметрів; C – кількість функцій обмеження.

Дифрактограми отримані із полікристалічних зразків деяких хелатних амінокупрокомплексів винесені в Додаток Г.

2.5. ІЧ-спектроскопія

Для вивчення взаємодії, яка відбувається між антипіреном та компонентами полімерної композиції, проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження. Суть методу ґрунтується на вимірюванні характеристичних смуг поглинання інфрачервоного випромінювання функціональними групами певних речовин [223].

ІЧ спектри затвердників (*pepa*, *deta*), антипіренів-затвердників (хелатних амінокупрокомплексів) та металклоординованих епоксіамінних композицій записували на ІЧ-спектрометрі PerkinElmer Spectrum Two FTIR в інтервалі частот 4000–500 cm^{-1} з роздільною здатністю 2 cm^{-1} . ІЧ-вимірювання проводили як з твердофазними зразками (хелатні амінокупрокомплекси та полімерні композиції), спресованими у гранули із спектроскопічно чистим KBr, так і зі зразками у рідкому стані (*pepa*, *deta*) з використанням кювети, виготовленої з KBr. Результати досліджень (ІЧ-спектри) реєстрували на електронний носій з використанням персонального комп'ютера. ІЧ-спектри досліджених речовин винесено у Додаток В.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджені традиційні амінні затвердники епоксидних смол *pepa* та *deta*, отримані в роботі антипірени-затвердники $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$,

$[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{deta})](\text{OH})_2$ та епоксіамінні композиції ЕД/*пера*, ЕД/*пера*- CuSO_4 , ЕД/*пера*- CuCO_3 , ЕД/*пера*- CuSiF_6 , ЕД/*пера*- CuCl_2 .

2.6. Дериватографія

Термічну поведінку антипіренів (неорганічних солей *d*-металів), затвердників (*пера*, *deta*), антипіренів-затвердників (хелатних амінокупро-комплексів) та отриманих на їх основі металкоординованих епоксіамінних композицій вивчали методом дериватографії. За допомогою цього методу визначали втрату маси зразка (термогравіметрія TG), швидкість зміни маси (диференційна термогравіметрія DTG) та теплові ефекти, які супроводжують процеси термоокисної деструкції (диференційно-термічний аналіз ДТА).

Термограми записували на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою персонального комп'ютера. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали зі швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$. Наважка становила 100 мг. Еталонною речовиною був алюміній оксид.

Вивчали процеси термоокисної деструкції амінного затвердника епоксидних смол *пера*, солей *d*-металів у вільному незв'язаному стані $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, антипіренів-затвердників $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, епоксіамінних композицій ЕД/*пера*, ЕД/*пера*- CuSO_4 , ЕД/*пера*- CuCO_3 , ЕД/*пера*- CuSiF_6 , ЕД/*пера*- CuF_2 , ЕД/*пера*- CuCl_2 , деревинностружкові зразки з використанням епоксидних композицій ЕД/*пера* та ЕД/*пера*- CuSiF_6 .

2.7. Визначення схильності до займання та самозаймання

Схильність до займання та самозаймання оцінювали за значеннями температур займання та самозаймання. Температури займання та самозаймання амінних затвердників у вільному некоординованому стані визначали згідно з

п. 7.7 і п. 7.9 ДСТУ 8829:2019. При визначенні температур займання та самозаймання антипіренів затвердників та зразків полімерів на основі епоксіамінних композицій керувалися п. 7.8 і п. 7.10 ДСТУ 8829:2019.

Температуру займання амінних затвердників визначали у відкритому тиглі. За температуру займання приймали середнє арифметичне значення температури займання, поміряної для трьох зразків, з врахуванням поправки на атмосферний тиск, яку обчислювали за формулою:

$$\Delta t = 0,27(101,3 - p_a), \quad (2.9)$$

де p_a – атмосферний тиск, кПа.

При визначенні температури самозаймання затвердників за температуру самозаймання приймали найменшу температуру, при якій відбувалося самозаймання зразка, а при температурі на 2°C нижчій самозаймання не відбувалося після п'ятиразового випробування.

Окрім того для визначення температури займання та самозаймання готували по 10 зразків антипіренів-затвердників та по 10 полімерних зразків металкоординованих епоксіамінних композицій циліндричної форми діаметром 45 мм масою 3 г. Перед випробуваннями зразки затверднених композицій кондиціонували за температури $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ впродовж 20 год., а потім охолоджували до температури довкілля.

Для визначення температури займання нагрівали реакційну камеру до температури 300°C . Регулюючи подачу газу і повітря до пальника, формували полум'я газового пальника довжиною (10 ± 2) мм. У контейнер поміщали зразок досліджуваного матеріалу та вносили в реакційну камеру. До зразка, на відстані (10 ± 1) мм від його поверхні, підносили газовий пальник і за допомогою дзеркала спостерігали за поведінкою зразка в камері. За температуру випробування приймали покази термомпарі, яка вимірювала температуру зразка.

Якщо займання зразка матеріалу відбувалося за температури випробування, то дослід завершували, фіксували значення температури,

контейнер із зразком виймали з камери. Наступні досліді проводили з новим зразком при температурі на 50°C нижчій. Якщо впродовж 20 хвилин не відбулося займання зразка або до цього часу зразок повністю переставав виділяти дим, то дослід також завершували і робили відмітку про відмову.

Послідовно використовуючи нові зразки і змінюючи температуру випробування, визначали мінімальну температуру зразка, за якої під час витримки в печі не більше ніж 20 хв. відбувається його займання з подальшим горінням більше ніж 5 с після видалення пальника, а за температури меншої на 10°C займання відсутнє.

При визначенні температури самозаймання робочу камеру нагрівали до температури 500°C. Газовий пальник не використовували. Зразок матеріалу поміщали у контейнер та вносили в реакційну камеру після встановлення в камері стаціонарного температурного режиму.

Якщо за заданої температури відбувалося самозаймання, то проводили наступні випробування за нижчої на 50°C температури. Якщо ж самозаймання не відбувалося впродовж 20 хвилин чи до моменту повного припинення димовиділення, то фіксували відмову і дослід припиняли.

Визначали мінімальну температуру робочої камери, при якій відбувалося займання і подальше горіння зразка понад 5 с, а при меншій на 10°C температурі спостерігалася відмова.

За температуру займання чи самозаймання досліджуваного матеріалу приймали середнє арифметичне значення двох температур, які відрізнялися між собою не більше як на 10°C. При одній з цих температур спостерігається займання чи самозаймання трьох зразків, тоді як при іншій температурі не відбувається займання чи самозаймання трьох зразків.

Температури займання та самозаймання визначали для аміних затвердників епоксидних смол *pepa*, *deta*, *eda*, синтезованих в роботі антипіренів-затвердників $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ немодифікованої епоксіамінної композицій ЕД/*pepa* та металкоординованих епоксіамінних композицій ЕД/*pepa*- CuSO_4 , ЕД/*pepa*- CuCO_3 ,

ЕД/репа-CuSiF₆, ЕД/репа-CuF₂, ЕД/репа-CuCl₂, ЕД/репа-Cu(OH)₂ та ЕД/репа-Fe₂O₃.

2.8. Випробування на горючість

Горючість металкоординованих епоксіамінних композицій оцінювали згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.3). Для кожної з досліджуваних композицій були виготовлені по три дослідні зразки розмірами 150×60×5 мм. Перед випробуваннями зразки поміщали у вентиляльовану сушильну шафу за температури (60±5)°C на 20 год. Потім дослідні зразки, не виймаючи із шафи, охолоджували до температури довкілля. Після кондиціонування дослідні зразки зважували та поміщали в склотканинний мішечок.

Зразок досліджуваного матеріалу закріплювали в тримачі у вертикальному положенні. Вмикали прилад для реєстрації температури, запалювали газовий пальник та регулювали витрату газу так, щоб температура газоподібних продуктів горіння в керамічній камері становила (200±5)°C. Далі в камеру вносили тримач із зразком у вертикальному положенні для вогневих випробувань. Випробування здійснювали впродовж (300±2) с або до досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння матеріалу, фіксуючи при цьому час досягнення цієї температури.

Якщо максимальна температура під час проведення випробувань не перевищувала 260°C, то випробування проводили впродовж (300±2) с. При перевищенні максимальної температури 260°C випробування припиняли за умови досягнення максимальної температури. Вимикали пальник, а зразок витримували в камері до повного охолодження. Після цього зразок виймали з камери та зважували.

Обчислювали максимальний приріст температури (Δt_{\max}) та втрату маси зразка (Δm):

$$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_o, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2.10)$$

де t_{\max} – максимальна температура газоподібних продуктів горіння досліджуваного матеріалу, °С; t_0 – початкова температура випробування, яка дорівнює $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$.

$$\Delta m = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100, \% \quad (2.11)$$

де m_n – маса зразка до випробування, г; m_k – маса зразка після випробування, г.

За значеннями максимального приросту температури та втрати маси зразка визначали групу горючості матеріалів:

$t_{\max} < 60^\circ\text{C}$ та $\Delta m < 60\%$ – важкогорючі матеріали;

$t_{\max} > 60^\circ\text{C}$ або/та $\Delta m > 60\%$ – горючі матеріали.

Залежно від часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння визначали клас горючих речовин:

$\tau > 240$ с – важкозаймисті;

$30 \text{ с} \leq \tau \leq 240$ с – середньої займистості;

$\tau < 30$ с – легкозаймисті матеріали.

Оцінку групи горючості проводили для епоксіамінних композицій ЕД/рера, ЕД/рера- CuSO_4 , ЕД/рера- CuCO_3 , ЕД/рера- CuSiF_6 , ЕД/рера- CuF_2 , ЕД/рера- CuCl_2 , ЕД/рера- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та ЕД/рера- Fe_2O_3 , деревинностружкових зразків з використанням епоксидних композицій ЕД/рера та ЕД/рера- CuSiF_6 .

2.9. Вогневі випробування

Стійкість до горіння при дії полум'я газового пальника та категорію стійкості досліджуваних зразків до горіння визначали за UL 94. Розміри зразків для проведення досліджень становили $125 \times 13 \times 5$ мм. Перед випробуваннями проводили кондиціонування зразків впродовж 48 годин при температурі 25°C та відносній вологості 50%. При проведенні тесту на поширення полум'я в горизонтальному напрямку на зразки наносили позначки перпендикулярні до

повздожньої осі зразка на відстані 25 і 100 мм від кінчика зразка, на який діяли полум'ям. Зразок закріплювали в затискачі за кінець протилежний до нанесеної позначки у 25 мм з розташуванням повздожньої осі в горизонтальному положенні, а поперечної – під кутом 45° до горизонталі. Під зразком на відстані 10 мм закріплювали сітку таким чином, щоб положення вільного кінця зразка співпадало з краєм сітки.

Регулювали подачу метану до пальника для отримання полум'я потужністю 50 Вт. До вільного кінця зразка підносили полум'я пальника на 30 с або до досягнення полум'ям позначки 25 мм, після чого полум'я видаляли. Фіксували тривалість τ (с) горіння зразка та довжину ділянки пошкодженої полум'ям L (мм). Випробування завершували після досягнення полум'ям позначки 100 мм. Лінійну швидкість горіння визначали за формулою:

$$v = \frac{60L}{t}, \text{ мм/хв.} \quad (2.12)$$

де L – довжина ушкодженої полум'ям ділянки зразка, мм; t – час, с.

Якщо швидкість горіння між позначками 25 мм і 100 мм не перевищувала 40 мм/хв. або ж горіння припинялося до досягнення позначки 100 мм, то матеріал класифікувався як НВ.

У випадку, коли швидкість горіння неможливо визначити (зразок згасав після видалення полум'я пальника) з метою визначення вищої категорії стійкості до горіння, до якої може належати матеріал, проводили дослідження на визначення часу горіння та тління вертикально закріпленого зразка. Проведення цього тесту передбачає закріплення зразка у затискачі так, щоб його повздожня вісь розташовувалась вертикально, а нижній кінець знаходився на віддалі 300 мм від шару гігроскопічної вати.

Газовий пальник у вертикальному положенні на відстані не менш як 150 мм запалювали та регулювали так, щоб висота полум'я становила (20 ± 1) мм. Під час випробувань до центру вільного нижнього кінця зразка підносили полум'я

пальника на 10 с. Надалі пальник забирали від зразка більш як на 150 мм та фіксували тривалість самостійного горіння зразка t_1 . Після припинення горіння полум'я повторно підносили до зразка. Аналогічно, як і в першому випадку, через 10 с полум'я забирали від зразка та визначали тривалість горіння t_2 і тління t_3 . Класифікація матеріалів за результатами тесту наведена в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Класифікація матеріалів при вертикальному горінні

Критерії оцінки	V-0	V-1	V-2
Час горіння зразка після кожної дії полум'я t_1 чи t_2 , с	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Сумарний час горіння п'яти зразків, с	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Тривалість горіння і тління зразка після другого піднесення полум'я, с	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Наявність зразків, які прогоріли до затискача	–	–	–
Наявність палаючих крапель, які запалювали вату	–	–	–

Вогневі випробування здійснювали для зразків епоксіамінних композицій (ЕД/перера, ЕД/перера-CuSO₄, ЕД/перера-CuCO₃, ЕД/перера-CuSiF₆) та деревинностружкових зразків отриманих з використанням епоксидних композицій ЕД/перера та ЕД/перера-CuSiF₆.

2.10. Визначення коефіцієнта димоутворення

Для визначення коефіцієнта димоутворення в режимі тління та в режимі полум'яного горіння згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.19) готували полімерні зразки металкоординованих епоксіамінних композицій (ЕД/перера, ЕД/перера-CuSO₄, ЕД/перера-CuCO₃, ЕД/перера-CuSiF₆, ЕД/перера-CuF₂, ЕД/перера-CuCl₂) розмірами 20×20×10 мм. Підготовлені зразки перед випробуваннями витримували за

температури 20°C протягом 48 год. та зважували. Вимірювали оптичну густину диму, який утворюється при полум'яному горінні та тлінні зразка. В режимі горіння випробування проводили при густині теплового потоку 35 кВт·м⁻².

Таблиця 2.8 – Класифікація матеріалів за димоутворювальною здатністю

Група матеріалу за димоутворювальною здатністю	Коефіцієнт димоутворення, м ² /кг
З малою (низькою) димоутворювальною здатністю (група Д1)	до 50 включно
З помірною димоутворювальною здатністю (група Д2)	більше ніж 50 до 500 включно
З високою димоутворювальною здатністю (група Д3)	більше ніж 500

Коефіцієнт димоутворення (D_m) в м²/кг визначали за формулою:

$$D_m = \frac{V}{L \cdot m} \ln \frac{T_o}{T_{\min}}, \quad (2.13)$$

де V – об'єм камери вимірювання; L – довжина шляху променя світла в задимленому середовищі, м; m – маса зразка, кг; T_o – початкове значення світлопропускання, %; T_{\min} – кінцеве значення світлопропускання, %.

За значенням коефіцієнта димоутворення визначали групу матеріалу за димоутворювальною здатністю згідно з табл. 2.8.

2.11. Визначення вогнезахисних властивостей

Вогнезахисні властивості розроблених композицій оцінювали згідно з ГОСТ 16363-98. За даним методом визначали втрату маси деревини з нанесеним покриттям в результаті вогневих випробувань в сприятливих для акумуляції тепла

умовах. Для проведення досліджень готували 10 зразків деревини сосни у вигляді прямокутного бруска з поперечним перерізом 30×60 мм і довжиною волокон 150 мм. Спочатку зразки кондиціонували до досягнення вологості $(8 \pm 2)\%$. На кондиціоновані зразки з усіх сторін наносили покриття за допомогою пензля в два шари з інтервалом між нанесеннями 24 год. Після нанесення покриття зразки витримували при кімнатній температурі впродовж доби до повного затвердіння покриття. Перед випробуваннями зразки деревини кондиціонували, зважували та визначали витрату вогнегасного засобу (R , $\text{г}/\text{м}^2$) за формулою:

$$R = \frac{m_1 - m_2}{F}, \quad (2.14)$$

де m_1 – маса зразка перед спалюванням, г; m_2 – маса зразка до нанесення покриття, г; F – площа поверхні зразка, м^2 .

Надалі зразки випробували в керамічній трубці. Вмикали газовий пальник і при досягненні температури в трубці $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ вносили зразки та витримували під дією полум'я пальника впродовж 2 хв. Після припинення подачі газу в пальник зразки залишали в трубці до повного остигання, а потім зважували. Визначали втрату маси зразка (P , %) з точністю 0,1% за формулою:

$$P = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1}, \quad (2.15)$$

де m_1 – маса зразка до випробування г; m_2 – маса зразка після випробування, г.

Зразки, для яких не виконуються умови:

$$P_{cp} - P_i < 3, \text{ при } P_{cp} < 9;$$

$$P_{cp} - P_i < 5, \text{ при } 9 < P_{cp} < 25;$$

де P_{cp} – середнє арифметичне значення втрати маси, %; P_i – значення втрати маси одного із десяти досліджуваних зразків, %, відбракували а замість них спалювали

нові зразки і визначали середнє арифметичне отриманих результатів. За результат дослідження приймали середнє арифметичне результатів 10 визначень.

За значенням втрати маси зразка встановлювали групу вогнезахисної ефективності досліджуваного покриття:

I група вогнезахисної ефективності – втрата маси зразка не більше 9%;

II група вогнезахисної ефективності – втрата маси більше 9%, але не більше 25%;

засіб не забезпечує вогнезахист деревини – втрата маси більше 25%.

В роботі досліджували зразки деревини без покриття та з покриттями на основі немодифікованої (ЕД/репа) і металкоординованої (ЕД/репа-CuSiF₆) епоксіамінних композицій.

2.12. Квантово-хімічний аналіз

Обчисленнями DFT (Density Functional Theory) [224] проведено квантово-хімічне моделювання впливу процесів хелатування, що відбуваються в системах [затвердник епоксидних смол – антипірен], на зниження горючості отриманих металкоординованих епоксіамінних композицій. Обчислення електронної та атомної структури досліджуваних молекулярних, кристалічних та нанокластерних систем проводились за допомогою програми HyperChem версії 8.0.6. [225], використовуючи обмежений формалізм методу B3LYP з набором орбітальних базисів 6-31G*.

Спочатку будували відповідні структурні кластери за кристалографічними даними рентгеноструктурно вивчених сполук та переводили їх у формат, зручний для використання в програмі HyperChem. Розподіл зарядів на атомах (Додаток Є) обчислювали без геометричної оптимізації згенерованих структурних кластерів. Всі обчислення здійснювали виходячи з припущення, що згенеровані структурні кластери перебувають у вакуумі як ізольовані частинки.

Квантово-хімічний аналіз включав також обчислення енергій зв'язування складових частин металкоординованих епоксіамінних композицій та побудову

діаграм розподілу за енергіями молекулярних орбіталей хелатних амінокупрокомплексів (Додаток Ж).

Проводили квантово-хімічне моделювання процесів комплексоутворення в системах ЕД – *pepa* – CuSO₄, ЕД – *pepa* – CuCO₃, ЕД – *pepa* – CuSiF₆, ЕД – *pepa* – CuF₂, ЕД – *pepa* – CuCl₂, ЕД – *pepa* – CuO.

2.13. Термохімічні обчислення

Грунтуючись на значеннях енергій хімічних зв'язків, що виникають в хелатних комплексах здійснено термохімічне моделювання антипіренового впливу неорганічних солей перехідних металів на горючість модифікованих епоксіамінних композицій. Параметри пожежонебезпеки [226] досліджуваних речовин й матеріалів оцінювали за стандартною ентальпією утворення речовин ($\Delta H_{утв}^{\circ}$, кДж/моль) в газоподібному стані та стандартною ентальпією згоряння речовин ($\Delta H_{зг}^{\circ}$, кДж/моль) (або теплотою згоряння – $Q_{зг}$, кДж/кг) які обчислювали за відомим законом Гесса, виходячи зі значень енергій хімічних зв'язків, обчислених квантово-хімічно (див. розділ 2.12).

Термохімічні обчислення проводили для наступних речовин і матеріалів: *eda*, *deta*, [Cu(*deta*)]SO₄, [Cu(*deta*)CO₃], [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆, [Cu(*eda*)₂]Cl₂, [Cu(*deta*)₂]Cl₂, [Cu(*deta*)₂(OH)₂], ЕД/*pepa*, ЕД/(*deta*-CuSO₄)₂, ЕД/(*deta*-CuCO₃)₂, ЕД/(*pepa*-CuSiF₆)₂, ЕД/(*pepa*-CuCl₂)₂, ЕД/(*pepa*-Cu(OH)₂)₂.

2.14. Висновки та постановка завдання досліджень

Зважаючи на виняткову спроможність негорючих неорганічних солей перехідних металів, зокрема, неорганічних солей купруму(II) вступати в хімічну взаємодію з горючими нітрогеновмісними речовинами спрогнозовано перспективність їх застосування задля зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. З метою встановлення ефективності використання цих солей як антипіренів в епоксіамінних композиціях та виявлення

закономірностей послідовного взаємозв'язку “модифікація – структура – властивості” було передбачено проведення комплексу досліджень:

1. Розробити технологію отримання металкоординованих епоксіамінних композицій, що передбачає синтез антипіренів-затвердників з подальшим інкорпоруванням їх в полімерну матрицю.

2. На основі неорганічних сполук купруму(II) та амінного затвердника епоксидних смол *рера* отримати низку хелатних комплексів та вивчити їх кристалічну структуру.

3. З метою виявлення перспективності застосування синтезованих хелатних амінокупрокомплексів як антипіренів-затвердників епоксіамінних композицій провести їх кристалохімічний аналіз та вивчити поведінку в умовах термоокисної деструкції.

4. Шляхом інкорпорування антипіренів-затвердників в епоксиполімерну матрицю отримати зразки полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій.

5. Вивчити будову отриманих металкоординованих епоксіамінних композицій та виявити можливість участі антипіренів-затвердників у формуванні просторової сітки в процесі структурування композицій.

6. Провести порівняльну оцінку особливостей перебігу процесів термоокисної деструкції немодифікованої та металкоординованих епоксіамінних композицій.

7. Оцінити вплив синтезованих антипіренів-затвердників на основні показники пожежовибухонебезпечності (температури займання та самозаймання, групу горючості, коефіцієнт димоутворення в режимі тління та в режимі полум'яного горіння тощо) полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій.

8. Експериментально дослідити стійкість полімерних зразків на основі епоксіамінних композицій до горіння при дії полум'я газового пальника та категорію стійкості.

9. Провести квантово-хімічні обчислення процесів комплексоутворення, що реалізуються в системах [ЕД – *pера* – антипірен] в процесі структурування епоксіамінних композицій.

10. Здійснити математичне моделювання термічної поведінки зв'язаних у комплекс затвердників епоксидних смол, а також термохімічних перетворень, що відбуваються з металкоординованими епоксіамінними композиціями в умовах горіння.

11. Встановити ефективність використання розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ [ЗВ'ЯЗУЮЧЕ-ЗАТВЕРДНИК-АНТИПІРЕН] НА ЗНИЖЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

3.1. Синтез та кристалічна структура антипіренів-затвердників

В цьому розділі розглядаються синтез та кристалічна будова хелатних комплексів солей купруму(II) з поліаміновими лігандами, які в процесі формування полімерних матеріалів на основі епоксидних смол зі зниженою пожежною небезпекою відіграють роль антипіренів-затвердників модифікованих епоксіамінних композицій.

Хімічний склад та кристалографічні параметри синтезованих хелатних амінокупрокомплексів представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Кристалографічні характеристики досліджених автором хелатних комплексів солей купруму(II) з поліаміновими лігандами

№	Комплекс	Пр. гр.	a , Å α , °	b , Å β , °	c , Å γ , °	Літ.
1	[Cu(<i>deta</i>)H ₂ O]SO ₄ ·H ₂ O	$P\bar{1}$	7,2819(4) 83,590(3)	8,4669(4) 89,620(4)	8,7020(3) 84,946(4)	[227]
2	[{CuCO ₃ (<i>deta</i>)(H ₂ O)} ₂]·6H ₂ O	$P2_1/c$	7,4793(1)	7,1731(1) 98,129(2)	21,8567(3)	[228]
3	[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆	$P2_1/n$	8,9945(4)	9,6067(3) 91,460(4)	15,7357(8)	[229]
4	[Cu(<i>eda</i>) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl·	$P2_1/n$	6,193(5)	15,214(7) 98,5(1)	11,82(1)	[230]
5	[Cu(<i>deta</i>) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	$P2_1/c$	13,5036(2)	8,6387(1) 102,184(2)	13,8853(2)	*

* Неопубліковані результати

3.1.1. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Антипірен-затвердник у вигляді кристалів хелатного комплексу аква-(діетилентриаміну)-купрум(II) сульфату моногідрату $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезували прямою взаємодією кристалічного пентагідрату купрум(II) сульфату із *pera*. Мідний купорос (чда) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ висушували в термошафі за температури 250–260°C до повної втрати кристалізаційної води. Процес дегідратації супроводжувався перетворенням блакитних кристалів мідного купоросу у дрібнодисперсний білий порошок безводного CuSO_4 . Кристалічний $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,25 г, 5 ммоль) поміщали в порцелянову ступку і додавали 1 мл *pera*. Вміст ступки розтирали до появи однорідної синьо-фіолетової рідкої суспензії. Отриману суспензію залишали на кілька днів при кімнатній температурі до отримання синьо-фіолетових кристалів $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

У хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристалічна структура якого наведена на рис. 3.1, всі атоми N трьох аміногруп *deta* одночасно координуються одним атомом купруму(II) [231].

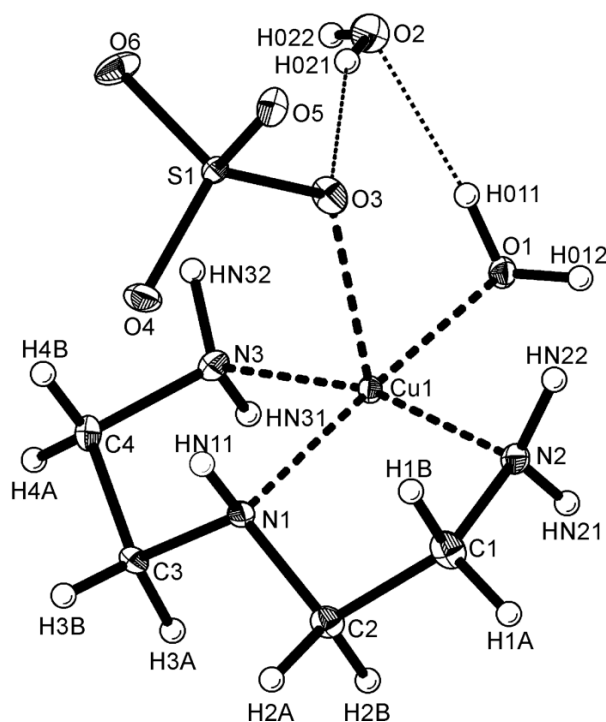


Рисунок 3.1 – Фрагмент незалежної частини структури $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Теплові еліпсоїди показані з 50% рівнем імовірності для неводневих атомів

Катіони комплексу мають склад $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ і є основними будівельними блоками в кристалічній структурі, тоді як протиіони складаються з гідратованих сульфат-аніонів. Міжатомні відстані та валентні кути комплексу наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Міжатомні відстані та валентні кути в структурі
 $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Валентний кут	$\omega, ^\circ$
Cu1–N1	1,997(1)	N1–Cu1–O1	177,15(5)
Cu1–N2	2,010(1)	N1–Cu1–N2	85,58(5)
Cu1–N3	2,011(1)	N1–Cu1–N3	85,07(5)
Cu1–O1	2,001(1)	N1–Cu1–O3	94,51(4)
Cu1–O3	2,421(1)	N2–Cu1–N3	166,88(5)
S1–O3	1,487(1)	N2–Cu1–O3	89,82(4)
S1–O4	1,461(1)	N3–Cu1–O3	100,07(4)
S1–O5	1,489(1)	O1–Cu1–N2	94,18(5)
S1–O6	1,491(1)	O1–Cu1–N3	94,70(5)
N1–C2	1,471(2)	O1–Cu1–O3	88,32(4)
N1–C3	1,478(2)	O3–S1–O4	110,49(6)
N2–C1	1,482(2)	O3–S1–O5	108,94(6)
N3–C4	1,487(2)	O3–S1–O6	108,63(6)
C1–C2	1,522(2)	O4–S1–O5	110,77(6)
C3–C4	1,522(2)	O4–S1–O6	110,21(6)
O1–H011	0,83(3)	O5–S1–O6	107,72(6)
O1–H012	0,82(3)	C2–N1–C3	116,6(1)
O2–H021	0,76(3)	N1–C2–C1	106,7(1)
O2–H022	0,73(2)	N1–C3–C4	106,7(1)
N1–HN11	0,87(2)	N2–C1–C2	108,3(1)
N2–HN21	0,84(2)	N3–C4–C3	108,1(1)

Закінчення таблиці 3.2

Зв'язок	d, Å	Валентний кут	ω , °
N2–HN22	0,86(2)	H011–O1–H012	111(3)
N3–HN31	0,89(2)	H021–O2–H022	109(3)
N3–HN32	0,92(2)	HN11–N1–C2	110(1)
C–H	0,97(1)	HN11–N1–C3	109(1)
		HN21–N2–HN22	113(2)
		HN31–N3–HN32	111(2)
		H1A–C1–H1B	108(1)
		H2A–C2–H2B	109(1)
		H3A–C3–H3B	109(1)
		H4A–C4–H4B	108(1)

Іон Cu^{2+} в комплексі п'ятикоординований трьома атомами N однієї тридентатної молекули (*deta*) і двома атомами O (H_2O і SO_4^{2-}). Координаційна сфера навколо центрального атома Cu(II) є деформованою квадратною пірамідою, де три атоми N (N1, N2 і N3) молекули *deta* і атом O1 молекули води формують основу піраміди, тоді як атом O3 сульфат-аніону займає апікальне положення. Відстані від кожного із трьох атомів N до Cu^{2+} практично однакові (Cu1–N1 1,997(1), Cu1–N2 2,010(1) і Cu1–N3 2,011(1) Å); осьовий зв'язок Cu–O набагато довший за зв'язок Cu–O в площині (Cu1–O3 2,421(1) та Cu1–O1 2,001(1) Å відповідно). Відхилення атома Cu1 від базисної площини лігандів у напрямку апікального атому O3 незначний $\sim 0,1$ Å.

Координаційна сфера Cu(II) може бути доповнена ще одним атомом O сульфат-аніону із сусіднього структурного фрагменту (рис. 3.2). Таким чином в елементарній комірці $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ виникає квадратна біпіраміда внаслідок додатковій координації центрального атома Cu1 атомом O5ⁱ (код симетрії: (i) 1 + x, y, z), який займає інше апікальне положення з протилежного боку квадратної піраміди (Cu1–O 5ⁱ 2,673(1) Å).

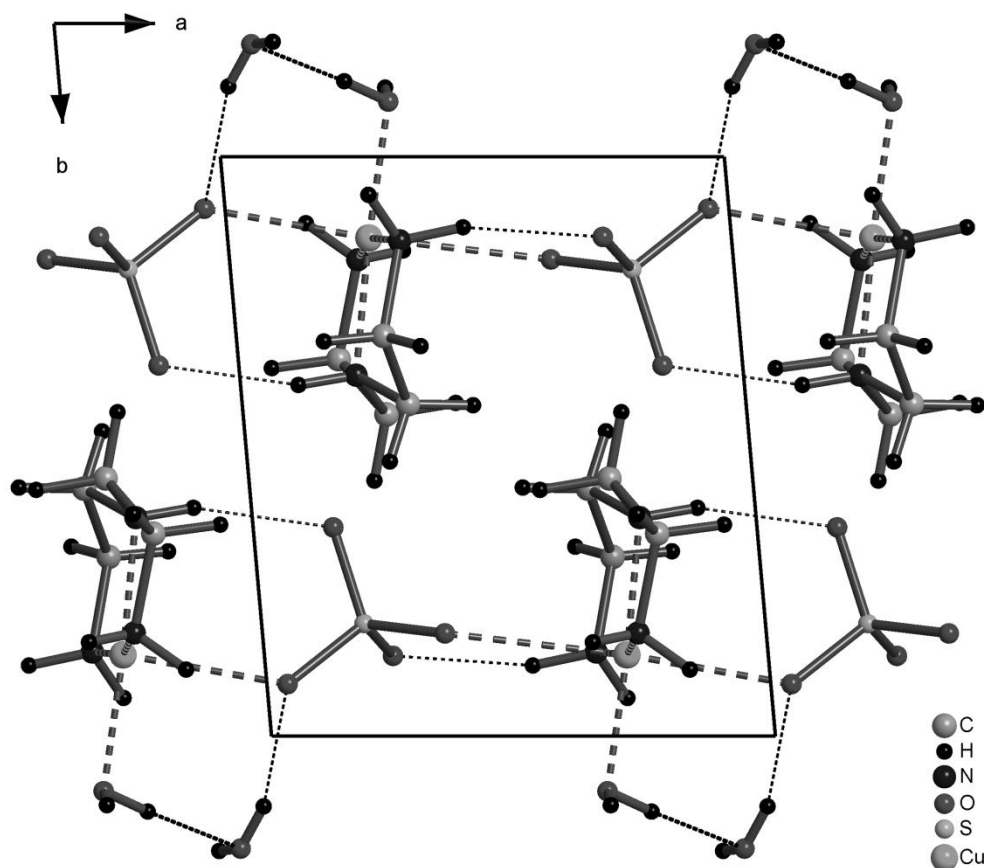


Рисунок 3.2 – ху-Проекція кристалічної структури $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В структурі $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сульфат-аніон має тетраедричну форму. Оточення атома S1 складається з атомів O3, O4, O5 і O6. Значення зв'язку S–O та валентних кутів O–S–O в середньому становлять 1,48 Å та 109° відповідно (табл. 3.2). Сульфат аніон гідратується кристалічною водою, яка, крім того, утворює водневий зв'язок з координованою з Cu(II) водою.

Комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ за допомогою координованої води зв'язує зовнішній сульфат-аніон через місткову молекулу кристалізаційної води. В результаті цього з відповідних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків утворюється дискретна одиниця $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.1). Як наслідок, в комплексі утворюється система надзвичайно міцних водневих зв'язків $\text{O}_3\text{S}-\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{OH}$ (H021 \cdots O3 і H011 \cdots O2 з відстанями 2,09(3) і 1,85(2) Å відповідно) (табл. 3.3).

Окрім внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, в структурі комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розгалужена система міцних міжмолекулярних водневих

зв'язків O–H \cdots O (H012 \cdots O5ⁱⁱⁱ відстань дорівнює 1,81(2) Å (код симетрії: (iii) 2 x, 2 y, 1 z)), а також зв'язків N–H \cdots O (табл. 3.3) мають ще більший вплив на формування кристалічної структури. Очевидно що укладка дискретних одиниць [Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O у шари також може бути пояснена наявністю водневих зв'язків [232, 233]. Утворені шари {[Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O}_n орієнтовані перпендикулярно до кристалографічного напрямку [010] (рис. 3.3).

Таблиця 3.3 – Геометричні характеристики (Å, °) водневих зв'язків в [Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O

Водневі зв'язки ^[a]	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O1–H011...O	0,83(2)	1,85(2)	2,668(2)	169(2)
O2–H021...O3	0,76(3)	2,09(3)	2,788(2)	152(3)
N1–HN11...O4	0,87(2)	2,06(2)	2,899(2)	162(2)
N3–HN31...O6 ⁱ	0,89(2)	2,07(2)	2,940(2)	167(3)
N2–HN21...O1 ⁱⁱ	0,84(2)	2,27(2)	3,086(2)	166(2)
N2–HN22...O3 ⁱⁱⁱ	0,86(2)	2,27(2)	3,077(2)	158(2)
O1–H012...O5 ⁱⁱⁱ	0,82(3)	1,81(2)	2,620(2)	169(2)
O2–H022...O6 ^{iv}	0,73(2)	1,99(2)	2,707(1)	169(3)
N3–HN32...O6 ^{iv}	0,92(2)	2,19(2)	3,078(2)	161(2)

[a] Коди симетрії: (i) –1+x, y, z; (ii) 1–x, 2–y, 1–z; (iii) 2–x, 2–y, 1–z; (iv) 2–x, 2–y, 2–z.

Для ідентифікації кристалічної фази був проведений рентгенофазовий аналіз полікристалічного зразка комплексу [Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O. В результаті аналізу дифракційної картини встановлено, що всі відбиття від атомних площин кристалічної ґратки індексуються в таких параметрах елементарної комірки: $a = 7,3043(2)$, $b = 8,5456(3)$, $c = 8,7152(3)$ Å, $\alpha = 83,789(3)$, $\beta = 89,433(5)$, $\gamma = 85,064(5)^\circ$, просторова група симетрії $P\bar{1}$ (рис. Г.1 Додатку Г). Отже, кристалічна фаза полікристалічного зразка виявилася хелатним комплексом [Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O.

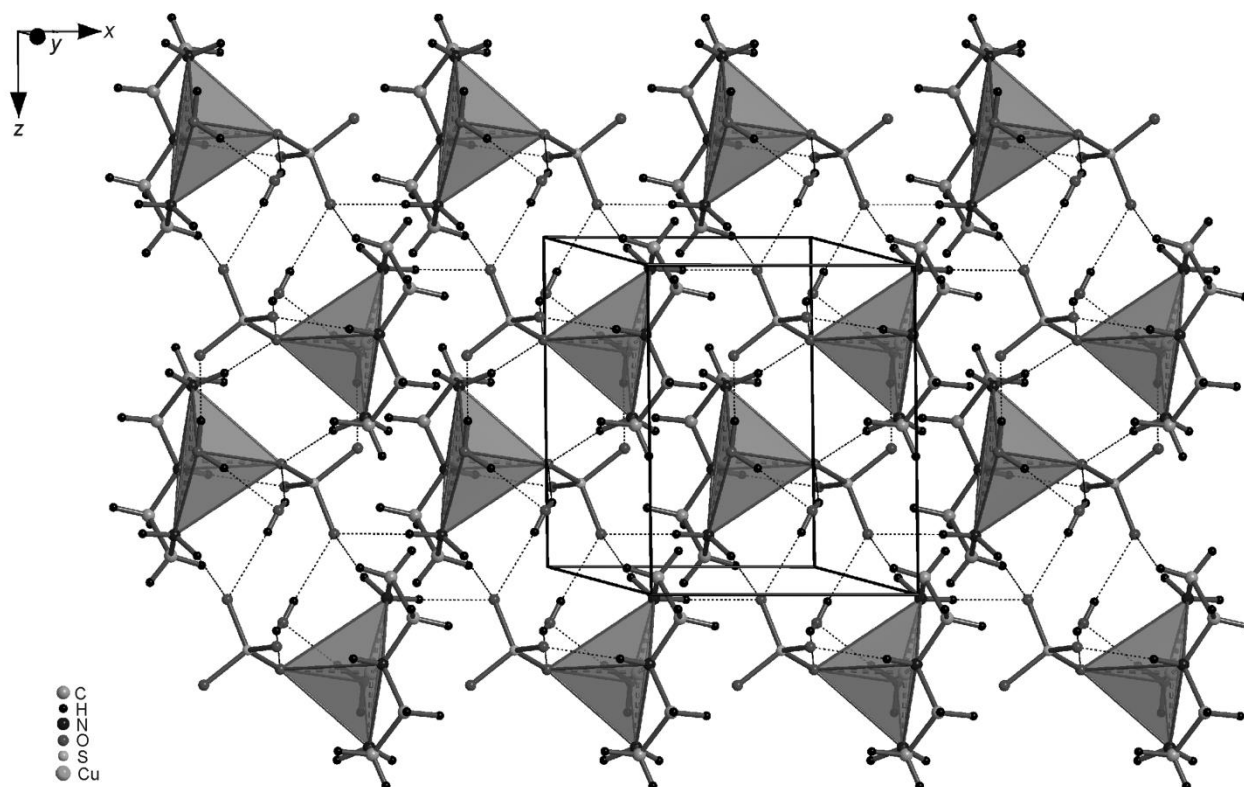


Рисунок 3.3 – Укладка дискретних одиниць $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у шари $\{[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, орієнтованих перпендикулярно до напрямку $[010]$ з представленою квадратно-пірамідальною координацією $\text{Cu}(\text{II})$. Водневі зв'язки показані як пунктирні лінії

Окрім того, методом ІЧ-спектроскопії було додатково підтверджено факт зв'язування іонів Cu^{2+} з *pera* з утворенням хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. В.3 Додатку В). У разі координування іонів Cu^{2+} атоми нітрогену аміногруп виступають донорами електронної пари. Тому схильність солей купруму(II) до процесу комплексоутворення з молекулами поліамінів можна виявити за зміщенням смуг поглинання N–H-груп. Для цього необхідно ідентифікувати смуги поглинання інфрачервоного випромінювання, зумовлені валентними та деформаційними коливаннями NH_2 і NH -груп молекул поліаміну у вільному та координованому станах [234].

Для некоординованого ліганду *pera* (рис. В.1 Додатку В) чи *deta* (рис. В.2 Додатку В) у високочастотній області, а саме при $3272, 3274 \text{ cm}^{-1}$ виявлено смуги поглинання притаманні валентним коливанням груп $-\text{NH}_2$, та смугу при

3210 cm^{-1} , яка описує валентні коливання групи $-\text{NH}-$. Ідентифіковані частоти коливання при 1600 cm^{-1} відповідають за деформаційні коливання $\text{N}-\text{H}$ -зв'язків.

Внаслідок координування іонами Cu^{2+} ліганду *pera* (чи *deta*) і виникненню зв'язків $\text{Cu}(\text{II})-\text{N}$ три смуги поглинання в утвореному хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, які описували валентні коливання NH_2 і NH груп, зливаються в одну широку смугу зі зміщенням у високочастотну область (3455 cm^{-1}). Зафіксовано також зміщення смуги поглинання при 1652 cm^{-1} , що відповідає деформаційним коливанням зв'язків $\text{N}-\text{H}$ (див. рис. В.1 Додатку В).

3.1.2. Антипірен-затвердник $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Антипірен-затвердник у вигляді кристалів хелатного комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ди(аквакарбонат)-біс(діетилентріамін-купрум(II)) гексагідрату синтезували прямою взаємодією малахіту з *pera*. Кристалічний $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (2,21 г, 0,01 моль) поміщали у порцелянову ступку та додавали 0,5 мл (0,005 моль) *pera* і трохи води. Приготовану реакційну суміш розтирали до появи гомогенної рідкої суспензії темно-синього кольору, після чого цю суспензію залишили стояти кілька днів при кімнатній температурі до утворення дрібнокристалічної фази. Отриману фазу розчиняли у воді, а нерозчинний залишок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ відфільтровували. Темно-сині кристали $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, придатні для рентгеноструктурного аналізу, були виділені з фільтрату випаровуванням розчинника.

За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що хелатний комплекс утворюється внаслідок зв'язування нітрогеновмісного тридентатного ліганду – *deta* із сіллю купруму(II) – CuCO_3 , причому три аміногрупи органічної молекули одночасно координуються до одного центрального атома – $\text{Cu}(\text{II})$. Як видно на рис. 3.4, ефект хелатування разом із містковою функцією карбонат-аніону визначає структуру комплексу, яка реалізується у формі дискретного димеру $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{deta})(\mu\text{-CO}_3)_2\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]$, близького до димеру спорідненого комплексу $[\{\text{CuCO}_3(2,2'\text{-біпіридиламін})\}_2]\text{H}_2\text{O}$ [235–237].

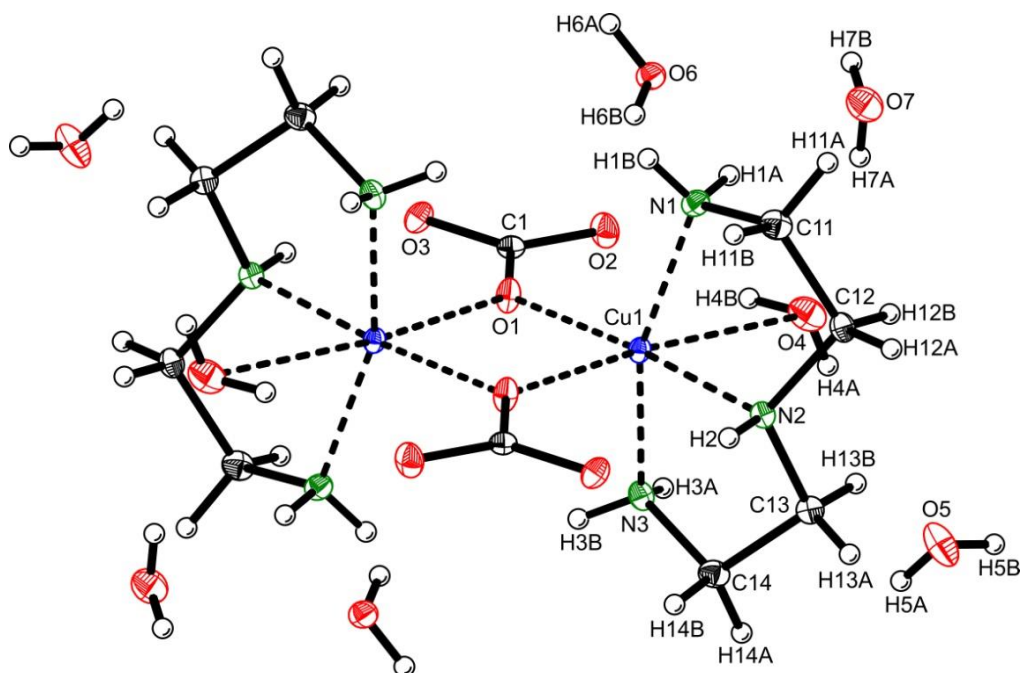


Рисунок 3.4 – Димерна одиниця $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{deta})(\mu\text{-CO}_3)_2\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ структури $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Теплові еліпсоїди показані з 50% рівнем імовірності для неводневих атомів

Кристали комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ побудовані із центросиметричних дискретних димерів $[\{\text{Cu}(\mu\text{-CO}_3)(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2]$, роль містка виконують аніони CO_3^{2-} . Іони Cu^{2+} в комплексі є гексакоординованими; а координаційна сфера $\text{Cu}(\text{II})$ формується трьома атомами N однієї тридентатної молекули *deta*, двома атомами O від двох сусідніх аніонів CO_3^{2-} і ще одним атомом O від молекули води. Однак координаційний поліедр $\text{Cu}(\text{II})$ у першому наближенні можна представити як деформовану квадратну піраміду, в якій атоми N1, N2 і N3 молекули аміну в поєднанні з атомом O1 карбонат-аніону утворюють основу піраміди, тоді як інший атом O1' від сусіднього карбонат-аніона посідає апікальне положення (рис. 3.5).

У цьому випадку атом O4 молекули води, що знаходиться на більшій відстані від центрального атома, не входить до координаційної сфери. Відстані від кожного з трьох атомів N до центрального атома є майже однаковими, тоді як аксіальний зв'язок Cu1-O1 є довшим, ніж зв'язок $\text{Cu1-O1}'$ в основі піраміди (табл. 3.4). Однак, основа такої квадратної піраміди неплоска, атоми N1 і N3 виступають

із площини N1–N2–N3–O1 на 0,37 Å. Координаційна сфера Cu(II) може бути доповнена ще одним атомом кисню (O4) молекули кристалізаційної води (рис. 3.6). В елементарній комірці комплексу виникає деформована квадратна біпіраміда завдяки додатковій координації центрального атома Cu атомом O4, який посідає інше апікальне положення на протилежному боці квадратної піраміди (Cu1–O4 2,939(1) Å).

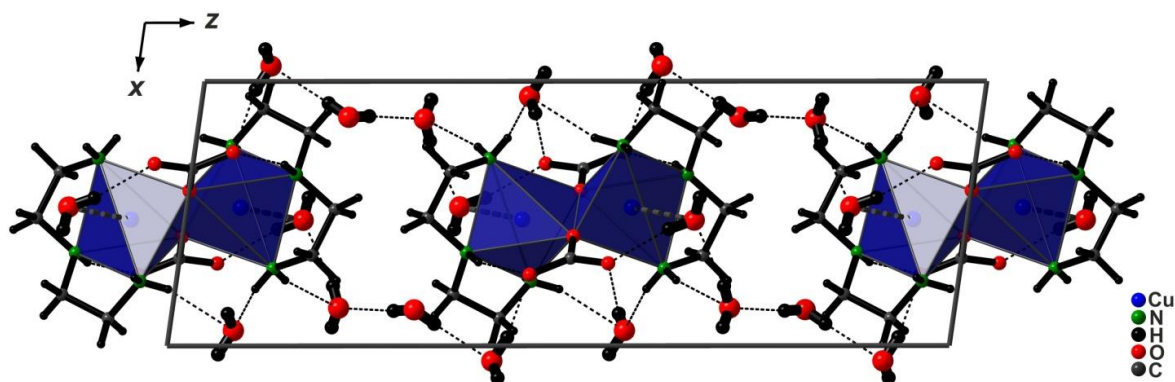
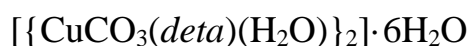


Рисунок 3.5 – *xz*-Проекція кристалічної структури $[\{CuCO_3(deta)(H_2O)\}_2] \cdot 6H_2O$.

Показано координаційний багатогранник Cu(II) у вигляді квадратної піраміди

Таблиця 3.4 – Міжатомні відстані та валентні кути в



Зв'язки ^[a]	<i>d</i> , Å	Валентні кути	ω , °
Cu1–N1	2,032(1)	N1–Cu1–N2	84,72(5)
Cu1–N2	2,006(1)	N1–Cu1–N3	158,94(5)
Cu1–N3	2,015(1)	N1–Cu1–O1	97,69(4)
Cu1–O1	1,939(1)	N1–Cu1–O1 ⁱ	102,38(4)
Cu1–O1 ⁱ	2,273(1)	N1–Cu1–O4	83,72(4)
Cu1–O4	2,939(1)	N2–Cu1–N3	102,38(4)
C1–O1	1,307(2)	N2–Cu1–O1	172,99(4)
C1–O2	1,276(2)	N2–Cu1–O1 ⁱ	93,96(4)
C1–O3	1,282(2)	N2–Cu1–O4	86,59(4)
N1–C11	1,481(2)	N3–Cu1–O1	94,76(4)

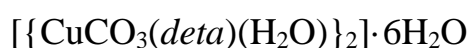
Зв'язки [a]	d, Å	Валентні кути	$\omega,^\circ$
N2–C12	1,476(2)	N3–Cu1–O1 ⁱ	96,60(4)
N2–C13	1,474(2)	N3–Cu1–O4	77,39(4)
N3–C14	1,482(2)	O1–Cu1–O1 ⁱ	79,11(4)
C11–C12	1,520(2)	O1–Cu1–O4	100,20(4)
C13–C14	1,522(2)	O1 ⁱ –Cu1–O4	173,90(3)
N–H	0,82(2)–0,93(2)	O1–C1–O2	119,0(1)
C–H	0,92(2)–0,99(2)	O1–C1–O3	118,1(1)
O–H	0,73(2)–0,81(2)	O2–C1–O3	123,0(1)
		N1–C11–C12	108,7(1)
		C11–C12–N2	107,5(1)
		C12–N2–C13	115,4(1)
		N2–C13–C14	107,6(1)
		C13–C14–N3	108,8(1)
		H–N–H	101(2)–106(2)
		H–C–H	103(1)–112(1)
		H–O–H	101(2)–113(2)

[a] Коди симетрії: (i) 1–x, 2–y, 1–z.

Карбонат-аніон в комплексі $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ характеризується плоско-тригональною формою. Оточення атома C1 складається з атомів O1, O2 і O3. Та все ж, значення трьох довжин зв'язку C–O і трьох валентних кутів O–C–O неоднакові. Так, завдяки містковій функції атома O1, що сполучає два атоми купруму(II), довжина зв'язку C1–O1 дещо перевищує довжину зв'язків C1–O2 і C1–O3, атоми кисню яких (O2 і O3) беруть участь лише в утворенні водневих зв'язків. Те саме стосується і валентних кутів аніону CO_3^{2-} : валентний кут O2–C1–O3 становить $123,0(1)^\circ$, а валентні кути O1–C1–O2 і O1–C1–O3 відповідно дорівнюють $118,9(1)^\circ$ і $118,1(1)^\circ$. Отже, крім місткової функції, карбонат-аніон здатен гідратувати кристалізаційну воду, яка утворює водневі зв'язки з сусідніми

молекулами води та димерними одиницями $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{deta})(\mu\text{-CO}_3)_2\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]$. Відтак комплекс $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за допомогою карбонат-аніону і координованої молекули *deta* об'єднує зовнішні молекули кристалізаційної води в каркас. Як наслідок, в халатному комплексі $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ утворюється розгалужена система надзвичайно міцних водневих зв'язків $\text{H}_2\text{O}\dots\text{O}(\text{C}(\text{O}))\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H6B}\dots\text{O2}$ і $\text{H6A}\dots\text{O3}^{\text{ii}}$ відстані становлять 1,92(3) і 1,87(2) Å відповідно (код симетрії: (ii) 2-x, 1-y, 1-z)). Суттєвий вплив на формування кристалічної структури має розгалужена система внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних зв'язків N–H...O (табл. 3.5). Отже, укладання димерних одиниць $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{deta})(\mu\text{-CO}_3)_2\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]$ в каркас кристалічної структури комплексу (рис. 3.6) можна пояснити водневими зв'язками [232, 233].

Таблиця 3.5 – Відстані (Å) та кути (°) водневих зв'язків у схемі



Водневі зв'язки ^[a]	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O4–H4B...O2	0,76(2)	1,95(2)	2,695(2)	167(2)
O6–H6B...O2	0,73(2)	1,92(3)	2,640(1)	172(3)
N2–H2...O3 ⁱ	0,85(2)	2,17(2)	2,994(2)	160(2)
O6–H6A...O3 ⁱⁱ	0,81(2)	1,87(2)	2,660(2)	166(2)
N3–H3A...O3 ⁱⁱⁱ	0,90(2)	2,07(2)	2,972(2)	167(2)
O7–H7A...O4	0,74(2)	2,06(2)	2,756(2)	158(2)
O7–H7B...O5 ^{iv}	0,78(2)	2,05(2)	2,826(2)	175(2)
O5–H5A...O6 ^v	0,76(2)	2,02(2)	2,776(2)	174(3)
N3–H3B...O6 ⁱⁱⁱ	0,82(2)	2,31(2)	3,063(2)	154(2)
N1–H1B...O6 ^{vi}	0,82(2)	2,31(2)	3,023(2)	145(2)
N1–H1A...O7	0,84(2)	2,27(2)	3,088(2)	162(2)
O5–H5B...O7 ^{vii}	0,77(2)	2,01(2)	2,785(2)	175(2)

[a] Коди симетрії: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) 2-x, 1-y, 1-z; (iii) 1-x, 1-y, 1-z; (iv) 1+x, y, z; (v) -1+x, y, z; (vi) x, 1+y, z; (vii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z.

Для ідентифікації кристалічної фази був проведений рентгенофазовий аналіз полікристалічного зразка комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результаті аналізу дифракційної картини встановлено, що всі відбиття від атомних площин кристалічної ґратки індексуються в таких параметрах елементарної комірки: $a = 7.6504(4)$, $b = 7.1991$, $c = 22.088 \text{ \AA}$, $\beta = 98.493(5)^\circ$, пр. гр. $P2_1/c$ (рис. Г.2 Додатку Г). Отже, кристалічна фаза полікристалічного зразка є хелатним комплексом $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

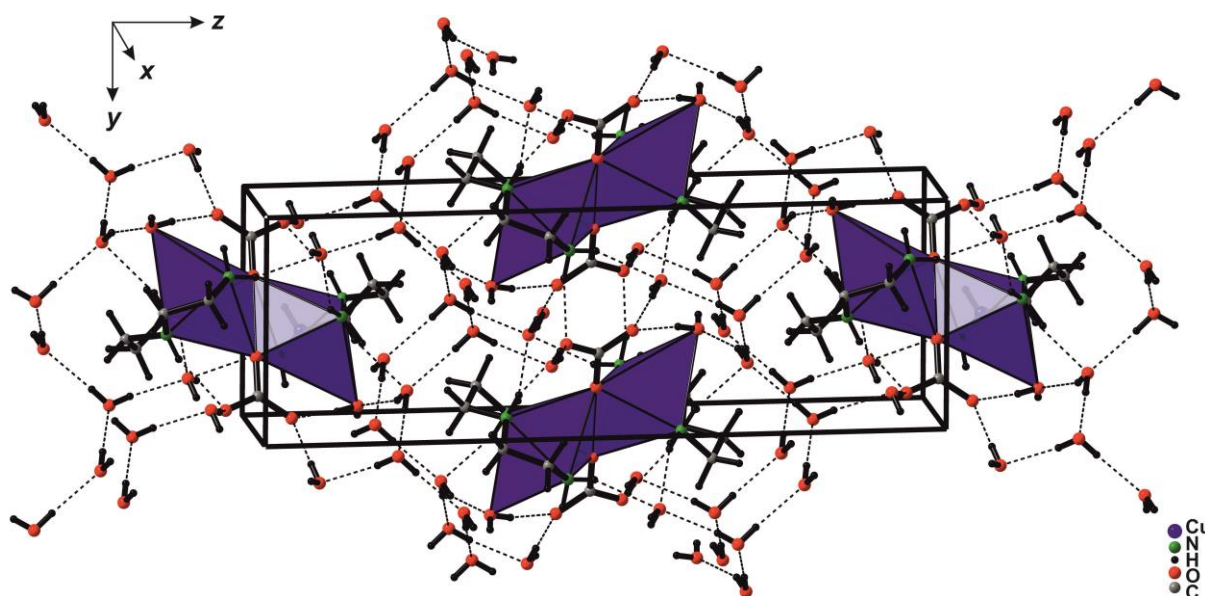


Рисунок 3.6 – Система водневих зв'язків (зображена пунктиром) у структурі $[\{\text{CuCO}_3(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2)(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із зображенням координаційних квадратів-біпірамід $\text{Cu}(\text{II})$

Отримані дані рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів добре узгоджуються з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень. Внаслідок зв'язування *per a* через зв'язки $\text{Cu}(\text{II})\text{--N}$ та утворення хелатного комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. В.4 Додатку В) одна зі смуг поглинання, викликаних коливаннями зв'язку N--H , зміщується у високочастотну область, що спостерігається при 3470 cm^{-1} , а дві інші смуги – в область більш низьких частот (3252 і 3156 cm^{-1}).

Спостережуване хвильове число при 1614 cm^{-1} , пов'язане з деформаційними коливаннями зв'язків N--H , також зміщується у високочастотну область завдяки

координації. Смуги поглинання, виявлені при 2960, 2926 і 2852 cm^{-1} описують валентні коливання груп $-\text{CH}_2-$, тоді як смуга, що спостерігається при 1560 cm^{-1} , відповідає за деформаційні коливання зв'язків C–H. Частоти поглинання груп CO_3^{2-} проявляються при 1452, 1416 і 824 та 800 cm^{-1} . У свою чергу, смуги поглинання для зв'язків C–N в комплексі охоплюють область від 964 до 1312 cm^{-1} [238].

3.1.3. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Антипірен-затвердник у вигляді кристалів хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ (етилендіамін)-(діетилентриамін)-купрум(II) гексафлуорсилікату синтезували прямою взаємодією безводного CuSiF_6 з *реpa*. Купрум(II) гексафлуорсилікат отримували безпосередньою взаємодією гексафлуорсилікатної кислоти та купрум(II) оксиду за реакцією:



Внаслідок змішування 80 г (1 моль) купрум(II) оксиду з 320 г 40% водного розчину гексафлуорсилікатної кислоти отримали однорідний темно-синій розчин. В подальшому проводили випарювання розчину на піщаному ogrівачі до утворення темно-синіх гексагональних кристалів $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Безводний купрум(II) гексафлуорсилікат отримували висушуванням $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за температури 110°C в термошафі до утворення білого порошку з ледь помітним блакитним відтінком. Полікристалічний CuSiF_6 (2,05 г, 0,01 моль) поміщали у порцелянову ступку і додавали 1,75 cm^3 (0,02 моль). В результаті розтирання реакційної суміші утворювалася гомогенна темно-синя рідка суспензія. Суспензію залишали за кімнатної температури продовж декількох днів до появи кристалів. Утворення комплексу відбувалось за схемою:



Вихід продукту за CuSiF_6 становив 100%. Для рентгеноструктурного аналізу використовували якісні монокристали, які отримували шляхом перекристалізації комплексу з води.

Кристалічна структура отриманого антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ представлена на рис. 3.7. Молекули *eda* та *deta*, складові *peru* координують неорганічну сіль купруму(II), утворюючи хелатний комплекс, в якому всі аміногрупи органічних лігандів одночасно зв'язані з центральним атомом $\text{Cu}(\text{II})$. Головним будівельним блоком елементарної комірки кристалу є дискретний комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]^{2+}$, який разом з протоіоном SiF_6^{2-} формує кристалічну структуру комплексу.

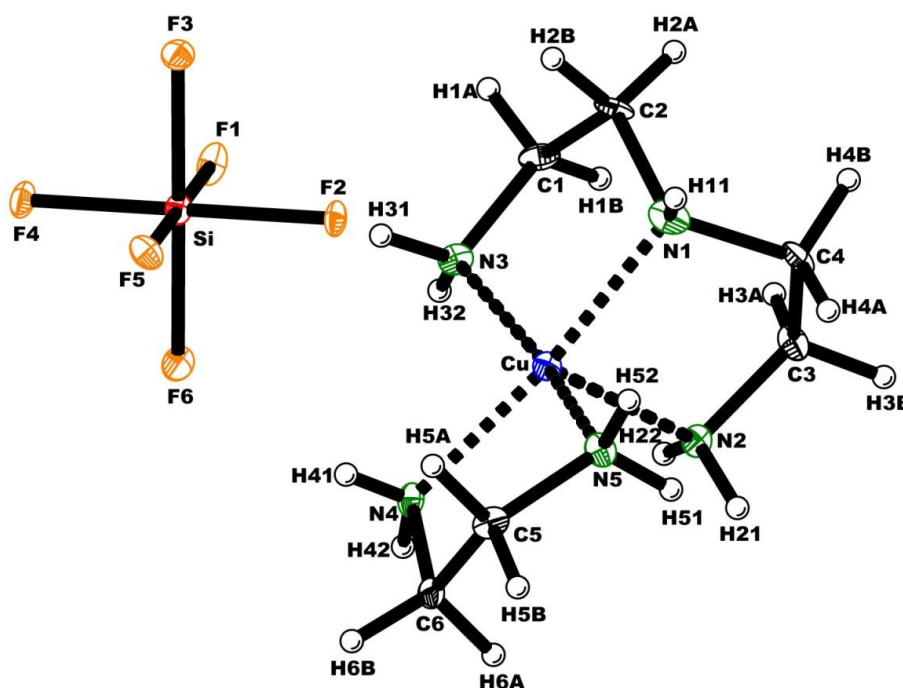


Рисунок 3.7 – Фрагмент незалежної частини структури $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Довжини зв'язків і валентні кути комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ наведені в табл. 3.6. Аналізуючи отримані результати можна зробити висновок про те, що іону Cu^{2+} пентакоординується атомами нітрогену (два атоми N від бідентантної молекули *eda* та три атоми N від тридентантної молекули *deta*). Навколо центрального атома формується координаційна сфера у вигляді видовженої квадратної піраміди, в якій атоми N4, N5 від *eda* та N1, N3 від *deta* утворюють

основу цього поліедра, а інший атом N2 від *deta* займає його апікальну позицію. Відстані Cu–N в основі піраміди коротші, ніж аксіальна відстань Cu–N2 2,224(4) Å, і коливаються в межах від 2,003(5) Å до 2,040(4) Å.

Таблиця 3.6 – Міжатомні відстані та валентні кути в структурі [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆

Зв'язки	<i>d</i> , Å	Валентні кути	ω, °
Cu–N1	2,40(4)	N1–Cu–N2	82,4(2)
Cu–N2	2,224(4)	N1–Cu–N3	85,2(2)
Cu–N3	2,003(5)	N1–Cu–N4	172,7(2)
Cu–N4	2,010(4)	N1–Cu–N5	95,7(2)
Cu–N5	2,016(4)	N2–Cu–N3	97,2(2)
		N2–Cu–N4	104,8(2)
Si–F1	1,707(3)	N2–Cu–N5	99,8(2)
Si–F2	1,684(3)	N3–Cu–N4	92,8(2)
Si–F3	1,689(3)	N3–Cu–N5	162,9(2)
Si–F4	1,681(3)	N4–Cu–N5	84,2(2)
Si–F5	1,678(3)	F1–Si–F2	89,5(1)
Si–F6	1,698(3)	F1–Si–F3	89,1(1)
		F1–Si–F4	88,9(1)
N1–C2	1,488(6)	F1–Si–F5	179,4(1)
N1–C4	1,481(6)	F1–Si–F6	89,8(1)
N2–C3	1,463(6)	F2–Si–F3	90,5(1)
N3–C1	1,463(6)	F2–Si–F4	178,3(1)
C1–C2	1,513(6)	F2–Si–F5	90,2(1)
C3–C4	1,530(6)	F2–Si–F6	90,1(1)
		F3–Si–F4	89,8(1)
N4–C6	1,466(6)	F3–Si–F5	90,4(1)
N5–C5	1,478(6)	F3–Si–F6	178,7(2)

Зв'язки	d, Å	Валентні кути	$\omega, ^\circ$
C5–C6	1,522(6)	F4–Si–F5	91,4(1)
		F4–Si–F6	89,6(1)
		F5–Si–F6	90,7(1)
		N1–C2–C1	109,9(4)
		N1–C4–C3	112,1(4)
		N2–C3–C4	109,6(4)
		N3–C1–C2	109,0(4)
		N4–C6–C5	107,0(4)
		N5–C5–C6	107,9(4)

Важливим є те, що основа квадратної піраміди не є плоскою. Атоми N3 і N5 дещо виходять з площини основи та знаходяться над площиною N1–N3–N4–N5. Втім, координаційна сфера Cu(II) може бути довершена ще одним атомом F сусіднього гексафторсилікатного аніону (рис. 3.8).

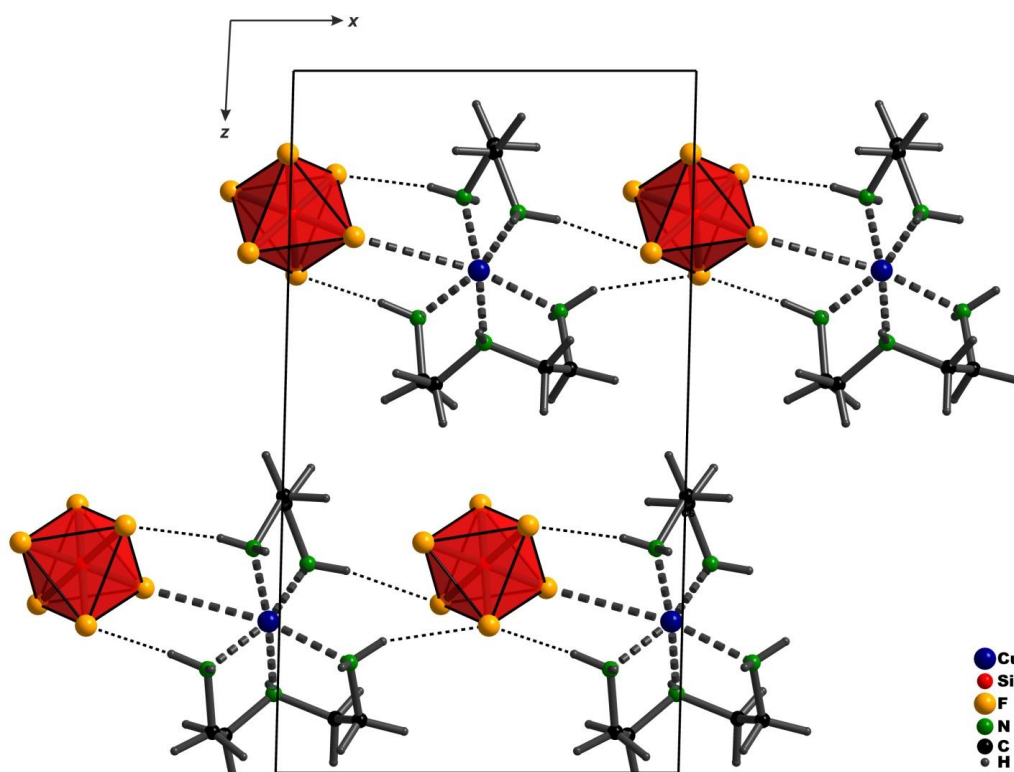


Рисунок 3.8 – xz -Проекція кристалічної структури $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Отже, деформована квадратна біпіраміда виникає в елементарній комірці комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ внаслідок додаткової координації центрального атома атомом F2, який займає інше апікальне положення на протилежній стороні квадратної піраміди на відстані $\text{Cu}-\text{F}2$ 3,086(3) Å. Аніони SiF_6^{2-} мають практично ідеальну октаедричну форму. Об'ємні одиниці SiF_6^{2-} інкорпорується в кристалічний каркас комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, де вони за допомогою N–H...F водневих зв'язків зшивають катіони (розгалужена система водневих зв'язків для цього комплексу представлена в табл. 3.7). Такі водневі зв'язки є яскравим прикладом спрямованої іонної взаємодії катіон²⁺...аніон²⁻ для формування кристалічної структури [232, 233].

Таблиця 3.7 – Відстані (Å) і кути (°) водневих зв'язків в $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Водневі зв'язки ^[a]	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H11...F6 ⁱ	0,72(4)	2,24(4)	2,947(5)	166(4)
N2–H21...F1 ⁱⁱ	0,83(5)	2,47(4)	3,226(5)	152(4)
N2–H21...F4 ⁱⁱ	0,83(5)	2,45(5)	3,180(6)	148(4)
N2–H22...F5 ⁱⁱⁱ	0,80(4)	2,34(4)	3,084(5)	155(4)
N3–H31...F1	0,84(4)	2,06(4)	2,897(6)	174(4)
N4–H41...F6	0,75(4)	2,18(4)	2,914(6)	168(5)
N4–H42...F2 ⁱⁱⁱ	0,93(4)	2,40(4)	3,045(5)	126(4)
N4–H42...F3 ⁱⁱⁱ	0,93(4)	2,12(4)	2,970(5)	151(3)
N5–H51...F3 ⁱⁱ	0,87(4)	2,25(4)	3,102(5)	166(5)
N5–H52...F1 ⁱ	0,87(4)	2,05(4)	2,890(5)	162(4)

[a] Коди симетрії: (i) $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$.

Результати ідентифікації комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ методом ІЧ-спектроскопії наведені на рис. В.5 Додатку В. Внаслідок зв'язування *per a* з CuSiF_6 одна із смуг поглинання, що описує коливання $-\text{NH}_2$ -груп, виявлена у більш високочастотній області при 3416 cm^{-1} , натомість дві інші смуги зміщені в

область низьких частот, а саме 3238 та 3142 cm^{-1} . Спостережуване значення хвильового числа при 1584 cm^{-1} , пов'язане з деформаційними коливаннями зв'язків N–H, також зміщене в низькочастотну область [229].

3.1.4. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

Антипірен-затвердник у вигляді кристалів хелатного комплексу аквабіс(етилендіамін)-хлор-купрум(II) хлориду $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ синтезували прямою взаємодією $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з *пера*. Кристалічний $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,7 г, 0,01 моль) поміщали у порцелянову ступку і додавали надлишок *пера*. Реакційну суміш розтирали до появи однорідної темно-синьої рідкої суспензії. Суміш витримували впродовж декількох днів при кімнатній температурі до моменту появи кристалічної фази, яка утворилася відповідно до реакції:



Етилендіамін (*eda*), який входить до складу *пера* є нітрогенвмісним бідентатним лігандом та може легко зв'язуватися з солями купруму(II) з утворенням хелатного комплексу, в якому обидві групи $\text{H}_2\text{N}-$ органічної молекули одночасно координуються з одним центральним атомом. На рис. 3.9 представлено структуру хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$, в якому утворюється дискретний комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]^+$, що містить іони Cu^{2+} , хелатовані двома лігандами *eda*.

Іони Cu^{2+} в комплексі гексакоординовані, а його координаційна сфера складається з чотирьох атомів N двох бідентатних молекул *eda*, одного атома O молекули води та одного іона Cl^- . Координаційний поліедр $\text{Cu}(\text{II})$ є видовженою квадратною біпірамідою, де атоми N(1), N(2), N(3) і N(4) двох молекул *eda* формують основу піраміди, а атом O молекули H_2O разом з аніоном Cl^- займають дві протилежні апікальні позиції (рис. 3.10) [239].

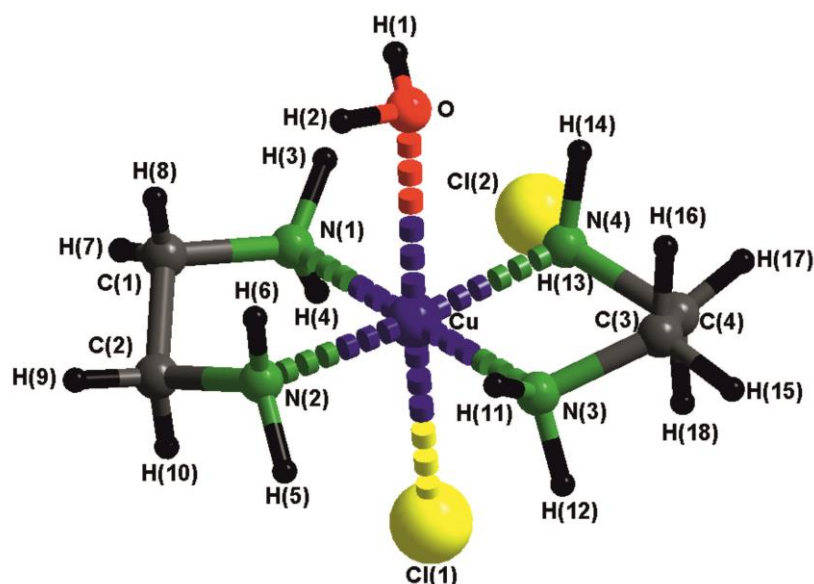


Рисунок 3.9 – Фрагмент незалежної частини комплексу $\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})\text{Cl}$

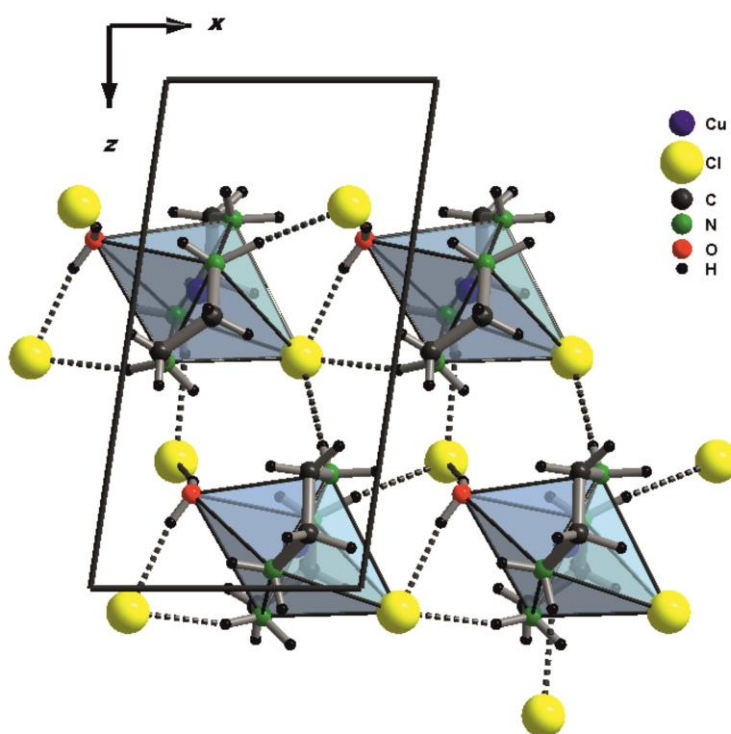
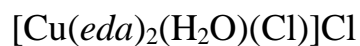


Рисунок 3.10 – xz -Проекція кристалічної структури $\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Виділено координаційний поліедр $\text{Cu}(\text{II})$

Атом $\text{Cl}(2)$ в комплексі $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ є аніоном зовнішньої сфери (табл. 3.8). Отже, аніон Cl^- включений у кристалічний каркас комплексу та зшиває комплексні катіони $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$ та $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$ водневими зв'язками [233] ($(\text{N})\text{H}(13)\dots\text{Cl}(2)$ і $(\text{O})\text{H}(2)\dots\text{Cl}(2)$ відстані дорівнюють 2,48(9) і 2,18(11) Å).

Таблиця 3.8 – Міжатомні відстані та валентні кути в структурі



Зв'язки	$d, \text{Å}$	Валентні кути	$\omega, ^\circ$
Cu–N(1)	2,005(7)	N(1)–Cu–N(2)	85,1(3)
Cu–N(2)	2,023(8)	N(1)–Cu–N(3)	179,3(3)
Cu–N(3)	2,009(7)	N(1)–Cu–N(4)	94,0(3)
Cu–N(4)	2,026(9)	N(2)–Cu–N(3)	95,4(3)
Cu–Cl(1)	2,823(3)	N(2)–Cu–N(4)	174,9(4)
Cu–O	2,665(10)	N(3)–Cu–N(4)	85,4(3)
		Cl(1)–Cu–N(1)	86,1(2)
O–H(1)	0,8(3)	Cl(1)–Cu–N(2)	97,2(2)
O–H(2)	0,9(3)	Cl(1)–Cu–N(3)	94,3(2)
		Cl(1)–Cu–N(4)	87,8(3)
N(1)–C(1)	1,49(2)	Cl(1)–Cu–O	171,8(2)
C(1)–C(2)	1,51(2)	O–Cu–N(1)	89,5(3)
C(2)–N(2)	1,472(14)	O–Cu–N(2)	89,4(2)
		O–Cu–N(3)	90,0(3)
N(3)–C(3)	1,468(13)	O–Cu–N(4)	85,6(3)
C(3)–C(4)	1,51(2)		
C(4)–N(4)	1,50(2)	N(1)–C(1)–C(2)	89,8(1)
		C(1)–C(2)–N(2)	90,5(1)
N–H	0,9(2)–1,1(2)	N(3)–C(3)–C(4)	178,3(1)
C–H	0,8(2)–1,0(2)	C(3)–C(4)–N(4)	90,2(1)

Факт зв'язування іону Cu^{2+} з *eda* в хелатний комплекс підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Зокрема, виявлено зсув смуг поглинання N–H-груп. А саме після хелатування $\text{CuCl}_2\text{-(NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ одна зі смуг поглинання N–H зсувається до низькочастотної області, що спостерігається при 3350 cm^{-1} , тоді як інша смуга зміщується до високочастотної області (3280 cm^{-1}).

Спостережуване хвильове число при 1624 см^{-1} , пов'язане з деформаційними коливаннями зв'язків N–H, також зміщене у високочастотну область.

3.1.5. Антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Антипірен-затвердник у вигляді кристалів хелатного комплексу біс(диетилентриамін)-купрум(II) дихлориду моногідрату $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ синтезували прямою взаємодією $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з *deta*. Кристалічний $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,7 г, 0,01 моль) поміщали у порцелянову ступку і додавали (2 мл, 0,02 моль) *deta*. Реакційну суміш розтирали до появи однорідної темно-синьої рідкої суспензії. Суміш витримували впродовж декількох днів при кімнатній температурі до моменту появи кристалічної синьо-фіолетових кристалів $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Кристалічна структура хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 3.11.

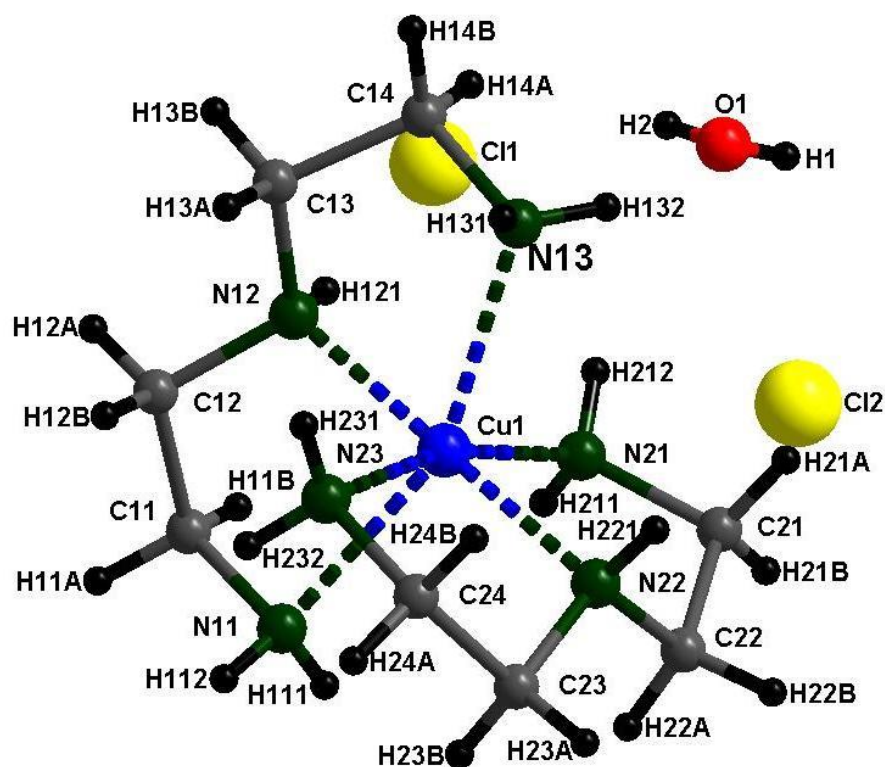


Рисунок 3.11 – Фрагмент незалежної частини комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Дві молекули *deta* координують неорганічну сіль купруму(II) хлориду, утворюючи хелатний комплекс, в якому всі аміногрупи органічних лігандів одночасно зв'язуються з центральним атомом Cu(II). Головним будівельним блоком елементарної комірки кристалу є дискретний комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{deta})_2]^{2+}$, який разом з гідратованим протоіоном $[\text{Cl}\dots\text{HOH}\dots\text{Cl}]^{2-}$ формує кристалічну ґратку комплексу.

Довжини зв'язків і валентні кути комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Міжатомні відстані та валентні кути в структурі $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Зв'язки	<i>d</i> , Å	Валентні кути	ω , °
Cu1–N11	2,485(1)	N11–Cu1–N12	78,45(4)
Cu1–N12	2,041(1)	N11–Cu1–N13	153,8(3)
Cu1–N13	2,372(1)	N11–Cu1–N21	88,89(4)
Cu1–N21	2,058(1)	N11–Cu1–N22	101,69(4)
Cu1–N22	2,018(1)	N11–Cu1–N23	86,20(4)
Cu1–N23	2,085(1)	N12–Cu1–N21	95,02(4)
		N12–Cu1–N22	178,83(4)
O1–H1	0,71(2)	N12–Cu1–N23	97,45(4)
O1–H2	0,83(2)	N21–Cu1–N22	83,82(4)
		N21–Cu1–N23	165,40(4)
N–C	1,47–1,48	N13–Cu1–N21	99,41(4)
C–C	1,52	N13–Cu1–N22	99,91(4)
		N13–Cu1–N23	74,5(4)

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновок про те, що іону Cu^{2+} гексакоординується атомами нітрогену (по три атоми N від двох тридентантних молекул *deta*). Навколо центрального атома формується координаційна сфера у вигляді видовженої квадратної біпіраміди, в якій атом N12 –NH– групи першої молекули *deta* та всі три атоми N21, N22 N23 другої молекули

deta утворюють основу цього поліедра, а атоми N11 і N13 –NH₂ груп від першої молекули *deta* посідають дві апікальні позиції поліедра. Відстані Cu–N в основі піраміди коротші, ніж аксіальні відстані Cu1–N11 2,485(1) Å; Cu1–N13 2,372(1) Å, і коливаються в межах від 2,018(1) Å до 2,085(1) Å. Важливим є те, що основа квадратної піраміди не є зовсім плоскою.

Методом ІЧ-спектроскопічних досліджень додатково було підтверджено факт зв'язування іонів Cu²⁺ і *deta* з утворенням хелатного комплексу [Cu(*deta*)₂]Cl₂·H₂O (рис. В.7 Додатку В). Для некоординованого ліганду *deta* (рис. В.2 Додатку В) у високочастотній області, а саме при 3272, 3274 см⁻¹ виявлено смуги поглинання притаманні валентним коливанням груп –NH₂ та смугу при 3210 см⁻¹, яка описує валентні коливання групи –NH–. Ідентифіковані частоти коливання при 1600 см⁻¹ відповідають за деформаційні коливання N–H-зв'язків.

Внаслідок координування іонами Cu²⁺ ліганду *deta* і виникненню зв'язків Cu(II)–N три смуги поглинання в утвореному хелатному комплексі [Cu(*deta*)₂]Cl₂·H₂O, які описували валентні коливання NH₂ і NH груп, зміщуються у високочастотну (3315 см⁻¹) та низькочастотну (3266 см⁻¹) області відповідно. Смуги поглинання, які описують валентні коливання NH груп, теж зміщені у низькочастотну область (3187 см⁻¹). Окрім того зафіксовано також незначне зміщення смуги поглинання при 1604 см⁻¹, що відповідає деформаційним коливанням зав'язків N–H.

3.1.6. Антипірен-затвердник [Cu(*deta*)(OH)₂]

Антипірен-затвердник у вигляді кристалів хелатного комплексу [Cu(*deta*)(OH)₂] отримували прямою взаємодією купрум(II) оксиду CuO з *deta* у воді. Кристалічний CuO (8 г, 0,1 моль) поміщали у порцелянову ступку, додавали (10 мл, 0,1 моль) *deta* і воду. Реакційну суміш розтирали до появи однорідної темно-синьої суспензії. Суміш витримували впродовж декількох днів при кімнатній температурі до моменту появи дрібнокристалічної синьо-фіолетової фази [Cu(*deta*)(OH)₂].

Будову комплексу вивчали методом ІЧ-спектроскопії (див. рис. В.6 Додатку В). Зважаючи на значну подібність ІЧ-спектрів комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{OH})_2]$ з ІЧ спектрами комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (у всякому разі в тій його частині, яка вказує на факт зв'язування іонів Cu^{2+} і *deta*) за аналогією запропоновано будову координаційного вузла для $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{OH})_2]$ (рис. 3.12).

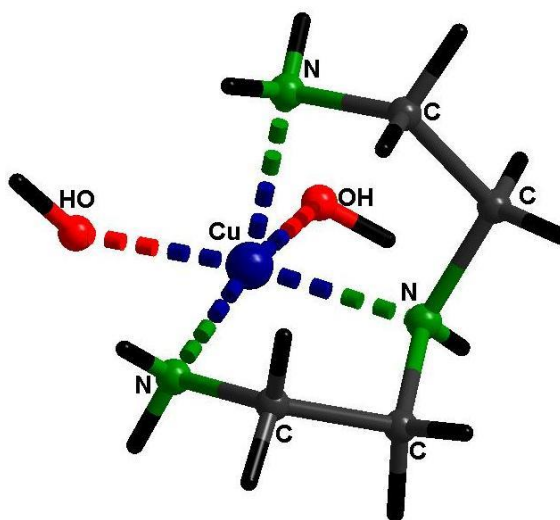


Рисунок 3.12 – Найбільш вірогідна будова комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{OH})_2]$ (за даними ІЧ-спектроскопії)

3.2. Термічна поведінка антипіренів-затвердників епоксидних смол в умовах горіння

Процес горіння завжди розпочинається з ендотермічної стадії розкладання зразка, що супроводжується виділенням летких горючих продуктів. Для прогнозування перспективності застосування синтезованих хелатних аміноупрокомплексів як антипіренів-затвердників епоксидних смол в процесі розробки металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю слід, насамперед, оцінити їхню термічну поведінку. В цьому розділі розглядаються результати дослідження термостійкості та термоокисної деструкції вихідних компонентів та отриманих хелатних аміноупрокомплексів, а також теплові ефекти, які супроводжують ці процеси.

Термограма *пера* наведена на рис. 3.13. Згідно результатів дериватографічних досліджень в інтервалі температур 20–170°C відбувається випаровування *пера*, що супроводжується повною втратою маси зразка. При цьому на кривій DTA з'являється ендотермічний ефект.

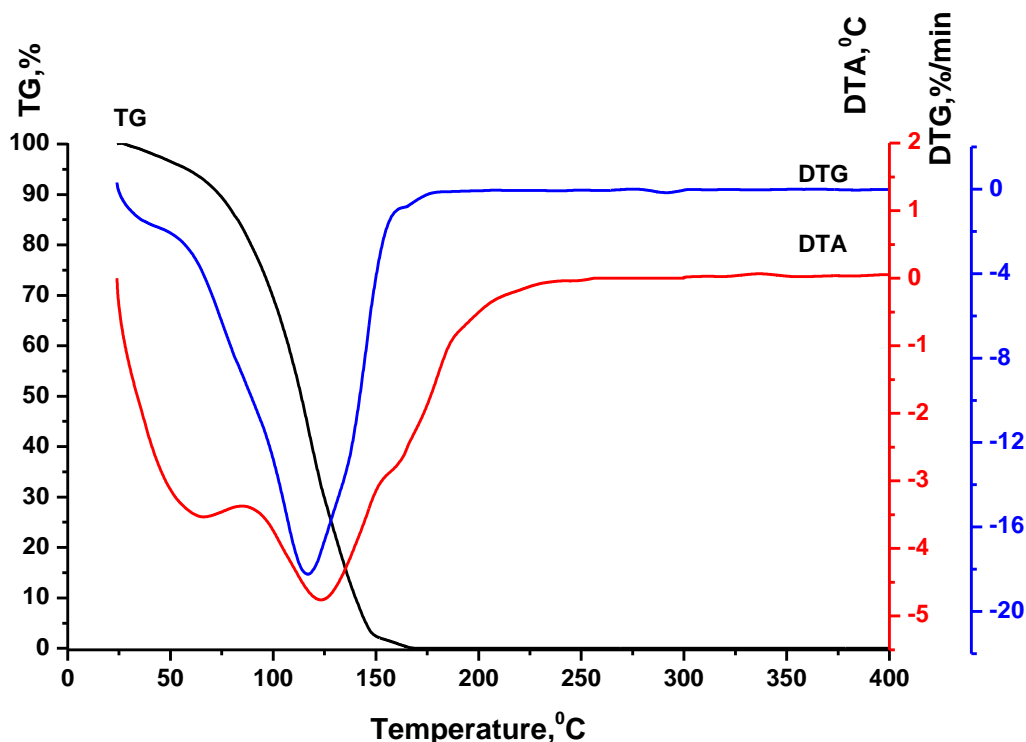


Рисунок 3.13 – Термограма *пера*

Термічне розкладання $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ протікає в більш широкому діапазоні температур (рис. 3.14) і має п'ять стадій. На початку процесу в інтервалі температур від 20°C до 92°C втрата маси становить 11,1% мас. Цей процес супроводжується втратою кристалізаційної води. На другій стадії, в діапазоні температур 92–130°C втрата маси ($\Delta m = 17,4\%$) відповідає виділенню трьох молекул координованої води. При цьому на кривій DTA спостерігається ендотермічний пік з максимумом температури 109°C.

Остаточна дегідратація мідного купоросу відбувається в інтервалі температур 200–280°C ($\Delta m = 6,7\%$) з ендотермічним ефектом, максимум якого проявляється при 251°C. Подальші ендотермічні ефекти спостерігаються в інтервалах температур від 640°C до 762°C ($\Delta m = 13,8\%$) та від 762°C до 828°C (Δm

= 18,2%) з максимумами за температур 740°C і 800°C відповідно. У цих температурних інтервалах відбувається термоокисне розкладання безводного купрум(II) сульфату [240]:

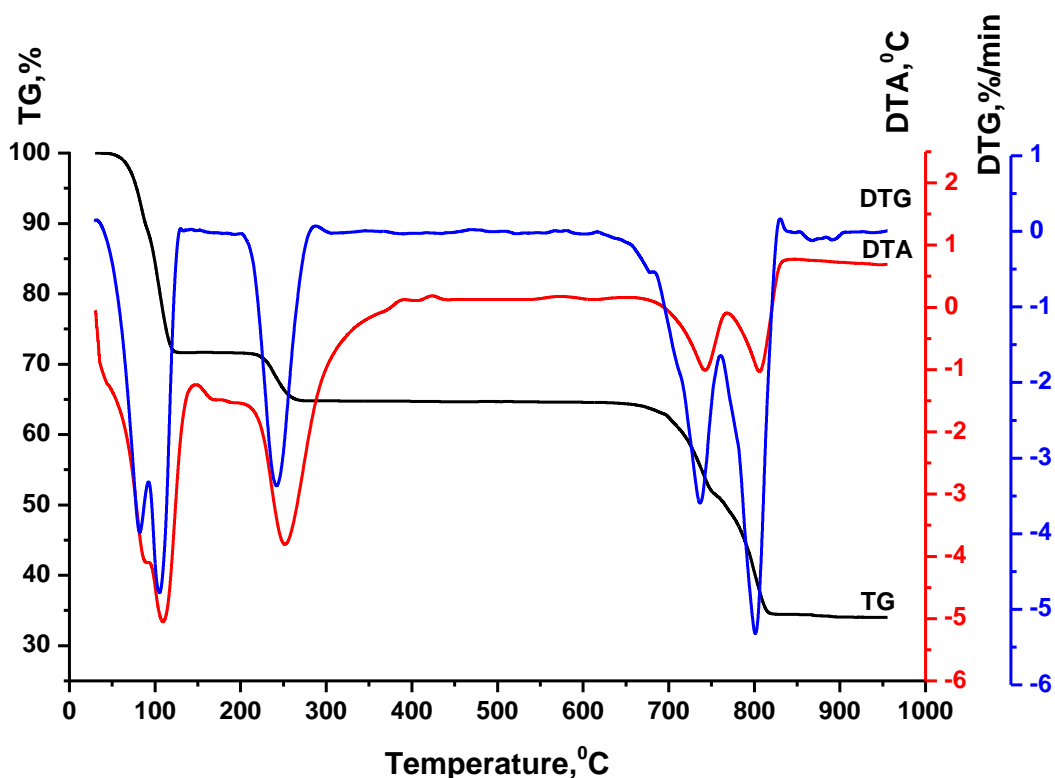
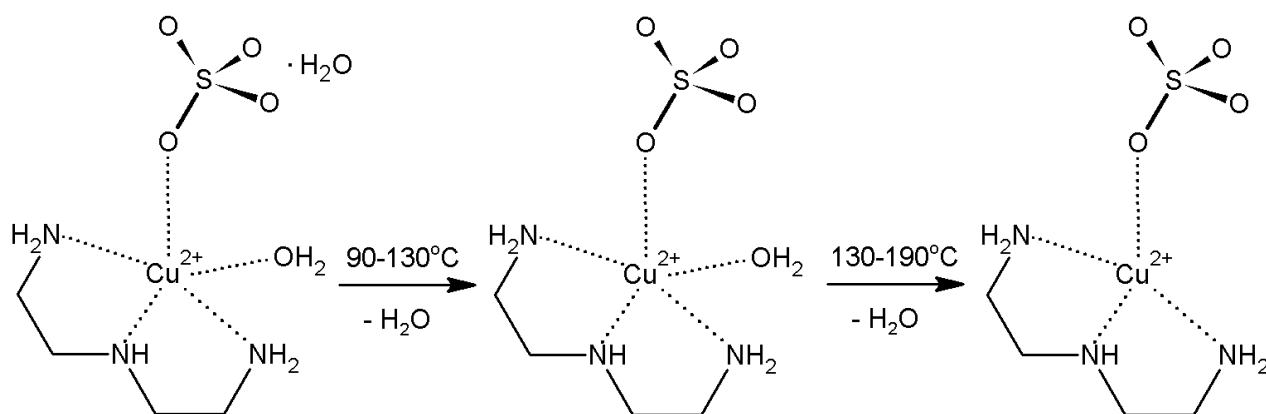
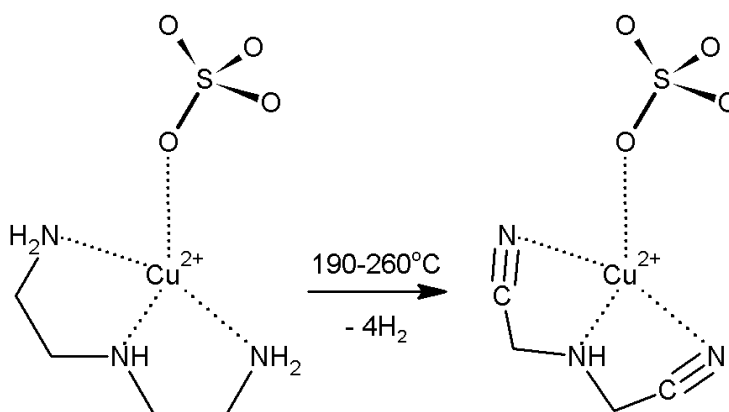


Рисунок 3.14 – Термограма $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Як видно із рис. 3.15, в процесі термоокисної деструкції комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теж можна виокремити п'ять стадій. Перша стадія термолізу зразка протікає в області температур 20–190°C. Вона супроводжується втратою маси на кривій TG ($\Delta m = 12,6\%$) та чітким екстремумом на кривій DTG. На кривій DTA в цьому температурному інтервалі з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 120°C. На цій температурній ділянці відбувається відщеплення кристалізаційних, а згодом і координаційних молекул води:



Друга стадія термолізу протікає в температурному інтервалі 190–260°C та супроводжується появою яскраво вираженого екзотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури $\sim 240^\circ\text{C}$. Втрата маси на цій стадії складає 4,1%. У вказаному температурному інтервалі протікає часткова деструкція координованого на металевому центрі *deta* з одночасним дегідруванням і утворенням диціанометиламіну. Атомарний водень в момент виділення згоряє, що зумовлює інтенсивне виділення тепла.



На третій стадії, в інтервалі температур 260–318°C, відбувається повне розкладання амінітрильного комплексу купруму(II) на $N\equiv CCH_2NHCH_2C\equiv N$ та $CuSO_4$. Цей процес супроводжується появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури 290°C. Втрата маси на цій стадії становить 33%.

Четверта стадія протікає в області температур від 318°C до 520°C і відповідає процесу згоряння продуктів деструкції органічного амінітрилу. На

цій стадії спостерігається втрата маси, яка становить 10,4%. Цей процес супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури 450°C.

На останній, п'ятій, стадії в області температур 520–780°C відбувається згоряння піролітичного залишку органічної складової зразка. Цей процес завершується термічним розкладом купрум(II) сульфату. Втрата маси на цій стадії становить 11,9%.

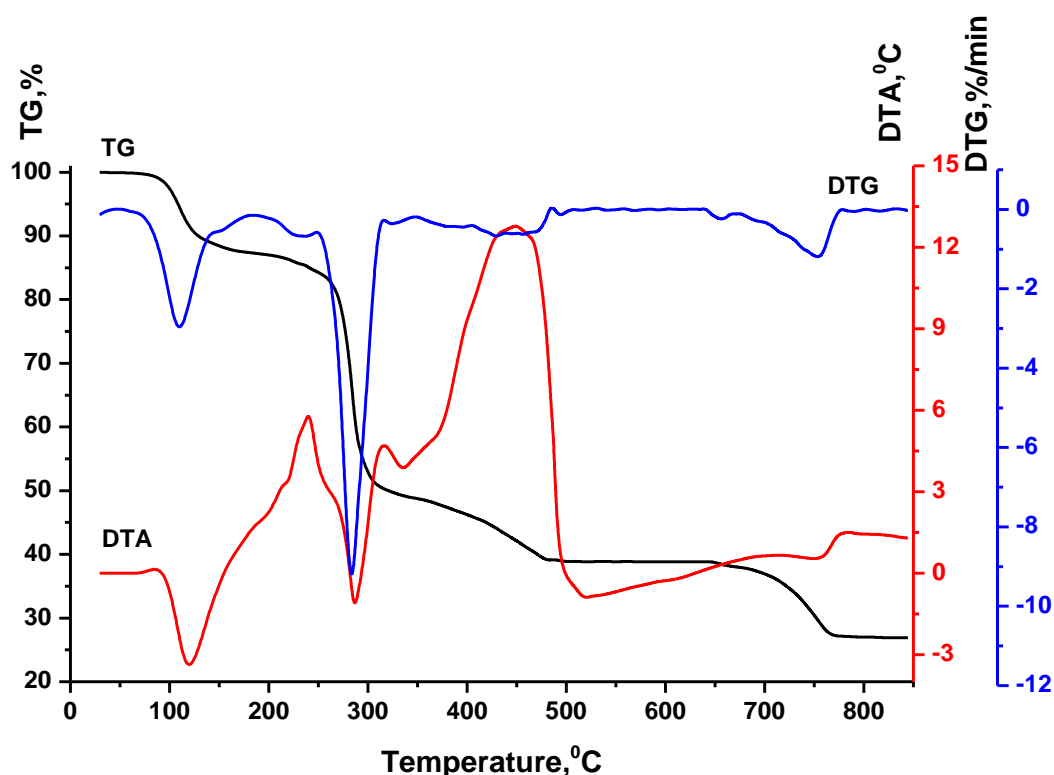


Рисунок 3.15 – Термограма [Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O

Термоокисна деструкція купрум(II) гідроксокарбонату (рис. 3.16) протікає в діапазоні температур 250–350°C. Цей процес супроводжується значною втратою маси зразка, що становить 28%, та появою чітко вираженого ендотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури 306°C. Максимальна швидкість втрати маси зразка зафіксована при температурі 300°C. Процес протікає за схемою [240]:



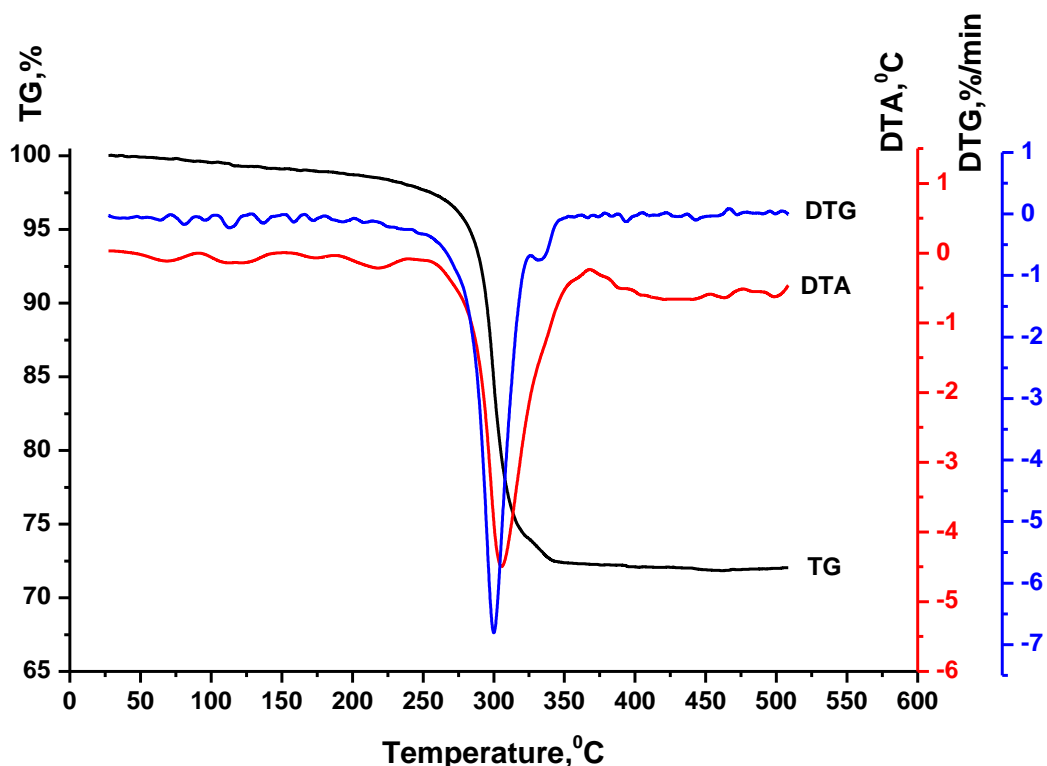
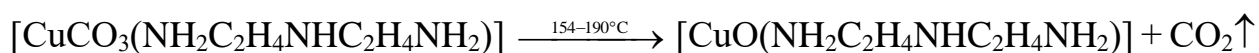


Рисунок 3.16 – Термограма $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

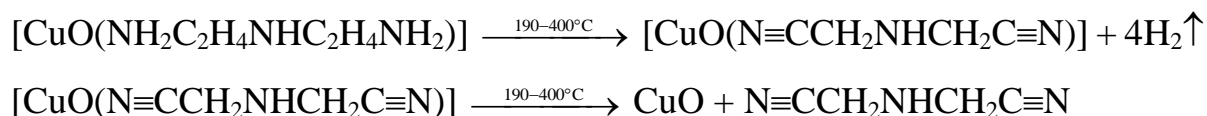
Розкладання зразка $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протікає за більш складним механізмом впродовж чотирьох стадій (рис. 3.17). На першій стадії термолізу в області температур $20\text{--}154^\circ\text{C}$ на кривій TG спостерігається втрата маси зразка $\Delta m = 18,6\%$. Цей процес супроводжується появою на кривій DTA ендотермічного ефекту з максимумом за температури 110°C . Ця стадія термолізу пов'язана з процесом дегідратації та утворенням безводного хелатного комплексу.

В температурному інтервалі $154\text{--}190^\circ\text{C}$ протікає друга стадія термолізу, яка супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій DTA. Втрата маси на цій стадії становить $21,6\%$. На цій стадії відбувається термічне розкладання неорганічної складової комплексу:



На третій стадії в температурному інтервалі $190\text{--}400^\circ\text{C}$ на кривій DTA з'являються два послідовні екзотермічні ефекти з максимумами за температури

220°C і 250°C. Згідно кривої TG на цій стадії втрачається 11,6% маси зразка. Це зумовлено частковою термічною деструкцією та окисненням органічної складової комплексу та одночасним дегідруванням координованого *deta*:



Водень та частина амінітрилу в момент виділення згоряють, що зумовлює інтенсивне виділення тепла. Четверта стадія, яка протікає в області температур 400–520°C, відповідає процесу повного згоряння продуктів деструкції амінітрилу та піролітичних залишків органічної складової комплексу. Це супроводжується появою яскраво вираженого екзотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом при температурі 480°C. Втрата маси на кінцевій стадії термолізу становить 14% [241].

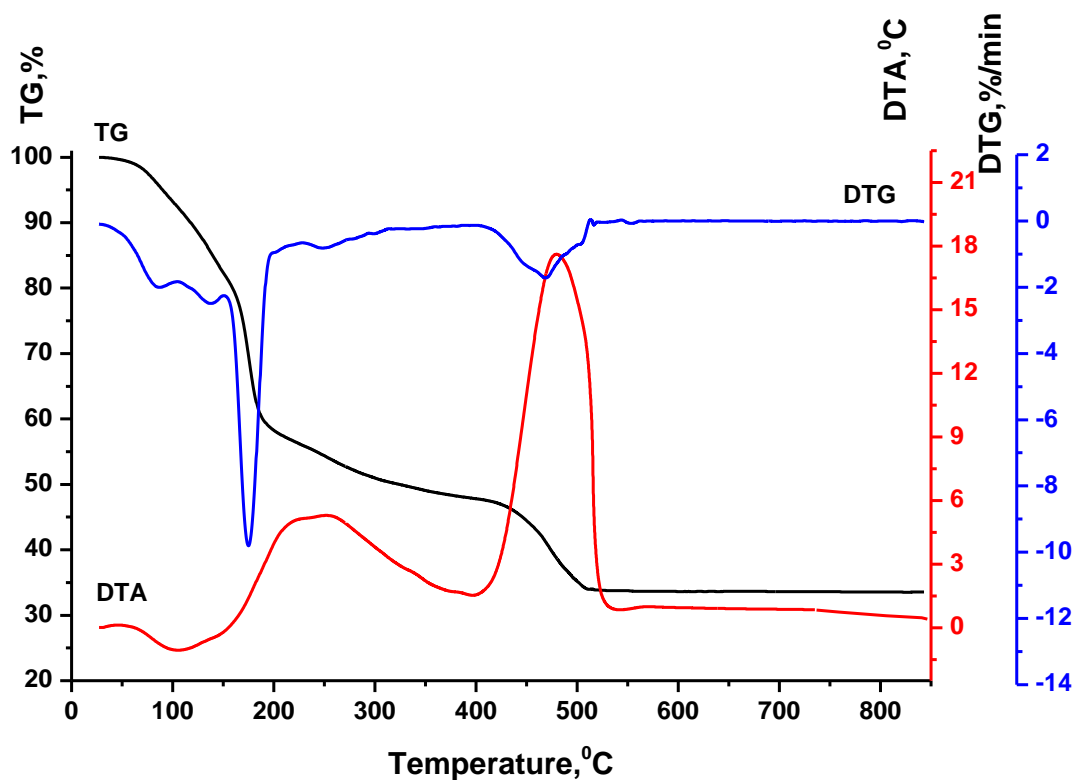
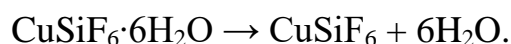


Рисунок 3.17 – Термограма $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Термограма купрум(II) гексафлуорсилікату наведена на рис. 3.18. Процес термоокисної деструкції $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ відбувається в дві стадії. Перша стадія термолізу протікає в області температур 20–174°C. На кривій DTA в цьому інтервалі температур з'являється ендоефект. За даними кривих DTG та TG втрата маси зразка на цій стадії становить 34,0%, що зумовлено виділенням шести молекул води:



В діапазоні температур від 174°C до 446°C, на другій стадії, відбувається розкладання безводного CuSiF_6 з виділенням газоподібного силіцій флуориду:



Цей процес супроводжується втратою маси 32,8%, а на кривій DTA з'являється ендоефект.

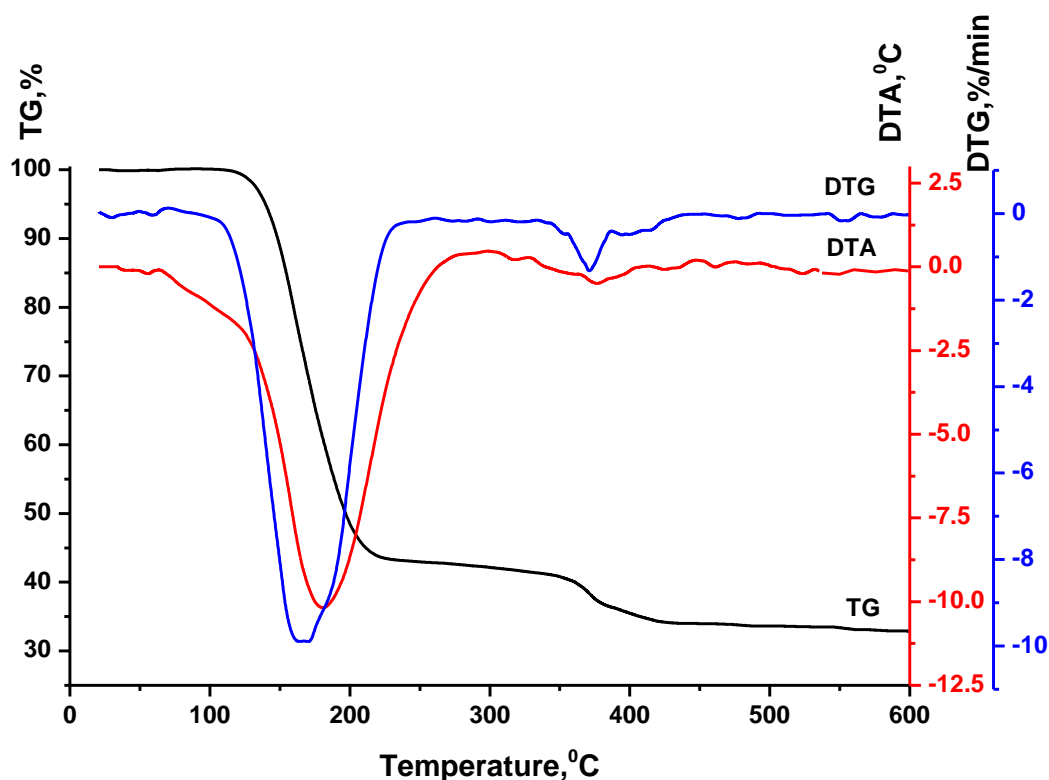


Рисунок 3.18 – Термограма $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Термоокисна деструкція комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ протікає за складнішим механізмом впродовж чотирьох стадій (рис. 3.19). В інтервалі температур від 20°C до 160°C відбувається перша стадія термолізу зразка. За даними кривої TG на цій стадії втрачається 13,4% маси зразка. На кривій DTA зафіксовано появу ендотермічного ефекту з максимумом за температури 112°C .

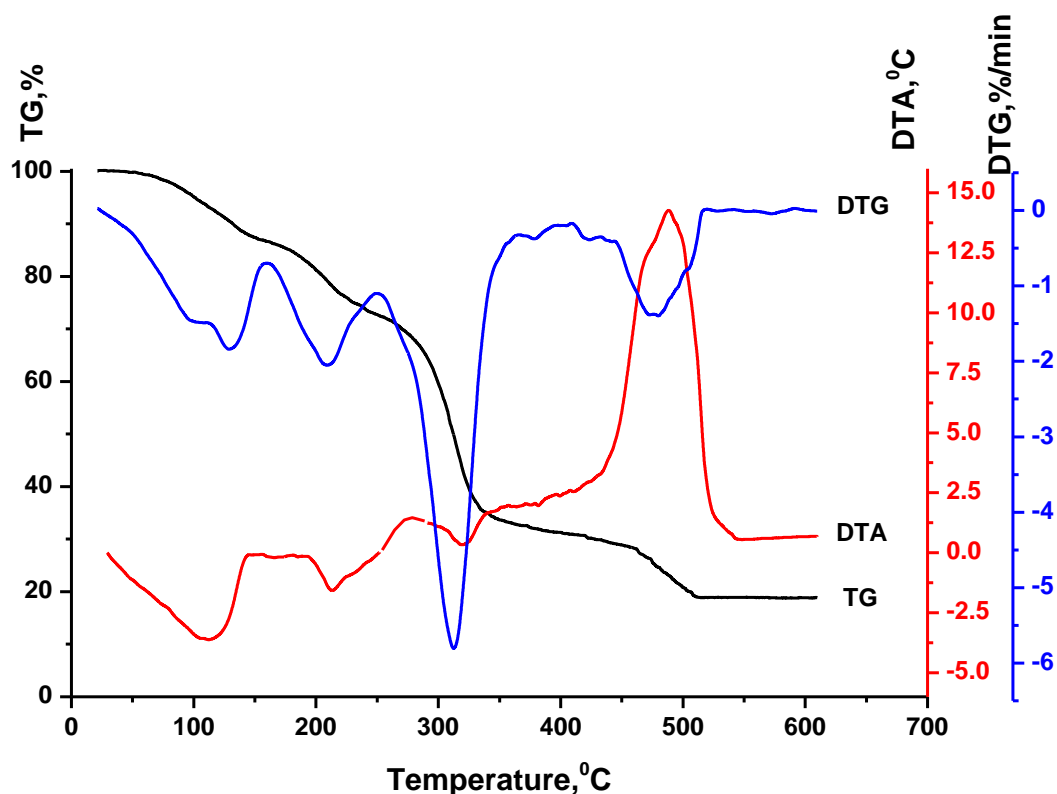


Рисунок 3.19 – Термограма $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

В області температур $160\text{--}253^\circ\text{C}$ на другій стадії термолізу втрата маси становить 14,3%. На цій стадії з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 212°C (крива DTA). Очевидно, на цих стадіях протікають процеси деструкції, які супроводжуються відщепленням газоподібного SiF_4 .

Третя стадія термолізу відбувається в інтервалі температур $253\text{--}368^\circ\text{C}$. Втрата маси зразка на цій стадії становить 39,9%, що, найвірогідніше, зумовлене частковою деструкцією амінної складової хелатного комплексу. Цей процес супроводжується низкою послідовних складних термоокисних перетворень, що відображається появою на кривій DTA екзо- та ендотермічних ефектів.

Таблиця 3.10 – Результати термогравіметричного аналізу зразків

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
<i>пера</i>	I	20–170	100
CuSO ₄ ·5H ₂ O	I	20–92	11,1
	II	92–130	17,4
	III	200–280	6,7
	IV	640–762	13,8
	V	762–828	18,2
[Cu(<i>deta</i>)H ₂ O]SO ₄ ·H ₂ O	I	20–190	12,6
	II	190–260	4,1
	III	260–318	33,0
	IV	318–520	10,4
	V	520–780	11,9
(CuOH) ₂ CO ₃	I	250–350	28,0
[CuCO ₃ (<i>deta</i>)(H ₂ O)] ₂ ·6H ₂ O	I	20–154	18,6
	II	154–190	21,6
	III	190–400	11,6
	IV	400–520	14,0
CuSiF ₆ ·6H ₂ O	I	20–174	34,0
	II	174–446	32,8
[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆	I	20–160	13,4
	II	160–253	14,3
	III	253–368	39,9
	IV	368–544	15,3

На четвертій стадії, в області температур 368–544°C, відбувається повне згоряння продуктів термоокисної деструкції органічної складової комплексу. Втрата маси на цій стадії становить 15,3%. На кривій DTA на цій стадії

з'являється яскраво виражений екзотермічний ефект з максимумом за температури 488°C.

Аналіз результатів TG (табл. 3.10) свідчить про те, що молекули *pera* (чи *deta*) у вільному стані утримуються лише слабкими водневими зв'язками. Це обумовлює легкий перехід *pera* з конденсованої фази в газоподібну і, як наслідок цього, можливість швидкого виникнення займання та горіння при досягненні відповідної концентрації пари. Після зв'язування *pera* в хелатний купрокомплекс між атомом металу неорганічної солі і поліаміновим лігандом виникають координаційні зв'язки, які міцно утримують *pera* в комплексі, утруднюючи, тим самим, його миттєве випаровування.

Наведені дані термогравіметричного аналізу добре корелюють з результатами експериментального визначення температур займання та самозаймання (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Результати експериментального визначення температури займання та самозаймання за ДСТУ 8829:2019

Речовина, матеріал	Параметр	
	Температура займання, °C	Температура самозаймання, °C
<i>pera</i>	136	393
[Cu(<i>deta</i>)H ₂ O]SO ₄ ·H ₂ O	займання не відбувалося до 450°C	самозаймання не відбувалося до 600°C
[{CuCO ₃ (<i>deta</i>)(H ₂ O)} ₂]·6H ₂ O	займання не відбувалося до 450°C	самозаймання не відбувалося до 600°C
[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆	займання не відбувалося до 450°C	самозаймання не відбувалося до 600°C

Так, в умовах проведення експерименту було виявлено, що амінний затвердник епоксидних смол *pera* після взаємодії з неорганічними солями *d*-металів стає фактично негорючою речовиною. Свідченням цього є

неспроможність утворених хелатних амінокупрокомплексів займатися чи самозайматися при нагріванні їх до температур 450°C та 600°C відповідно. Тоді як температури займання та самозаймання *pera* у незв'язаному стані становлять 136°C та 393°C відповідно [242].

Необхідною умовою виникнення займання та горіння хелатних амінокупрокомплексів є утворення газоповітряної суміші, в якій концентрація летких горючих продуктів розкладу *pera* перевищувала б нижню концентраційну межу поширення полум'я. Однак, навіть при досягненні температури 450°C займання не відбувається, очевидно у зв'язку з недостатньою концентрацією горючих компонентів в реакційній суміші.

Цей факт можна пояснити додатковими хімічними зв'язками, які виникають між органічними молекулами горючого *pera* та неорганічними солями перехідних металів в процесі формування хелатних амінокупрокомплексів. Адже саме на руйнування цих додаткових зв'язків (Cu(II)←N) необхідно затратити значну частку теплової енергії, яка надходить від джерела запалювання. Ось чому синтезовані хелатні комплекси солей купруму(II) з поліаміновими лігандами розглядаються нами як перспективні антипірени-затвердники епоксидних смол та з успіхом можуть бути використані для створення нового покоління полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою [243].

3.3. Структурна інженерія та термоокисна деструкція металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою

В цьому розділі розглянуто технологію отримання полімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою, що передбачає використання розробленого нами унікального способу інкорпорування антипіренів-затвердників в епоксиолімерну матрицю [244, 245] наведено результати дослідження процесу структурування металкоординованих епоксіамінних композицій та їх поведінки в умовах термоокисної деструкції.

3.3.1. Композиція ЕД/*рера*

Для встановлення впливу отриманих антипіренів-затвердників на будову та поведінку епоксіамінних композицій в умовах термоокисної деструкції проводили порівняльну оцінку модифікованих композицій з немодифікованою, так званою вихідною епоксіамінною композицією. Таку композицію отримували за стандартною методикою шляхом змішування 100 мас.ч. ЕД-20 із 12 мас.ч. *рера*. Після ретельного перемішування отриману масу заливали у форми для затверднення, яке завершувалося впродовж доби при кімнатній температурі.

Спираючись на результати ІЧ-спектроскопічних досліджень (рис. 3.20) виявлено, що процес затверднення епоксидної смоли за участю *рера* супроводжується появою нових смуг поглинання, притаманних коливанням новоутворених зв'язків N–C та O–N. Однак, смуги поглинання, що описують коливання зв'язку N–H, практично зникають. Також були ідентифіковані широкі смуги поглинання при 3336 см^{-1} , які, очевидно, відповідають за валентні коливання ОН-груп.

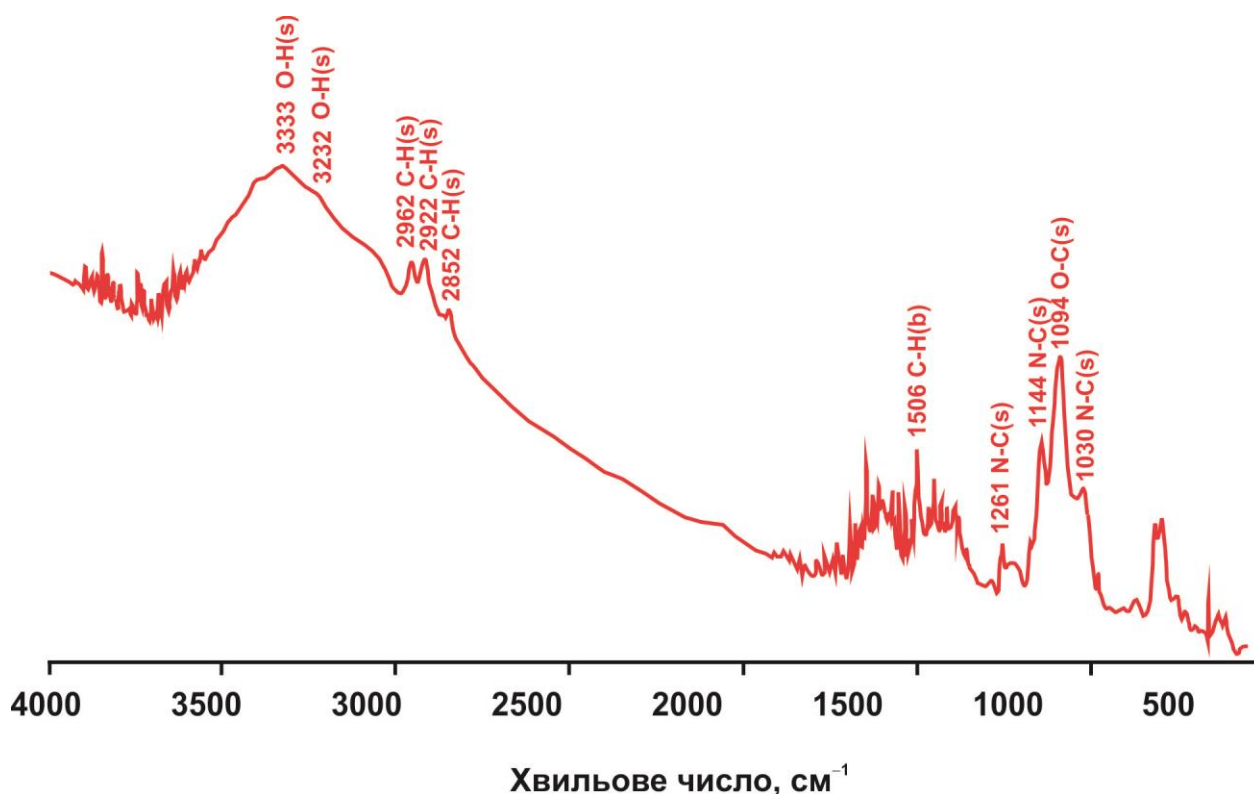


Рисунок 3.20 – ІЧ-спектри ЕД/*рера*

Ці дослідження підтвердили той факт, що процес затверднення епоксидної смоли за допомогою *perа* відбувається завдяки взаємодії між епоксидною групою епоксидіанового олігомеру та аміногрупою затвердника за відомим механізмом згідно із схемою 3.1 [246–248].

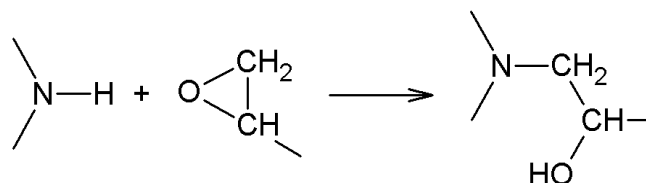


Схема 3.1 – Затверднення епоксидної смоли за допомогою *perа*

Як видно з термограми (рис. 3.21), термоокисна деструкція ЕД/*perа* протікає в 4 стадії [249]. Перша стадія, в області температур 20–180°C, супроводжується виділенням летких газоподібних продуктів, які не зв'язані в просторову сітку. На кривій DTA в цьому температурному діапазоні з'являється ендотермічний ефект. Втрата маси зразка становить 3,1% (табл. 3.12).

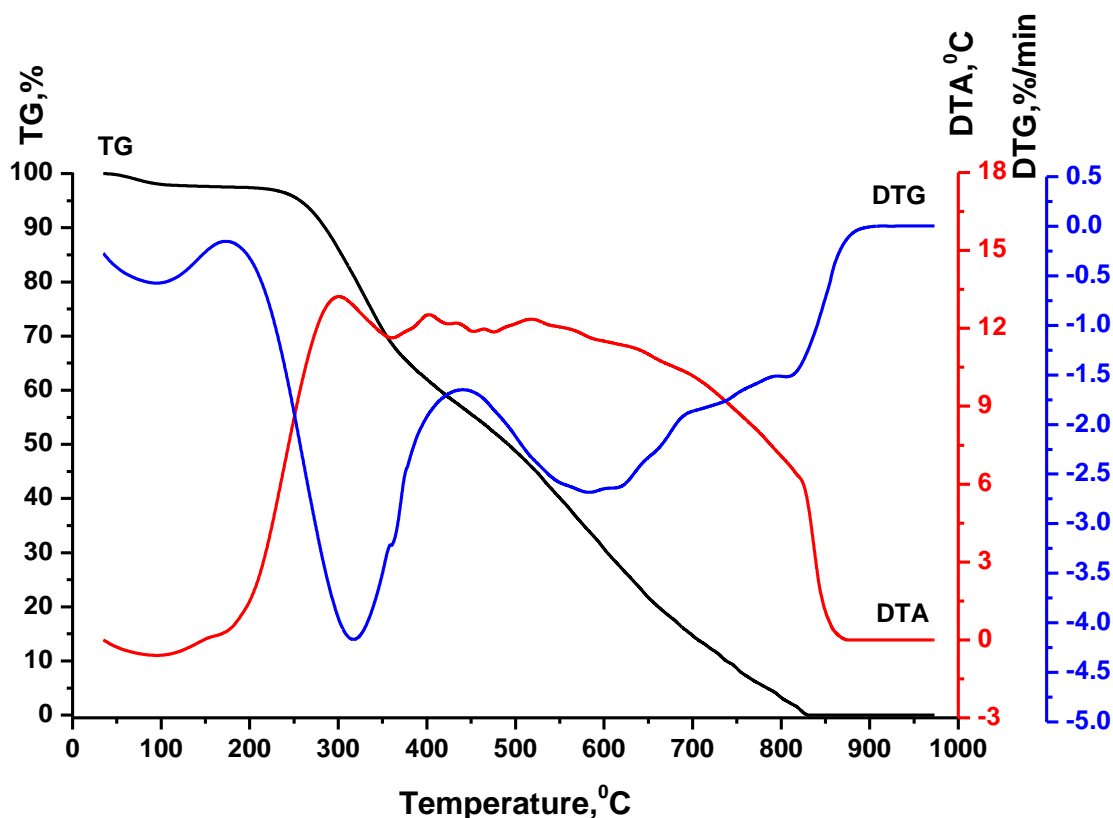


Рисунок 3.21 – Термограма ЕД/*perа*

Таблиця 3.12 – Результати термогравіметричного аналізу зразка ЕД/*пера*

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %
ЕД/ <i>пера</i>	1	20–180	3,1
	2	180–360	32,0
	3	360–460	12,1
	4	460–900	52,0

В температурному інтервалі 180–360°C, на другій стадії термолізу, зафіксовано втрату маси зразка 32% та появу екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 300°C. Це зумовлено перебігом термоокисної деструкції зразка за вільнорадикальним механізмом, в якій беруть участь алкільні та пероксидні радикали і в результаті утворюються гідропероксиди [54, 250].

На третій стадії термоокисної деструкції, яка спостерігається в інтервалі температур 360–460°C, продукти термолізу органічної складової зразка вихідної композиції згоряють, про що свідчить втрата маси зразка, яка становить 2,1%. На кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект з максимумом за температури 400°C.

Впродовж четвертої стадії термолізу, в області температур 460–900°C, відбувається згоряння піролітичного залишку зразка, що супроводжується втратою маси 52% згідно з кривою TG. На цій стадії на кривій ДТА зафіксовано появу екзотермічного ефекту.

3.3.2. Композиція ЕД/*пера*-CuSO₄

Епоксіамінну композицію ЕД/*пера*-CuSO₄ отримували в наступній послідовності [251, 252]. Мідний купорос (чда) – купрум(II) сульфат пентагідрат висушували в термошафі за температури 250–260°C до повної втрати кристалізаційної води. В процесі дегідратації блакитні кристали мідного купоросу перетворювалися в дрібнодисперсний порошок білого кольору. У змішувач вносили певну наважку епоксидіанового олігомеру (ЕД-20) та *пера* і ретельно

перемішували впродовж 5–10 хв. Не припиняючи перемішування, додавали порошок безводного купрум(II) сульфату. В результаті утворювалася однорідна в'язка композиція, яка з часом змінювала забарвлення із ледь жовтуватого на інтенсивно синє. Готову композицію заливали у форми та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. до повного затверднення.

Таку епоксиполімерну композицію можна також отримати іншим способом. Спочатку прямою взаємодією еквімолярних кількостей мідного купоросу і *пера* при кімнатній температурі отримували комплексну сполуку складу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ за методикою, детально описаною в розділі 3.1.1. Потім отриманий комплекс інкорпоровали в епоксидіановий олігомер. Отриману в'язку композицію ретельно перемішували та поміщали в сушильну шафу за температури 100°C. В результаті відбувалося повільне затвердіння композиції, яке супроводжувалося втратою кристалізаційної води. Помітного спінювання смоли при цьому не спостерігалось, очевидно у зв'язку з тим, що масова частка води є незначною (2–5%) стосовно сумарної маси композиції. Склад отриманих композицій наведено в табл. 3.13.

Таблиця 3.13 – Стехіометрія композицій ЕД/*пера*-CuSO₄

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20 : <i>пера</i> : CuSO ₄	Склад композиції, мас.ч.		
		ЕД-20	<i>пера</i>	CuSO ₄
ЕД/ <i>пера</i> -CuSO ₄ (5)	2,5 : 1 : 0,3	100	12	5
ЕД/ <i>пера</i> -CuSO ₄ (16)	2,5 : 1 : 1	100	12	16
ЕД/ <i>пера</i> -CuSO ₄ (80)	2,5 : 1 : 5	100	12	80

З метою підтвердження участі отриманого антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в структуруванні епоксидної композиції проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження (рис. 3.22). Аналіз отриманих результатів вказує на те, що внаслідок взаємодії хелатного амінокупрокомплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ зі зв'язуючим (ЕД-20), зв'язки N–H в аміногрупах зникають. Замість них

утворюються N–C зв'язки та з'являються нові O–H зв'язки. Варто зазначити, що координаційне місце, зайняте молекулою води в досліджуваному комплексі (схема 3.2), після затверднення може посісти група OH (схема 3.3).

Смуги поглинання, які характеризують валентні коливання координованих NH_2 і NH груп (3455 cm^{-1}) проявляються при 3331 cm^{-1} і описують валентні коливання OH групи, яка завдяки $\text{Cu(II)}\text{--OH}$ координуванню суттєво послаблюється.

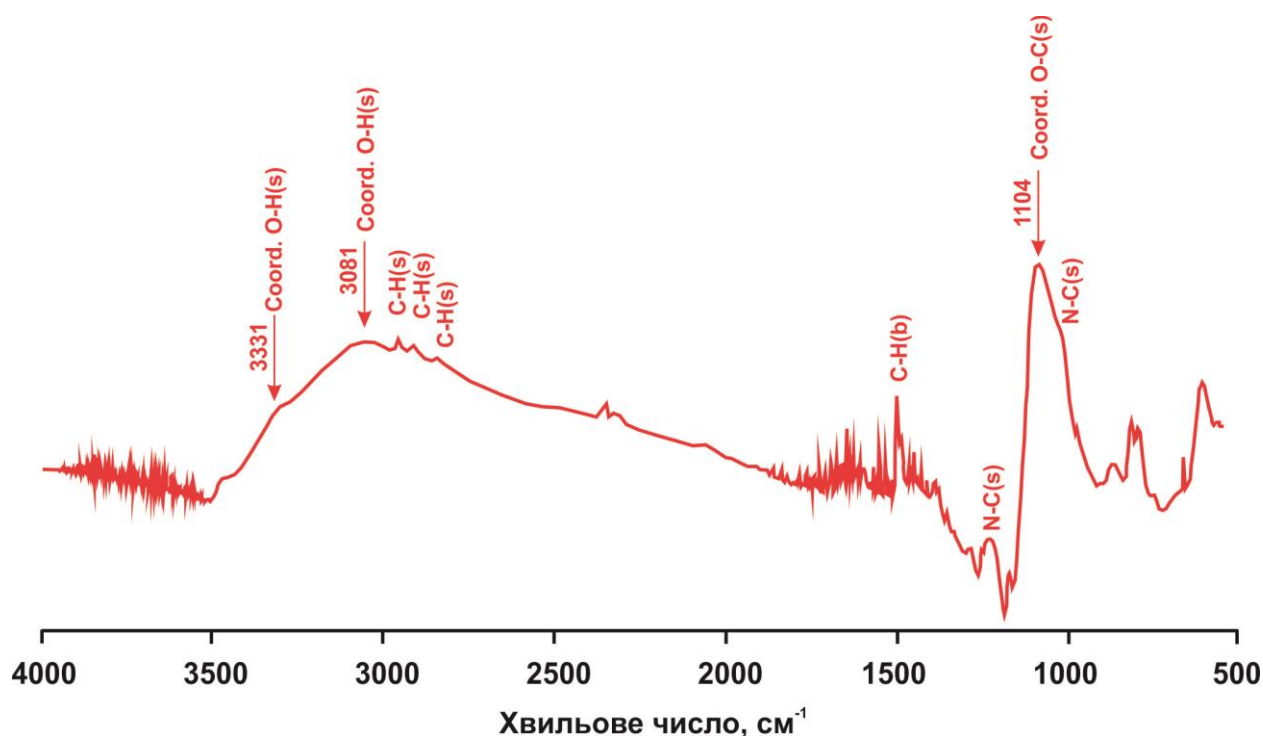


Рисунок 3.22 – ІЧ-спектри композиції ЕД/рера- CuSO_4

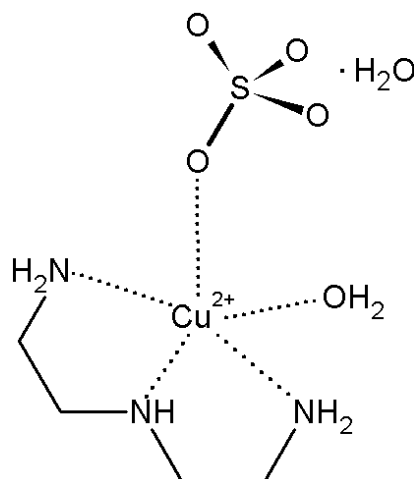


Схема 3.2 – Координаційний вузол комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

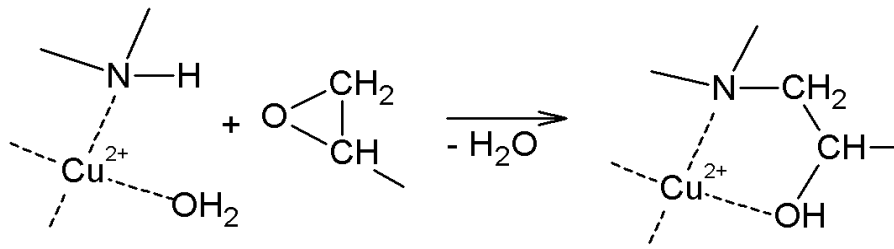


Схема 3.3 – Затверднення епоксидної смоли за допомогою антипірена-затвердника

Термоліз зразка затвердненої композиції ЕД/репа- CuSO_4 протікає в чотири стадії (рис. 3.23). В температурному інтервалі 20–175°C відбувається втрата кристалізаційної (фізично та координаційно зв'язаної) води, яка супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 132°C. Згідно з даними кривої TG втрата маси на цій стадії становить 16% (табл. 3.14).

На другій стадії, яка спостерігається в області температур 175–245°C ($\Delta m = 4,2\%$), відбувається часткове розкладання координованого діетилентриаміну з виділенням водню.

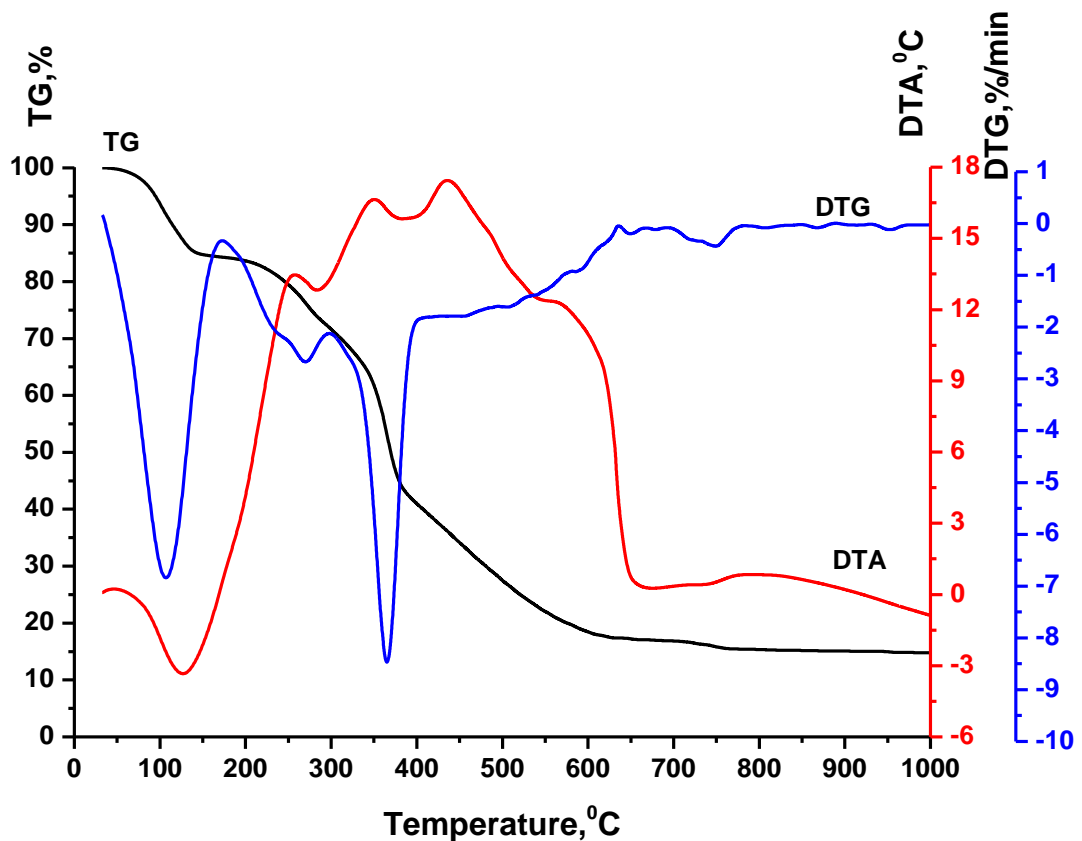


Рисунок 3.23 – Термограма ЕД/репа- CuSO_4

Таблиця 3.14 – Результати термолізу зразка ЕД/пера-CuSO₄

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %
ЕД/пера-CuSO ₄	1	20–175	16,0
	2	175–245	4,2
	3	245–300	8,3
	4	300–400	28,0
	5	400–535	20,1
	6	535–670	6,3

На третій стадії, в температурному інтервалі 245–300°С, відбувається термічний розклад комплексу, ускладнений початком протікання термоокисних деструктивних процесів органічної складової зразка ($\Delta m = 8,3\%$). На кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект, з максимумом за температури 258°С. Незначна втрата маси зразка на другій та третій стадій термолізу, в температурному інтервалі 175–300°С, порівняно із зразком немодифікованої композиції у цьому ж інтервалі температур, свідчить про можливість протікання в зразку композиції, що містить антипірен, поліконденсаційних процесів, які завершуються формуванням більш щільної структури, яка зумовлює підвищення термічної стійкості зразка.

В області температур 300–400°С, на четвертій стадії термолізу, протікають термоокисні деструктивні процеси органічної складової зразка ЕД/пера-CuSO₄. Їм відповідає інтенсивна втрата маси зразка ($\Delta m = 28\%$) та поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 353°С.

Згоряння залишків термічної деструкції зразка композиції ЕД/пера-CuSO₄ відбувається на п'ятій стадії термолізу в області температур 400–535°С. На кривій ДТА присутній ще один (найбільший) екзотермічний ефект з максимумом за температури 437°С. Згоряння піролітичних залишків зразка відбувається в температурному інтервалі 535–670°С.

Проведення порівняльної оцінки кривих ДТА зразків композицій ЕД/*рера* та ЕД/*рера*-CuSO₄ свідчить про те, що максимум екзотермічного ефекту, який відповідає термоокисним деструктивним процесам органічної складової зразка композиції, отриманої з використанням антипірена-затвердника (350°C), порівняно із зразком немодифікованої композиції (300°C) зміщений в область вищих температур, що свідчить про вищу термічну стійкість зразка ЕД/*рера*-CuSO₄.

Згоряння піролітичних залишків органічної складової такого зразка протікає у більш вузькому інтервалі температур порівняно із зразком ЕД/*рера*. В той час, коли згоряння карбонізованого залишку зразка вихідної композиції завершується за температури 900°C, згорання органічної складової зразка композиції з вмістом антипірену припиняється за температури 660°C. Це свідчить про самозгасаючий характер горіння зразка ЕД/*рера*-CuSO₄, викликаного зв'язуванням негорючої неорганічної солі (антипірену) з горючим нітрогеновмісним затвердником епоксидної смоли міцними координаційними зв'язками в комплекс і є вирішальним при формуванні металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю [248, 253].

3.3.3. Композиція ЕД/*рера*-CuCO₃

З метою отримання композиції ЕД/*рера*-CuCO₃ [254] у змішувач вносили відповідні наважки смоли ЕД-20 та затвердника і перемішували їх протягом 5–10 хв. До отриманої суміші додавали купрум(II) гідроксокарбонат не припиняючи при цьому перемішування аж до моменту отримання композиції у вигляді однорідної в'язкої маси. Після введення солі спостерігалась зміна забарвлення композиції від ледь жовтуватого до інтенсивно синьо-зеленого кольору. Цей факт є візуальним підтвердженням того, що в процесі затверднення епоксидної композиції відбувається зв'язування CuCO₃ з *рера*.

За іншим способом композицію отримували шляхом змішування відповідної кількості епоксидної смоли ЕД-20 з антипіреном-затвердником –

$[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (схема 3.4), який був попередньо синтезований за методикою, описаною в розділі 3.1.2., і перемішували до утворення однорідної в'язкої маси. Затверднення відбувалося за кімнатної температури впродовж 24 год. Стехіометрію отриманих епоксіамінних композицій наведено в табл. 3.15.

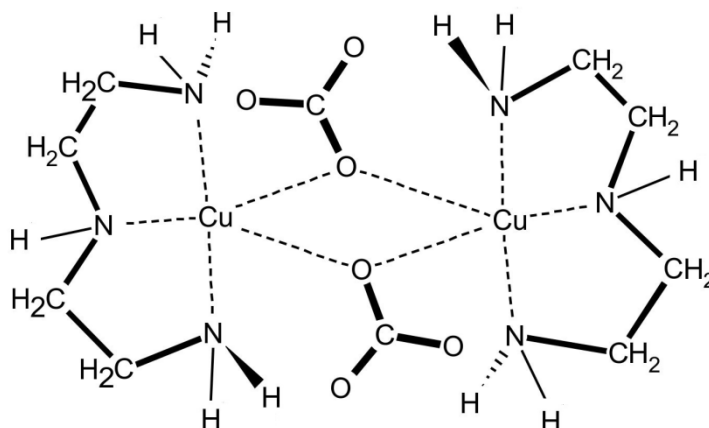


Схема 3.4 – Координаційний вузол комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 3.15 – Стехіометрія композицій ЕД/рера- CuCO_3

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20 : рера : CuCO_3	Склад композиції, мас.ч.		
		ЕД-20	рера	CuCO_3
ЕД/рера- $\text{CuCO}_3(5)$	2,5 : 1 : 0,5	100	12	5
ЕД/рера- $\text{CuCO}_3(12)$	2,5 : 1 : 1	100	12	12
ЕД/рера- $\text{CuCO}_3(20)$	2,5 : 1 : 1,5	100	12	20
ЕД/рера- $\text{CuCO}_3(40)$	2,5 : 1 : 3	100	12	40
ЕД/рера- $\text{CuCO}_3(80)$	2,5 : 1 : 6,5	100	12	80

Про участь антипірена-затвердника $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в процесі структурування епоксіамінної композиції, який відбувається в результаті хімічної взаємодії між епоксидними групами ЕД-20 та амінними групами антипірена-затвердника, координованими іоном Cu^{2+} , за схемою 3.3 свідчать результати ІЧ-спектроскопічного аналізу (рис. 3.24). Зокрема, було виявлено, що смуги поглинання при 3331 cm^{-1} , пов'язані з валентними коливаннями ОН-груп, зміщені

до високочастотної області (3395, 3286 і 1652 cm^{-1}) і суттєво послаблені зв'язком Cu–N [255].

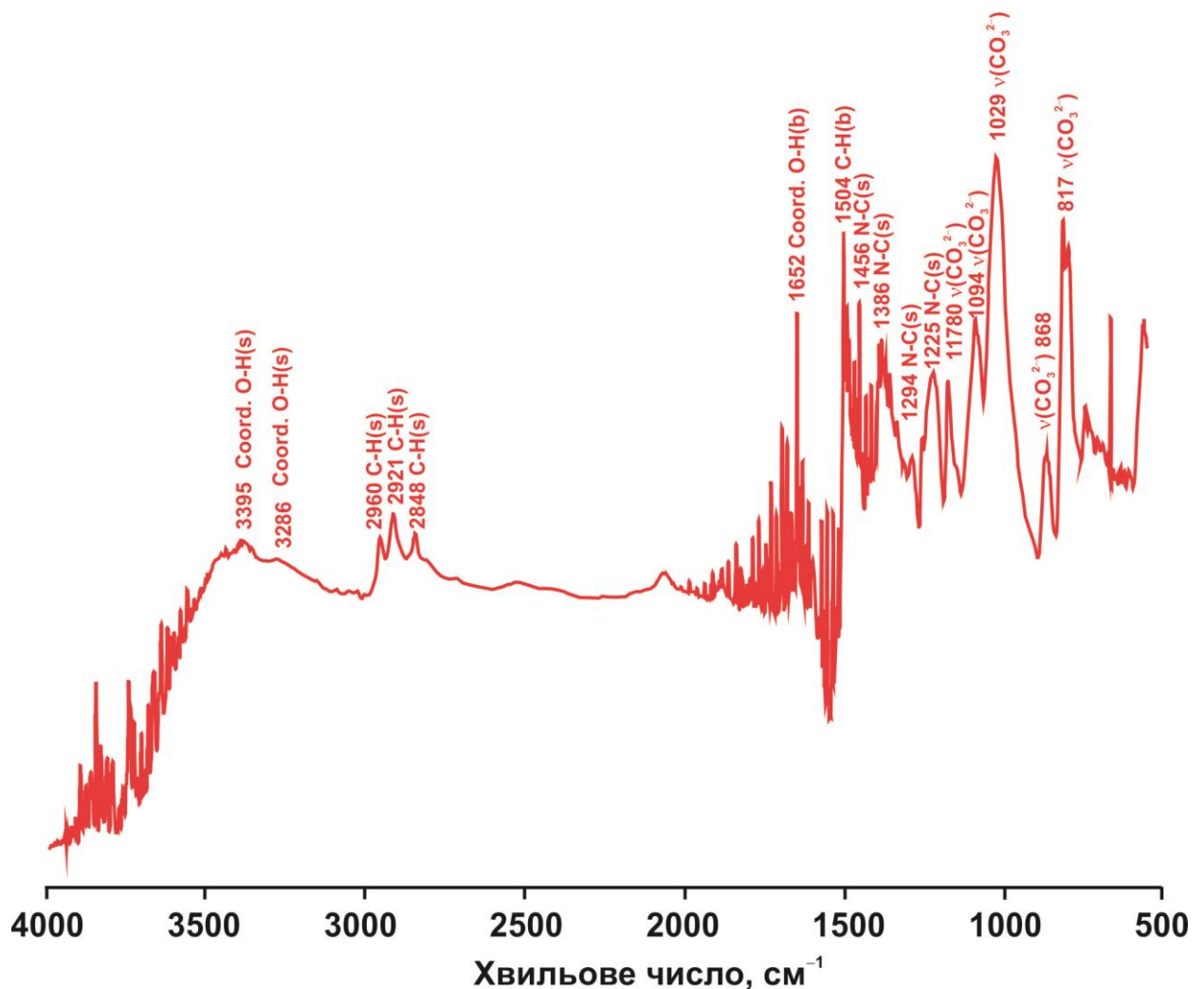


Рисунок 3.24 – ІЧ-спектри композиції ЕД/пера- CuCO_3

За даними термічного аналізу термоліз зразка епоксидної композиції ЕД/пера- CuCO_3 протікає впродовж чотирьох стадій (рис. 3.25). В області температур 20–150°C виділяються не зв'язані у просторову сітку леткі продукти з втратою маси зразка 2,1%. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА.

Друга стадія термолізу, яка спостерігається в температурному інтервалі 150–225°C, пов'язана з частковою деструкцією комплексу, що супроводжується відщепленням карбон(IV) оксиду. На цій стадії протікають також термоокисні процеси епоксидної складової зразка. Втрата маси становить 2,7%.

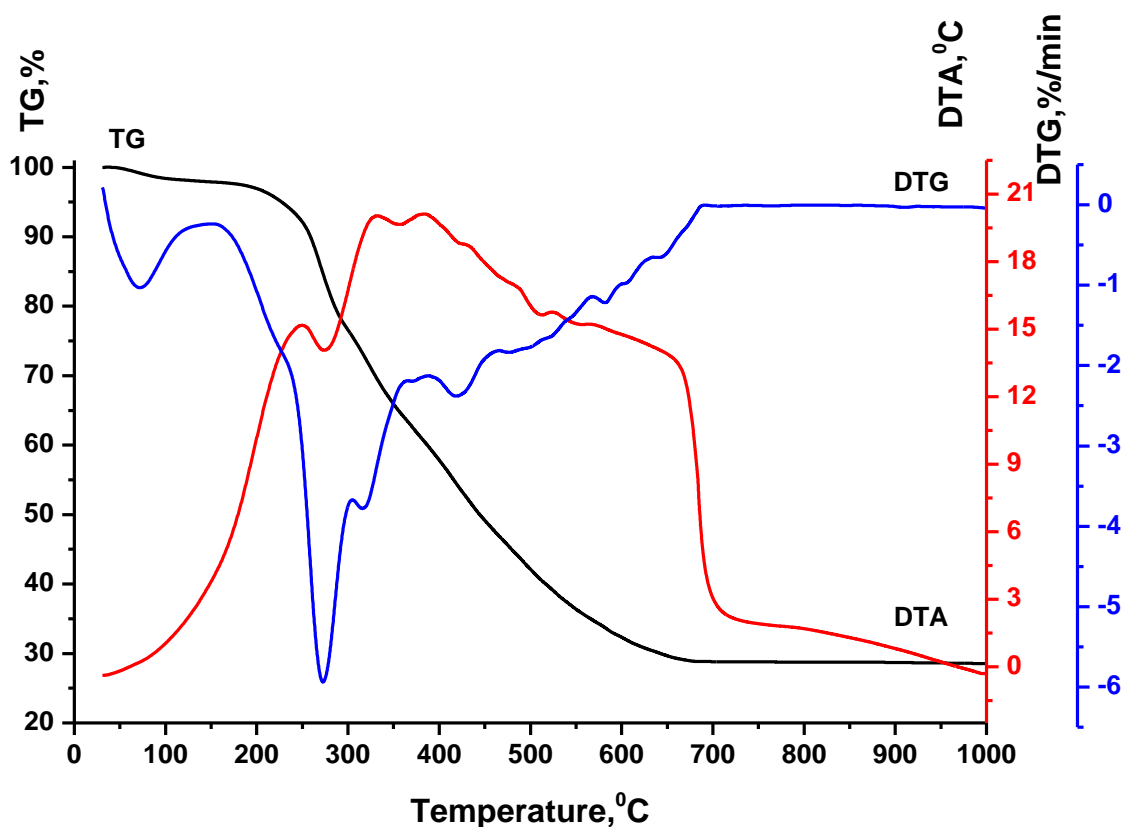


Рисунок 3.25 – Термограма ЕД/епокси- CuCO_3

В температурному інтервалі 225–357°C, на третій стадії термолізу, з'являються два екзотермічні ефекти на кривих ДТА, що обумовлені перебігом ряду складних процесів. Перший екзоефект, з максимумом за температури 250°C, пов'язаний з термоокисними та деструктивними процесами органічної складової комплексу. Термоокисна деструкція епоксидної складової композиції зумовлює появу другого екзоефекту з максимумом за температури 329°C. На цій стадії втрачається 30,4% маси зразка.

Згоряння продуктів термічної деструкції органічної складової зразка відбувається на четвертій стадії, яка протікає в температурному інтервалі 357–690°C. На цій стадії на кривій ДТА зафіксовано появу екзоефекту.

Початок розкладання композиції ЕД/епокси- CuCO_3 порівняно з вихідною композицією (табл. 3.16) зміщений на 45°C в область вищих температур. Сама термоокисна деструкція зразка CuCO_3 -вмісної епоксіамінної композиції протікає за вищих температур, підтвердженням чого є температури максимумів екзотермічних ефектів цього процесу. Так, максимум екзотермічного ефекту для

зразка вихідної епоксіамінної композиції зафіксований за температури 329°C, а для зразка композиції, затвердненої антипіреном-затвердником $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – при 300°C. Це свідчить про те, що наявність купрум(II) карбонату в епоксіамінній композиції призводить до зростання її термостійкості.

Таблиця 3.16 – Результати термолізу зразка ЕД/репа- CuCO_3

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
ЕД/репа- CuCO_3	1	20–150	2,1
	2	150–225	2,7
	3	225–357	30,4
	4	357–690	36,0

Разом з тим було виявлено, що епоксіамінна композиція ЕД/репа- CuCO_3 характеризується нижчим значенням максимальної швидкості втрати маси порівняно з композицією ЕД/репа (табл. 3.17). Зокрема, при температурі 316°C максимальна швидкість втрати маси для модифікованої композиції на 0,37% за хвилину нижча, ніж для немодифікованої. Очевидним є те, що внаслідок додавання антипірену купрум(II) карбонату швидкість деструкції епоксіамінної композиції знижується. Це зумовлено, насамперед, утворенням між неорганічною сіллю купруму(II) і амінним затвердником додаткових Cu–N зв'язків, руйнування яких потребує додаткової теплової енергії.

Врешті, завершення процесу згорання органічної складової немодифікованої композиції ЕД/репа простежується за температури 900°C, в той час як зразка метал координованої епоксіамінної композиції ЕД/репа- CuCO_3 – за суттєво нижчої температури (690°C). Це зумовлено, насамперед, тим, що нагрівання антипірену, його розкладання та випаровування летких продуктів розкладання потребує додаткових затрат тепла. В результаті цього температура конденсованої фази знижується а, отже, зменшується швидкість газифікації полімеру.

Таблиця 3.17 – Параметри процесу термоокисної деструкції епоксіамінних композицій

Показник властивостей композицій	Значення показників для композицій	
	ЕД/ <i>рера</i>	ЕД/ <i>рера</i> -CuCO ₃
Температура початку розкладу, °С	180	225
Температура максимального екзотермічного ефекту, °С	300	329
Максимальна швидкість втрати маси, %/хв.	4,17	3,80
Температура максимальної швидкості втрати маси, °С	316	316
Температура завершення процесу згоряння, °С	900	690

Внаслідок розкладання купрум(II) карбонату, який входить до складу композиції ЕД/*рера*-CuCO₃, утворюються негорючі гази (водяна пара, вуглекислий газ), які при потраплянні в зону горіння знижують концентрацію горючої речовини та температуру полум'я. Тому тепловий потік від полум'я до поверхні зразка значно послаблюється. Окрім того, розкладання купрум(II) карбонату супроводжується утворенням нелеткого залишку купрум(II) оксиду. Він утворює на поверхні полімеру щільну захисну плівку, яка, виконуючи роль своєрідного фізичного бар'єру щодо дії полум'я на полімер, ускладнює дифузію горючих продуктів розкладання полімеру в полум'я. Всі ці процеси зумовлюють появу самозгасаючого ефекту горіння CuCO₃-вмісної епоксіамінної композиції [256–258].

3.3.4. Композиція ЕД/*рера*-CuSiF₆

Методика отримання композиції ЕД/*рера*-CuSiF₆ передбачає змішування відповідних співвідношень епоксидної смоли та *рера*. Надалі у змішувач вносили

необхідну наважку купрум(II) гексафлуорсилікату та перемішувати до утворення однорідної композиції. Додавання солі супроводжувалося зміною забарвлення композиції від ледь жовтуватого до темно синього [259].

Таку композицію отримували також шляхом додавання до епоксидного олігомеру ЕД-20 антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, який був попередньо приготований за методикою, детально описаною в розділі 3.1.3. Отриману суміш перемішували протягом 5–10 хв. до отримання гомогенної в'язкої системи та затверднювали при кімнатній температурі впродовж доби (до повного затверднення композиції). Стехіометрія отриманих зразків композиції наведена в табл. 3.18.

Таблиця 3.18 – Стехіометрія композицій ЕД/*пера*- CuSiF_6

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20 : <i>пера</i> : CuSiF_6	Склад композиції, мас.ч.		
		ЕД-20	<i>пера</i>	CuSiF_6
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuSiF}_6(11)$	2,5 : 1 : 0,5	100	12	11
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuSiF}_6(22)$	2,5 : 1 : 1	100	12	22
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuSiF}_6(44)$	2,5 : 1 : 2	100	12	44
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuSiF}_6(66)$	2,5 : 1 : 3	100	12	66
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuSiF}_6(88)$	2,5 : 1 : 4	100	12	88

Участь отриманого антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ у формуванні просторової сітки епоксіамінної композиції підтверджено методом ІЧ-спектроскопічних досліджень (рис. 3.26). Було встановлено, що для композиції, модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом, смуга поглинання при 3323 см^{-1} , характерна для валентних коливань груп ОН, суттєво зміщується та послаблюється у зв'язку з Cu(II)-OH координацією. Це зумовлено взаємодією епоксидних груп зв'язуючого з координованим Cu^{2+} іоном амінного затвердника епоксидних смол в процесі зшивання композиції за механізмом, наведеним на схемі 3.3.

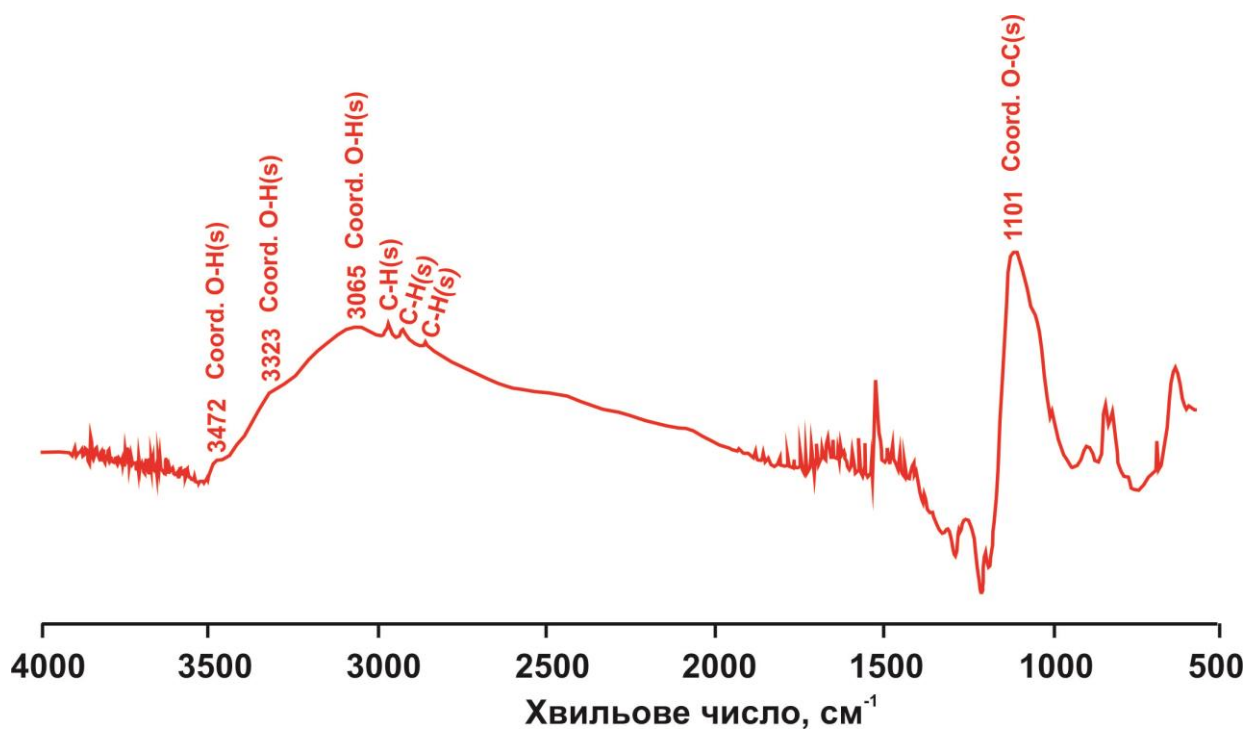


Рисунок 3.26 – ІЧ-спектри композиції ЕД/*epoxy*-CuSiF₆

Отримані дані є беззаперечним свідченням процесу зв'язування антипірену, купрум(II) гексафлуорсилікату, і затвердника, *epoxy*, міцними координаційними зв'язками Cu–N в процесі структурування металкоординованої епоксіамінної композиції [260].

Про вплив антипірена-затвердника [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ на термостійкість епоксіамінних композицій свідчать результати термолізу (рис. 3.27). Процес термоокисної деструкції CuSiF₆-вмісної епоксіамінної композиції протікає впродовж трьох стадій. В інтервалі температур 20–127°C спостерігається виділення летких продуктів, які не беруть участі у формуванні просторової сітки епоксиполімерної композиції. Цей процес супроводжується на кривій TG втратою маси 6,4% та появою ендотермічного ефекту з максимумом при 82°C на кривій ДТА.

Друга стадія, в області температур 127–320°C, спричинена перебігом низки складних процесів, зокрема, частковим розкладанням неорганічної складової композиції з відщепленням силіцій(IV) флуориду, термоокисненням та деструкцією органічної складової зразка. При цьому втрата маси становить 21,2%, а пік екзоэффекту проявляється при температурі 210°C.

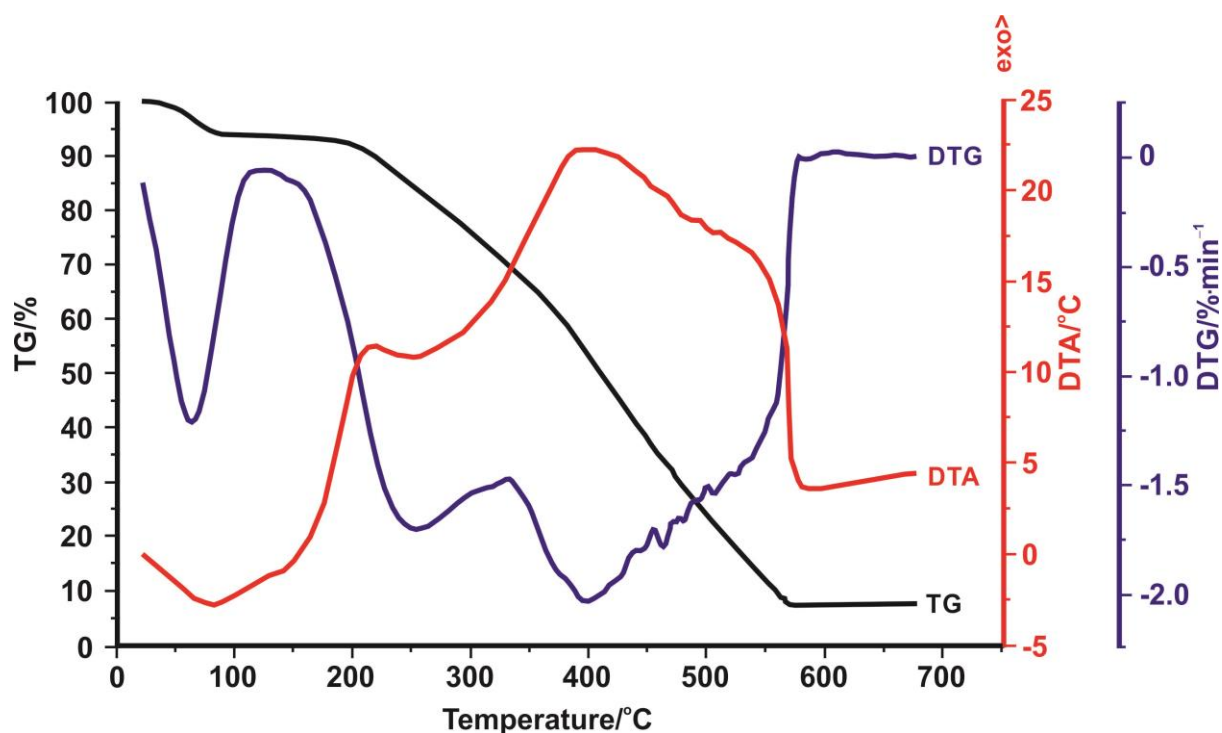


Рисунок 3.27 – Термограма ЕД/пера- CuSiF_6

Третя стадія охоплює діапазон температур від 320°C до 580°C і супроводжується появою вираженого екзотермічного ефекту на кривій DTA. Втрата маси на цьому етапі, що відбувається за рахунок термічної деструкції вбудованих у полімерну матрицю координаційних вузлів комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, термоокисної деструкції органічної складової частини композиції ЕД/пера- CuSiF_6 і повного згоряння піролітичних залишків зразка полімеру, становить 65,1%.

За результатами дериватографічних досліджень можна зробити висновок, що епоксіамінна композиція, модифікована купрум(II) гексафлуорсилікатом має вищу термостійкість порівняно з вихідною композицією. На другій стадії термолізу втрата маси зразка композиції ЕД/пера- CuSiF_6 становить 21,2%, що на 10,8% нижче, аніж втрата маси зразка на такій самій стадії для немодифікованої композиції (табл. 3.19).

Початок інтенсивної втрати маси композиції ЕД/пера- CuSiF_6 порівняно з композицією ЕД/пера зміщений в область вищих температур на 13°C , а температура, за якої проявляється максимальний екзотермічний ефект, – на 94°C (табл. 3.17, 3.20).

Таблиця 3.19 – Результати термолізу зразка ЕД/репа-CuSiF₆

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %
ЕД/репа-CuSiF ₆	1	20–127	6,4
	2	127–320	21,2
	3	320–580	65,1

Максимальна швидкість втрати маси епоксіамінної композиції, модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом становить 2,03% за хвилину, що на 2,14% за хвилину нижче аніж для немодифікованої композиції. Крім того, термоокисна деструкція зразка ЕД/репа супроводжується найбільшим екзоефектом на кривій ДТА з максимумом при 300°С, тоді як найбільший екзотермічний ефект для зразка композиції ЕД/репа-CuSiF₆ спостерігається при температурі 394°С.

Очевидно, що уповільнення розкладання епоксіамінних композицій, яке спостерігається після додавання CuSiF₆, пов'язане з утворенням координаційних зв'язків Cu(II)-N, для розриву яких потрібна додаткова теплова енергія. Піролітичний залишок органічної складової зразка ЕД/репа-CuSiF₆ порівняно зі зразком ЕД/репа згоряє у більш вузькому діапазоні температур. Так, температура остаточного згоряння карбонізованого залишку для модифікованої композиції становить 580°С, в той час як для немодифікованої – 900°С. Це вказує на самозгасаючий характер горіння купрум(II)координованих епоксіамінних композицій.

Відтак результати експериментальних досліджень щодо виявлення впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на перебіг термоокисної деструкції епоксіамінних композицій свідчать про те, що модифіковані композиції мають значно вищу стійкість до термоокиснення, ніж немодифікована композиція. Такий яскраво виражений стабілізуючий вплив CuSiF₆ зумовлений винятковою схильністю до комплексоутворення. Інкорпорування цієї негорючої неорганічної солі в каркас епоксиполімерної матриці призводить до її ущільнення, внаслідок чого рухливість

міжвузлових ділянок епоксіамінної сітки сповільнюється. Це позначається на зниженні реакційної здатності сформованих полімерних ланцюгів в процесі термоокисної деструкції. Виявлений ефект самозгасання композицій ЕД/*пера*-CuSiF₆ є результатом саме такої структурної стабілізації полімеру [261, 262].

Таблиця 3.20 – Параметри процесу термоокисної деструкції епоксіамінної композиції, модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом

Показник властивостей композицій	Значення показників для композиції ЕД/ <i>пера</i> -CuSiF ₆
Температура початку інтенсивної втрати маси, °С	193
Температура максимального екзотермічного ефекту, °С	394
Максимальна швидкість втрати маси, %/хв.	2,03
Температура максимальної швидкості втрати маси, °С	400
Температура завершення процесу згоряння, °С	580

Разом з тим, купрум(II) гексафлуорсилікат, який входить до складу модифікованої епоксіамінної композиції в інтервалі температур від 176°С до 446°С розкладається з утворенням купрум(II) флуориду та силіцій(IV) флуориду. Внаслідок утворення великої кількості негорючих продуктів змінюється характер перебігу термоокисної деструкції епоксіамінних композицій. Зокрема, газоподібний силіцій(IV) флуорид може знижувати концентрацію компонентів горючої суміші, що, безумовно, впливає на тривалість горіння композиційних матеріалів на основі епоксидних смол.

3.3.5. Композиція ЕД/*пера*-CuF₂

Композицію ЕД/*пера*-CuF₂ отримували в наступній послідовності. Спочатку змішували епоксидіановий олігомер ЕД-20 із затвердником *пера*. Купрум(II)

флуорид висушували з такою метою, щоб максимально позбутися кристалізаційної води, яка входить до складу цієї солі [263]. Висушений CuF_2 додавали до приготованої суміші. Після введення антипірену композиція відразу набувала темно-синього забарвлення. Готову композицію заливали у форми і витримували при кімнатній температурі впродовж доби до остаточного затверднення композиції. Стехіометрія отриманих зразків композиції наведена в табл. 3.21.

Таблиця 3.21 – Стехіометрія композицій ЕД/*пера*- CuF_2

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20 : <i>пера</i> : CuF_2	Склад композиції, мас.ч.		
		ЕД-20	<i>пера</i>	CuF_2
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuF}_2(10)$	2,5 : 1 : 1	100	12	10
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuF}_2(30)$	2,5 : 1 : 3	100	12	30
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuF}_2(40)$	2,5 : 1 : 4	100	12	40
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuF}_2(60)$	2,5 : 1 : 6	100	12	60
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuF}_2(80)$	2,5 : 1 : 8	100	12	80

Результати дослідження термолізу зразка отриманої композиції наведені на рис. 3.28. Перебіг термоокисної деструкції відбувається у п'ять стадій. На першій стадії термолізу, в області температур 20–144°C, спостерігається виділення летких продуктів, не зв'язаних в тривимірну сітку. Цей процес супроводжується незначною втратою маси ($\Delta m = 3,73\%$) та появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА.

В області температур 144–298°C, на другій стадії термолізу, відбувається термічне розкладання композиції, ускладнений початком деструктивних та термоокисних процесів в епоксидіановій смолі. На цій стадії спостерігається втрата маси 14,51% та поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 251°C. Екзоэффект спричинений перебігом низки складних процесів, зокрема, термоокисненням та деструкцією органічної складової зразка.

Початок деструктивних та термоокисних процесів в зразку CuF_2 -вмісної епоксіамінної композиції зміщений в область нижчих температур порівняно із немодифікованою епоксіамінною композицією, для якої максимум екзотермічного ефекту проявляється при температурі 300°C . Окрім того, на другій стадії термолізу композиції ЕД/репа- CuF_2 порівняно з композицією ЕД/репа екзотермічний ефект на кривій ДТА значно менш інтенсивний.

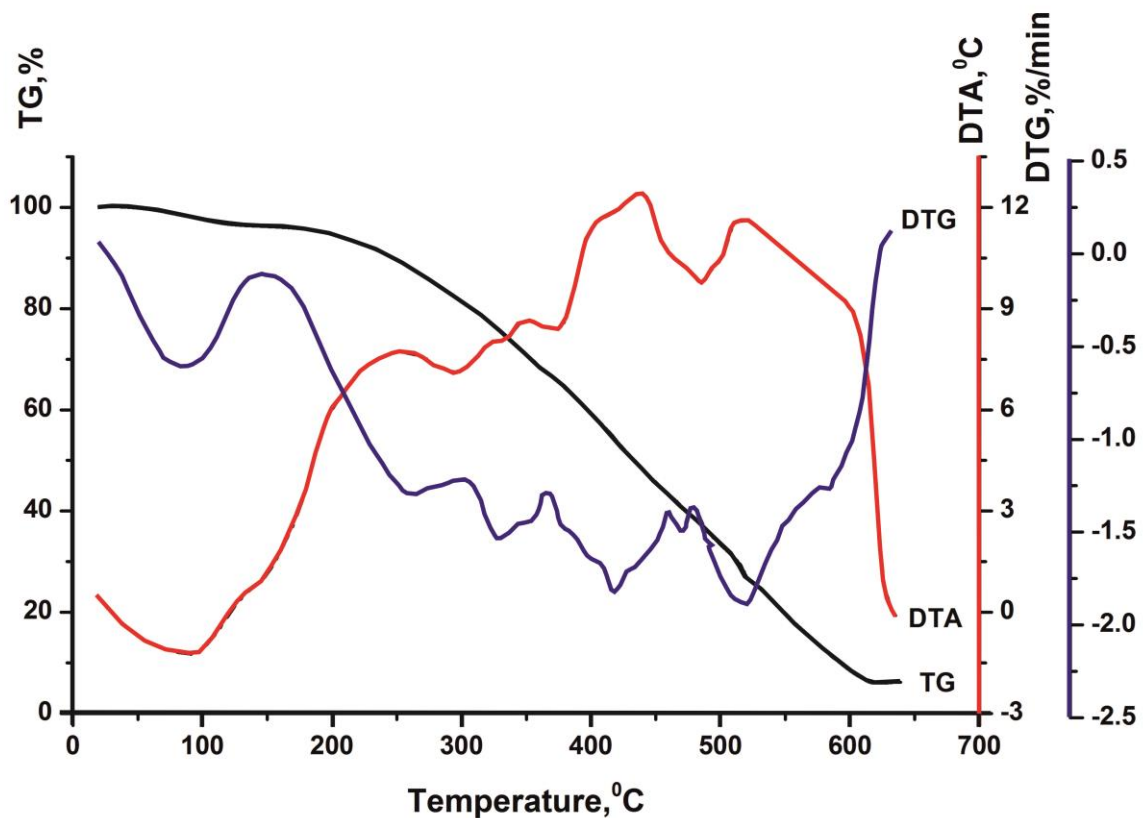


Рисунок 3.28 – Термограма ЕД/репа- CuF_2

На третій стадії термолізу, в області температур $298\text{--}367^\circ\text{C}$, протікають глибокі термоокисні процеси в епоксидній смолі, які супроводжуються згорянням продуктів деструкції органічної складової зразка. На кривій TG спостерігається втрата маси зразка $14,59\%$, а на кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект за температури 349°C .

В температурному інтервалі $367\text{--}486^\circ\text{C}$ відбувається згоряння продуктів деструкції. Втрата маси становить $30,15\%$. Цей процес супроводжується яскравим екзотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом при температурі 438°C .

На п'ятій стадії термолізу, яка протікає в області температур 486–629°C, відбувається остаточне згоряння піролітичного залишку зразка композиції ЕД/рера-CuF₂. Цьому процесу відповідає стрімка втрата маси зразка ($\Delta m = 30,95\%$) та поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом при температурі 518°C.

Як свідчать експериментальні дані (табл. 3.22), порівняно із зразком немодифікованої епоксіамінної композиції ЕД/рера згоряння піролітичних залишків органічної складової зразка композиції ЕД/рера-CuF₂ відбувається у значно вужчому діапазоні температур. Так, якщо згоряння карбонізованого залишку епоксіамінної композиції без антипірену протікає в інтервалі температур від 460°C до 900°C, то згоряння органічної складової зразка епоксіамінної композиції модифікованої купрум(II) флуоридом відбувається в області температур від 486°C до 629°C. Це свідчить про те, що горіння зразка композиції ЕД/рера-CuF₂ при досягненні температури 629°C супроводжується ефектом самозгасання.

Таблиця 3.22 – Результати термолізу зразка ЕД/рера-CuF₂

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
ЕД/рера-CuF ₂	1	20–144	3,73
	2	144–298	14,51
	3	298–367	14,59
	4	367–486	30,15
	5	486–629	30,95

Описані вище результати досліджень підтверджують також вищу опірність модифікованої епоксіамінної композиції порівняно з немодифікованою до дії температурного поля на зразок. Завдяки утворенню додаткових хімічних зв'язків при введенні антипірену відбувається ущільнення просторової полімерної сітки модифікованої композиції. В результаті зменшується рухливість макромолекул

основного ланцюга епоксидного зв'язуючого та сегментів антипіренової добавки, що призводить до ускладнення розриву хімічних зв'язків в структурі розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій.

3.3.6. Композиція ЕД/*пера*-CuCl₂

Для приготування композиції ЕД/*пера*-CuCl₂ зелено-сині кристали CuCl₂·2H₂O висушували в термошафі при температурі 110°C [264] до отримання жовто-коричневого порошку CuCl₂. В епоксидну смолу почергово вносили відповідну наважку затвердника *пера* й антипірену CuCl₂ та перемішували до моменту гомогенізації композиції.

Другий спосіб отримання композиції ЕД/*пера*-CuCl₂ передбачає змішування певної кількості епоксидіанового олігомеру ЕД-20 з антипіреном-затвердником, який в системі ЕД – *пера* – CuCl₂ формується у вигляді двох хелатних амінокупрокомплексів – [Cu(*eda*)₂(H₂O)(Cl)]Cl (розділ 3.1.4) і [Cu(*deta*)₂]Cl₂·H₂O (розділ 3.1.5). Повне затверднення композиції відбувалося впродовж доби за кімнатної температури. Стехіометрію отриманих композицій наведено в табл. 3.23.

Таблиця 3.23 – Стехіометрія композицій ЕД/*пера*-CuCl₂

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20: <i>пера</i> :CuCl ₂	Склад композиції, мас.ч.		
		ЕД-20	<i>пера</i>	CuCl ₂
ЕД/ <i>пера</i> -CuCl ₂ (7)	2,5 : 1 : 0,5	100	12	7
ЕД/ <i>пера</i> -CuCl ₂ (14)	2,5 : 1 : 1	100	12	14
ЕД/ <i>пера</i> -CuCl ₂ (40)	2,5 : 1 : 3	100	12	40
ЕД/ <i>пера</i> -CuCl ₂ (60)	2,5 : 1 : 4,5	100	12	60
ЕД/ <i>пера</i> -CuCl ₂ (80)	2,5 : 1 : 6	100	12	80

Для підтвердження участі обох хелатних комплексів $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ і $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як антипіренів-затвердників в структуруванні епоксидної композиції проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження (рис. 3.29). Отримані ІЧ-спектри засвідчують взаємодію хелатних купрохлоридних амінокомплексів зі зв'язуючим (ЕД-20), внаслідок якої зв'язки N–H в аміногрупах зникають. Замість них утворюються N–C зв'язки та з'являються нові O–H зв'язки. Варто зазначити, що координаційне місце, зайняте молекулою води в комплексі $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (див. рис. 3.9), після затверднення може посісти група OH (схема 3.3).

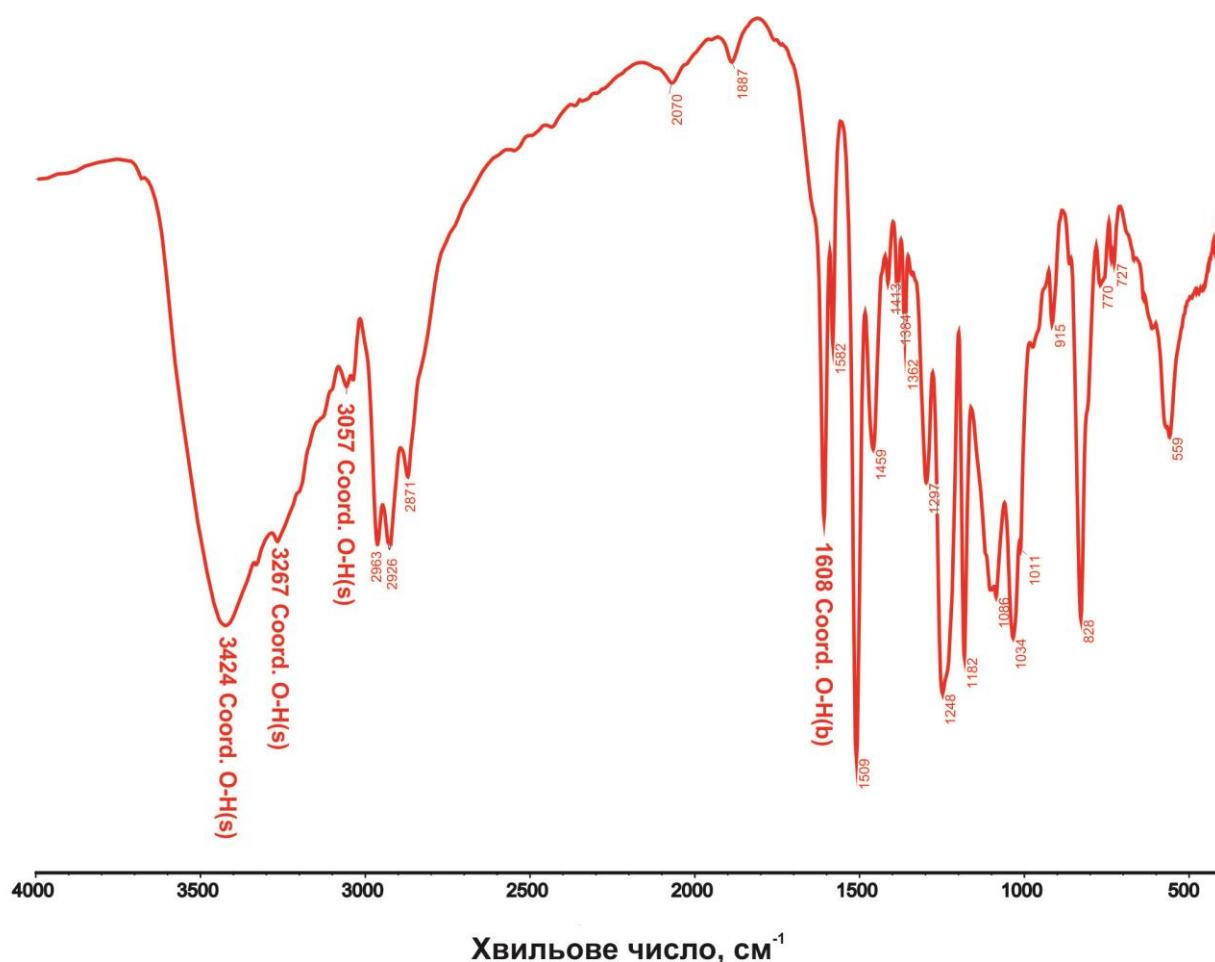


Рисунок 3.29 – ІЧ-спектри композиції ЕД/пера- CuCl_2

Смуги поглинання, які характеризують валентні коливання координованих NH_2 і NH груп (3315 , 3266 і 3187 cm^{-1}) проявляються при 3324 , 3267 і 3057 cm^{-1}

відповідно і описують валентні коливання ОН групи, яка завдяки Cu(II)-OH координуванню суттєво послаблюється.

Термоокисна деструкція зразка композиції ЕД/*рера*- CuCl_2 протікає впродовж п'яти стадій (рис. 3.30). На першій стадії термоокисної деструкції, в області температур 20–138°C, спостерігається незначна втрата маси зразка ($\Delta m = 2,27\%$), яка відповідає виділенню летких продуктів, що не беруть участі у формуванні просторової сітки епоксіамінної композиції. На кривій DTA в цьому температурному діапазоні з'являється ендотермічний ефект.

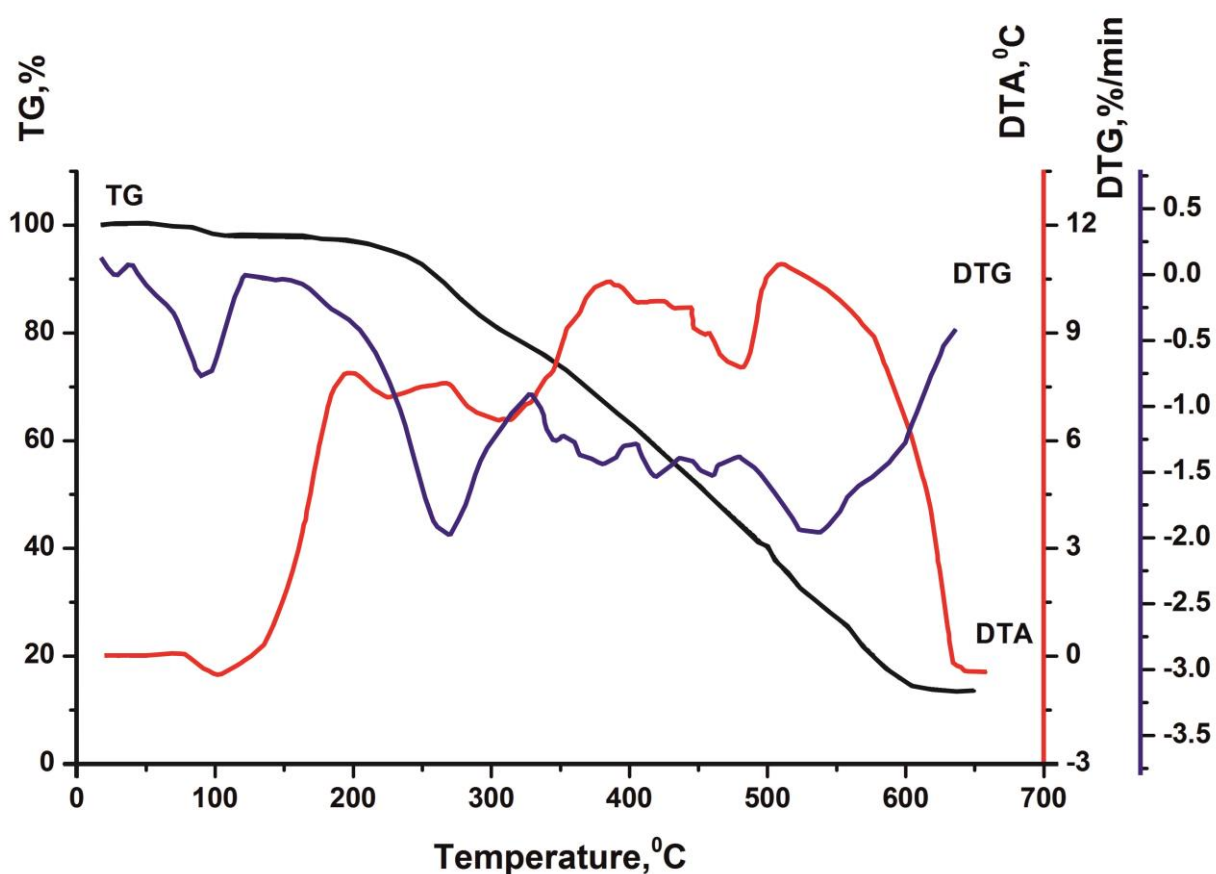


Рисунок 3.30 – Термограма ЕД/*рера*- CuCl_2

В області температур 138–216°C, на другій стадії термолізу, відбувається часткова термоокисна деструкція координованого амінного затвердника *рера*. Цей процес супроводжується екзотермічним ефектом на кривій DTA з максимумом за температури 199°C та незначною втратою маси зразка ($\Delta m = 1,59\%$).

На третій стадії термолізу, в діапазоні температур 216–326°C, спостерігається повний термічний розклад комплексу, який суттєво ускладнюється термоокисними процесами в епоксидній смолі. Цьому процесу відповідає втрата маси зразка 18,48%. На кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект за температури 266°C. Варто зауважити, що деструктивні процеси зразка композиції ЕД/рера-CuCl₂ порівняно зі зразком композиції ЕД/рера розпочинається за нижчих температур. Це, найвірогідніше, зумовлено перебігом деструкції в комплексі (табл. 3.24). Термоокисні процеси деструкції епоксидної складової композиції, яка містить антипірен, на відміну від композиції ЕД/рера, протікають менш інтенсивно, про що свідчить поява менш інтенсивного екзоефекту на кривій ДТА.

Таблиця 3.24 – Результати термолізу зразка ЕД/рера-CuCl₂

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
ЕД/рера-CuCl ₂	1	20–138	2,27
	2	138–216	1,59
	3	216–326	18,48
	4	326–480	33,33
	5	480–640	30,83

На четвертій стадії термолізу, в температурному інтервалі 326–480°C, відбуваються глибокі термоокисні процеси в епоксидній смолі та згоряння продуктів деструкції органічної складової зразка. Згідно з даними кривої ТГ цей процес супроводжується інтенсивною втратою маси зразка 33,33% та появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 385°C.

На п'ятій стадії, в області температур 480–640°C, спостерігається згоряння піролітичного залишку зразка, якому відповідає інтенсивна втрата маси зразка 30,83% та поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом при температурі 511°C.

Згоряння карбонізованого залишку немодифікованої композиції відбувається при температурі 900°C, а в композиції ЕД/*пера*-CuCl₂ при температурі 650°C. Це свідчить про самозгасаючий ефект горіння композиції з вмістом антипірену.

3.3.7. Композиція ЕД/*пера*-Cu(OH)₂

Композицію ЕД/*пера*-Cu(OH)₂ отримували наступним чином. Чорний полікристалічний порошок купрум(II) оксиду CuO розчиняли в концентрованому водному розчині КОН до утворення драглистого блакитного осаду Cu(OH)₂. Осад відфільтровували, промивали декілька разів водою і потім сушили до отримання світло-блакитного порошку CuO·H₂O [203, 265]. Окремо змішували епоксидіановий олігомер ЕД-20 із затвердником *пера*. До приготовленої суміші додавали антипірен CuO·H₂O. Після введення антипірену композиція відразу набула темно-синього забарвлення.

Другий спосіб отримання композиції ЕД/*пера*-Cu(OH)₂ передбачає змішування певної кількості епоксидіанового олігомеру ЕД-20 з антипіреном-затвердником, який в системі ЕД – *пера* – CuO формується у вигляді хелатного амінокупрокомплекса [Cu(OH)₂(*deta*)] (розділ 3.1.6). Готову композицію заливали у форми і витримували при кімнатній температурі впродовж доби до остаточного затверднення композиції. Стехіометрія отриманих зразків композиції наведена в табл. 3.25.

Таблиця 3.25 – Стехіометрія композицій ЕД/*пера*-Cu(OH)₂

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20 : <i>пера</i> : CuO	Склад композиції, мас.ч.		
		ЕД-20	<i>пера</i>	CuO
ЕД/ <i>пера</i> -Cu(OH) ₂ (10)	2,5 : 1 : 1	100	12	8
ЕД/ <i>пера</i> -Cu(OH) ₂ (20)	2,5 : 1 : 2	100	12	16
ЕД/ <i>пера</i> -Cu(OH) ₂ (60)	2,5 : 1 : 6	100	12	48

ІЧ-спектри антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{deta})]$ виявилися дуже близькими до ІЧ-спектрів $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Беручи це до уваги, можна припустити, що перебіг термолізу зразків композиції ЕД/*пера*- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і ЕД/*пера*- CuSO_4 за характером перетворень теж будуть близькими.

Очевидно, що на початкових етапах термоокисної деструкції зразків композиції ЕД/*пера*- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ буде відбуватися поступове відщеплення води від купрум(II) гідроксиду, яке супроводжуватиметься появою ендотермічного ефекту.

При подальшому наростанні температури на наступному етапі термолізу відбуватиметься часткове розкладання координованого діетилентриаміну з виділенням водню, після чого протікатиме термічний розклад комплексу, який буде частково ускладнюватися початком перебігу термоокисних деструктивних процесів органічної складової зразка ЕД/*пера*- $\text{Cu}(\text{OH})_2$. На цьому ж етапі термолізу, можливе також протікання поліконденсаційних процесів, які часто завершуються формуванням більш щільної полімерної структури, додатково посилюючи термічну стійкість зразка.

Аналогічно до ЕД/*пера*- CuSO_4 , при ще вищих температурах (близько 400°C) ми будемо спостерігати термоокисні деструктивні процеси органічної складової зразка ЕД/*пера*- $\text{Cu}(\text{OH})_2$, перебіг яких буде екзотермічним.

На останньому етапі термолізу, очевидно, відбуватиметься екзотермічне згоряння залишків термічної деструкції та піролітичних залишків зразка композиції ЕД/*пера*- $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

3.3.8. Композиція ЕД/*пера*- Fe_2O_3

Для приготування композиції ЕД/*пера*- Fe_2O_3 використовували нерозчинний у воді буро-червоний порошок ферум(III) оксиду [206]. В епоксидну смолу почергово вносили відповідну наважку затвердника *пера* й антипірену Fe_2O_3 та ретельно перемішували до моменту гомогенізації композиції. При цьому після додавання антипірену композиція ЕД/*пера*- Fe_2O_3 набула такого ж забарвлення,

яке властиве ферум(III) оксиду. Стехіометрія отриманих зразків композиції наведена в табл. 3.26.

Таблиця 3.26 – Стехіометрія композицій ЕД/*пера*-Fe₂O₃

Композиції	Мольне співвідношення ЕД-20 : <i>пера</i> : Fe ₂ O ₃	Склад композиції, мас.ч.		
		ЕД-20	<i>пера</i>	Fe ₂ O ₃
ЕД/ <i>пера</i> -Fe ₂ O ₃ (16)	2,5 : 1 : 1	100	12	16
ЕД/ <i>пера</i> -Fe ₂ O ₃ (40)	2,5 : 1 : 2,5	100	12	40
ЕД/ <i>пера</i> -Fe ₂ O ₃ (80)	2,5 : 1 : 5	100	12	80

Те, що колір полімерної суміші після додавання антипірену набуває забарвлення самої антипіренової добавки свідчить про відсутність хімічної взаємодії між складовими епоксіамінної композиції і антипіреном. Тому добавка ферум(III) оксиду виконує роль інертного антипірену.

3.4. Висновки

Методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії підтверджено, що в результаті взаємодії *пера* з неорганічними солями *d*-металів утворюються хелатні амінокупрокомплекси, які проявляють властивості антипіренів-затвердників. Процес зв'язування негорючої неорганічної солі з горючим органічним аміном міцними координаційними зв'язками сильно знижує здатність нітрогенумісних вуглеводнів займатись та горіти. Про це свідчать результати дериватографічних досліджень та визначені температури займання і самозаймання для *пера* і синтезованих хелатних амінокупрокомплексів. Очевидно, що стійкість до займання та горіння полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій, модифікованих неорганічними солями перехідних металів, в основному залежатиме від міцності утримування солями перехідних металів амінного затвердника в комплексі. Цей факт є важливим аргументом

щодо обґрунтування складного механізму антипіренового впливу солей *d*-металів на горіння епоксіамінних композицій.

Відтак було передбачено перспективність застосування хелатних амінокупрокомплексів як ефективних добавок, спроможних не лише помітно знижувати пожежну небезпеку синтетичних полімерів на основі епоксидних смол, а й виступати в ролі затвердника.

На підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено, що процеси структурування в системі зв'язуюче (епоксидіановий олігомер ЕД-20) – затвердник (*рера*) – антипірен (сіль купруму(II)) супроводжуються зв'язуванням негорючої неорганічної солі *d*-металу з горючим нітрогеновмісним затвердником в хелатний амінокупрокомплекс з міцними координаційними зв'язками Cu–N. Методом дериватографії підтверджено, що стійкість модифікованих епоксіамінних композицій до термоокисної деструкції, і, як наслідок, до займання визначається міцністю зв'язування солі купруму(II) з амінним затвердником і участю отриманого хелатного амінокупрокомплексу у формуванні каркасу полімерної матриці. Інкорпорування таких антипіренів-затвердників в епоксидну смолу призводить до формування металкоординованих епоксіамінних композицій з притаманним їм ефектом самозгасання полімерного зразка в умовах горіння. Отже, отримані результати обґрунтовують перспективність застосування солей перехідних металів як ефективних антипіренів епоксіамінних композицій. Все це було покладено в основу розробки технології отримання металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою.

РОЗДІЛ 4. ПОКАЗНИКИ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

4.1. Вплив антипіренів на температури займання та самозаймання епоксіамінних композицій

Одними з найважливіших показників, за якими проводять оцінку пожежної небезпеки конденсованих речовин, в тому числі й полімерних матеріалів, є схильність до займання та особливості перебігу самого процесу горіння. Зважаючи на те, що займання – це процес ініціювання полум'яного горіння, який в подальшому зумовлює поширення полум'я по усій поверхні матеріалу, то схильність полімерних матеріалів до займання чи самозаймання відіграє вирішальну роль в аспекті виникнення горіння, а відтак і пожежі.

Відповідно до сучасних уявлень теорії займання конденсованих систем процеси займання та горіння матеріалів на основі полімерів виникають внаслідок зовнішньої дії теплового імпульсу чи хімічно активних речовин, що зумовлюють самоприскорення хімічних реакцій окиснення. Зародження процесів займання чи самозаймання конденсованих матеріалів розпочинається зі стадії нагрівання поверхневого шару та термічної деструкції, що супроводжується виділенням горючих летких продуктів і твердого карбонізованого залишку. Тому ймовірність займання чи самозаймання полімеру безпосередньо залежить від інтенсивності виділення горючих продуктів розкладання, їх дифузії в зону горіння та реакційної здатності. А на швидкість деструкції полімеру, насамперед, впливає міцність хімічних зв'язків в молекулах, наявність в структурі матеріалу речовин, які можуть виступати в ролі каталізаторів чи інгібіторів процесу деструкції тощо [266, 267].

Виникнення займання і стійке полум'яне горіння можливе лише за певних умов. Для цього необхідно, щоб на момент займання горючої суміші, тобто суміші горючих летких продуктів розкладу полімеру з повітрям, температура поверхневого шару матеріалу була достатньо високою. Це дасть змогу

забезпечити таку швидкість розкладання полімеру, за якої виділятимуться горючі продукти розкладу в концентраціях, що перевищують нижню концентраційну межу поширення полум'я. Окрім того, кількість тепла, що виділяється в поверхневому шарі полімеру має перевищувати тепловтрати в навколишнє середовище. Якщо такі умови не виконуються, то не виникатиме займання, а при появі полум'я, воно не зможе поширюватися, а лише миттєво згасатиме.

Займання полімерних матеріалів може відбуватися як спонтанно (без дії джерела запалювання), так і вимушено (при наявності джерела запалювання). Варто зауважити, що вимушене займання зазвичай відрізняється від самозаймання суттєво меншим періодом індукції та меншим значенням теплового потоку, за якого виникає сам процес займання.

Значну роль у виникненні процесів займання та самозаймання відіграє ступінь і швидкість нагрівання поверхні матеріалу, які в свою чергу залежать від теплофізичних властивостей самого матеріалу, а саме температуропровідності, теплоти газифікації, теплоємності введених матеріал добавок, швидкості підведення енергії тощо. При цьому час вимушеного займання залежить не тільки від теплофізичних та фізико-хімічних властивостей матеріалу, але й від потужності джерела запалювання та просторового розташування відносно поверхні полімерного матеріалу.

Про виникнення процесу займання може свідчити поява полум'я, світіння чи тління конденсованої фази, незначне підвищення тиску чи саморозігрівання системи. Кількісно процес займання, зазвичай, оцінюють за значеннями температур займання та самозаймання. Однак ці температури не прийнято вважати фізичними константами речовин [268–270]. Це викликано певними труднощами при експериментальному виявленні факту займання, які зумовлені специфічними особливостями перебігу фізико-хімічних процесів, що передують виникненню горінню. Тому такі параметри, насамперед, доцільно використовувати лише для окремої конкретної системи та конкретних умов, в яких вона перебуває. Втім ці параметри можна успішно використовувати для

порівняння схильності до займання чи самозаймання речовин різної природи при дотриманні однакових умов визначення.

Для виявлення впливу запропонованих антипіренів (солей купруму(II)) на здатність до займання та самозаймання матеріалів на основі отриманих епоксіамінних композицій проводили порівняльну оцінку температур займання та самозаймання вихідної немодифікованої композиції та композицій з різним вмістом запропонованих в роботі антипіренів (рис. 4.1, 4.2). В умовах проведення експериментальних досліджень було встановлено, що температура займання немодифікованої композиції *ЕД/рера* становить 320°C , а температура самозаймання 545°C .

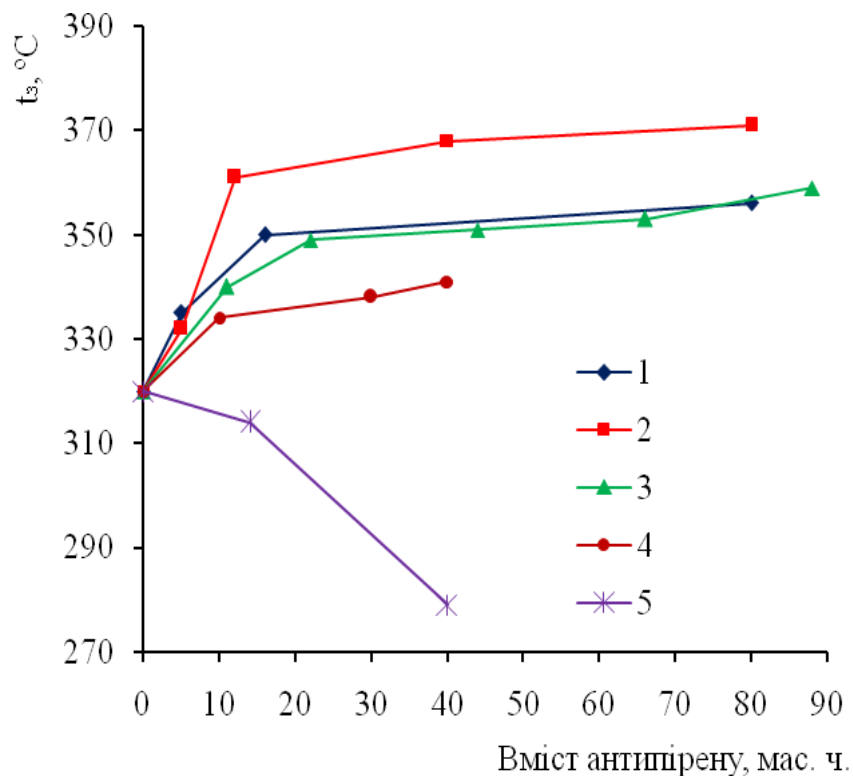


Рисунок 4.1 – Залежність температури займання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену: 1 – CuSO_4 ; 2 – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; 3 – CuSiF_6 ; 4 – CuF_2 ; 5 – CuCl_2

Введення в композиції невеликої кількості (5–11 мас.ч.) таких солей як CuSO_4 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, CuSiF_6 , CuF_2 супроводжується зростанням значення температури займання на $12\text{--}20^{\circ}\text{C}$ та температури самозаймання на $5\text{--}20^{\circ}\text{C}$. При

подальшому збільшенні вмісту антипіренів в епоксіамінних композиціях спостерігається ще більше підвищення значення цих температур. Варто зазначити, що залежність температур займання та самозаймання від вмісту антипірену в композиції має нелінійний характер без виражених екстремумів.

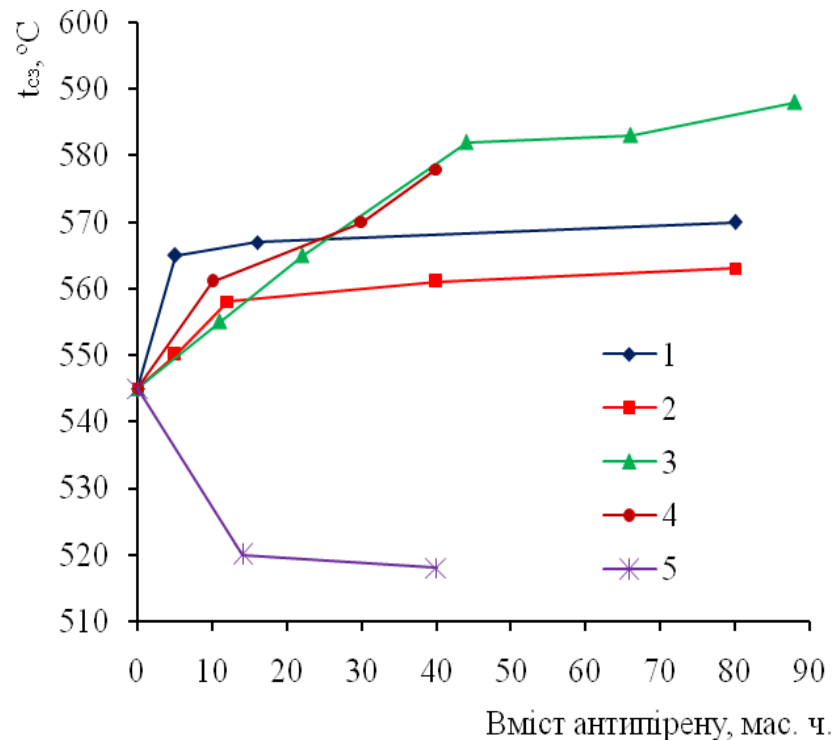


Рисунок 4.2 – Залежність температури самозаймання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену: 1 – CuSO₄; 2 – (CuOH)₂CO₃; 3 – CuSiF₆; 4 – CuF₂; 5 – CuCl₂

Втім, така закономірність не простежується при використанні як антипірену CuCl₂. Додавання 14 мас.ч. цієї солі призводить до деякого зниження температур займання (на 6°C) та самозаймання (на 15°C).

Беззаперечною причиною такого підвищення температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій при додаванні солей *d*-металів є поява міцних координаційних зв'язків [271]. Вони утворюються в процесі структурування епоксіамінної композиції завдяки перебігу хімічної взаємодії між негорючою неорганічною сіллю купруму(II) та горючим амінним затвердником епоксидних смол *рера*. Руйнування цих зв'язків потребує додаткової затрати теплової енергії від джерела запалювання, що зумовлює зниження швидкості

розкладання епоксиполімерної композиції. Відтак інтенсивність виділення горючих продуктів розкладання, їх дифузія в навколишнє середовище та швидкість їхнього окиснення суттєво знижується, що у підсумку відображається у підвищенні температур займання та самозаймання [272].

Додатковим підтвердженням цього факту є результати вимірних значень температур займання та самозаймання амінного затвердника епоксидних смол *рера* у вільному незв'язаному стані та синтезованих амінокупрокомплексів – антипіренів-затвердників епоксидних смол (див. розділ 3.2). Займання *рера* в некоординованому стані відбувається за температури 136°C, а самозаймання – за 393°C. Однак займання та самозаймання кристалічних комплексів антипіренів-затвердників не відбувалося навіть при нагріванні їх до 450°C та 600°C відповідно. Причиною цього є те, що при зв'язуванні в комплекс *рера* перетворюється на негорючу речовину.

Умовою займання *рера* в даному випадку є вивільнення аміну із зв'язаного стану з такою інтенсивністю аби концентрація насиченої пари аміну в утвореній ним пароповітряній суміші постійно перевищувала нижню концентраційну межу поширення полум'я. Але результати експерименту показали, що займання антипіренів-затвердників не відбувається за температури, при якій мали б виконуватися зазначені вище умови. Тобто навіть при досягненні температури 450°C концентрація пари аміну в горючій суміші є недостатньою для виникнення та підтримання процесу горіння.

Це обумовлено появою додаткових координаційних зв'язків внаслідок донорно-акцепторної взаємодії між неподіленою парою електронів $2p$ -орбіталі атома нітрогену молекули органічного аміну та незанятою електронами sp^3d^2 -гібридизованою орбіталлю атома Cu^{2+} неорганічних солей $Cu(II)$. Молекули аміну міцно утримуються в іонно-молекулярному комплексі, який виникає завдяки цим зв'язкам.

Отже, при досягненні температури займання органічного аміну утворений внаслідок додавання до амінного затвердника неорганічних солей $Cu(II)$ іонно-

молекулярний комплекс перебуватиме у розплавленому, а навіть, можливо, і в кристалічному стані. А динамічна рівновага

органічний амін *пера* \leftrightarrow насичена пара органічного аміну *пера*,

яка встановлюється при досягненні температури займання, зміщуватиметься вліво. Внаслідок цього концентрація насиченої пари органічного аміну стрімко знижується до таких значень, за яких не можуть виникнути його займання та полум'яне горіння. Саме завдяки процесу комплесоутворення горючий амін спроможний перетворитися на важкогорючу чи навіть на негорючу речовину. Все це і є основною причиною антипіренової дії неорганічних солей Cu(II) при займанні та горінні матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій [202, 273].

Введення в епоксіамінні композиції згаданих антипіренів також може змінити умови перебігу процесу їх деструкції в сторону збільшення концентрації негорючих газів. При підвищеній температурі неорганічні солі спроможні розкладатися з утворенням негорючих газів (водяної пари, CO₂, SO₃ тощо), які флегматизуватимуть горючу суміш та звужуватимуть її область займання [274–277].

Аналізуючи отримані дані, була виявлена певна кореляція між результатами помірних температур займання і самозаймання та результатами дериватографічних досліджень. Наглядно такий взаємозв'язок можна продемонструвати на прикладі епоксіамінної композиції модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом ЕД/*пера*-CuSiF₆. Порівняно з вихідною епоксіамінною композицією ЕД/*пера* термоокисна деструкція композиції, що містить антипірен, розпочинається за вищої температури та протікає менш інтенсивно (табл. 3.17, 3.20). В низькотемпературній області швидкість розкладання модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції майже в 2,1 рази нижча, аніж немодифікованої композиції. Як було зазначено вище, запорукою цього є поява в процесі структурування

модифікованої епоксіамінної композиції додаткових міцних координаційних зв'язків між антипіреном та затвердником.

Загальновідомо, що при зростанні концентрації горючих газів в горючій газоповітряній суміші до значення стехіометричної концентрації температура самозаймання знижується [278, 279]. Однак, як видно із табл. 4.1, для епоксіамінної композиції *ЕД/репа-CuSiF₆* спостерігається протилежна залежність. Зі збільшенням втрати маси композиції при термоокисній деструкції, тобто збільшенні концентрації виділених продуктів розкладання, температура самозаймання навпаки зростає.

Таблиця 4.1 – Результати дослідження процесів термоокисної деструкції епоксіамінних композицій

Максимальна втрата маси за температури, %:	Композиції	
	<i>ЕД/репа</i>	<i>ЕД/репа-CuSiF₆</i>
400°C	37,9	46,7
600°C	69,3	92,7

Причиною такого протиріччя, очевидно, може бути збільшення концентрації негорючих газів, а, зокрема, N₂, CO₂ тощо в продуктах деструкції модифікованої епоксіамінної композиції. Окрім того, антипірен, купрум(II) гексафлуорсилікат, що міститься в композиції *ЕД/репа-CuSiF₆*, спроможний розкладатися за температури понад 120°C з утворенням негорючого газоподібного силіцій флуориду (SiF₄). Всі ці негорючі гази, потрапляючи в зону горіння, здатні розбавляти горючу газоповітряну суміш та знижувати концентрацію горючих компонентів в суміші, що в кінцевому результаті неминуче призведе до підвищення температури самозаймання.

Як видно з рис. 4.3, ефективність впливу розглянутих антипіренів на температури займання та самозаймання дещо відрізняються. Зокрема, результати експериментальних досліджень засвідчили, що максимальне значення

температури займання, а саме 371°C , виміряне для епоксіамінної композиції, що містить 80 мас.ч. CuCO_3 , а максимальне значення температури самозаймання, 588°C , – для композиції з вмістом 88 мас.ч. CuSiF_6 . За інтенсивністю підвищення температури займання епоксіамінних композицій запропоновані металовмісні антипірени можна розташувати в наступній послідовності: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 > \text{CuSiF}_6 > \text{CuSO}_4 > \text{CuF}_2 > \text{CuCl}_2$, а температури самозаймання – $\text{CuSiF}_6 > \text{CuF}_2 > \text{CuSO}_4 > (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 > \text{CuCl}_2$.

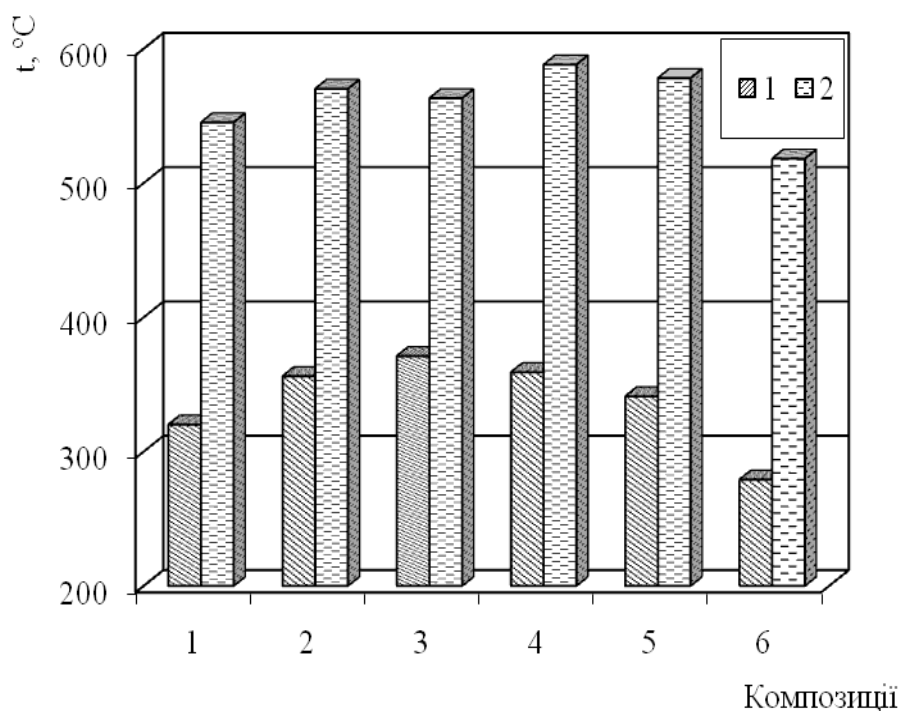


Рисунок 4.3 – Максимальні значення визначених температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/репа; 2 – ЕД/репа- $\text{CuSO}_4(80)$; ЕД/репа- $\text{CuCO}_3(80)$; ЕД/репа- $\text{CuSiF}_6(88)$; ЕД/репа- $\text{CuF}_2(40)$; ЕД/репа- $\text{CuCl}_2(40)$

Результати експериментального дослідження впливу оксидів перехідних металів (CuO , Fe_2O_3) на температури займання та самозаймання металкоординованих епоксіамінних композицій наведено на рис. 4.4 та рис. 4.5 відповідно. Введення в композицію купрум(II) оксиду призводить до незначного (на $2\text{--}8^{\circ}\text{C}$) підвищення температур займання. Натомість значення помірної температури самозаймання при застосуванні як антипірену купрум(II) оксиду

зростає інтенсивніше і при вмісті антипірену 48 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого перевищує значення температури займання для вихідної немодифікованої композиції на 17°C. Значно ефективнішим в аспекті зниження схильності до займання чи самозаймання епоксиполімерних композицій виявився ферум(III) оксид. Застосування Fe_2O_3 як антипірену в епоксіамінних композиціях супроводжується зростанням температури займання на 22–33°C, а температури самозаймання – на 9–20°C.

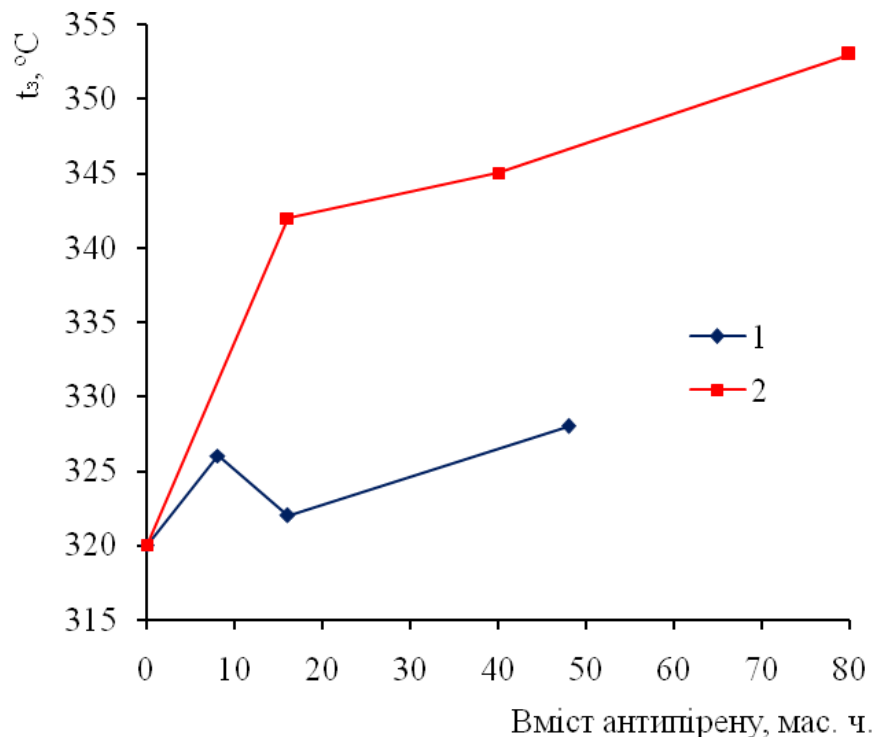


Рисунок 4.4 – Залежність температури займання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену: 1 – CuO ; 2 – Fe_2O_3

Зниження схильності до займання та самозаймання при використанні оксидів металів, передусім, зумовлено необхідністю додаткових затрат тепла на нагрівання антипірену від початкової температури до температури поверхні полімеру. Відтак сукупність отриманих в роботі результатів свідчить про те, що ефективність антипіренів цього класу безпосередньо залежатиме від питомої кількості тепла, яку спроможний поглинути конкретний антипірен.

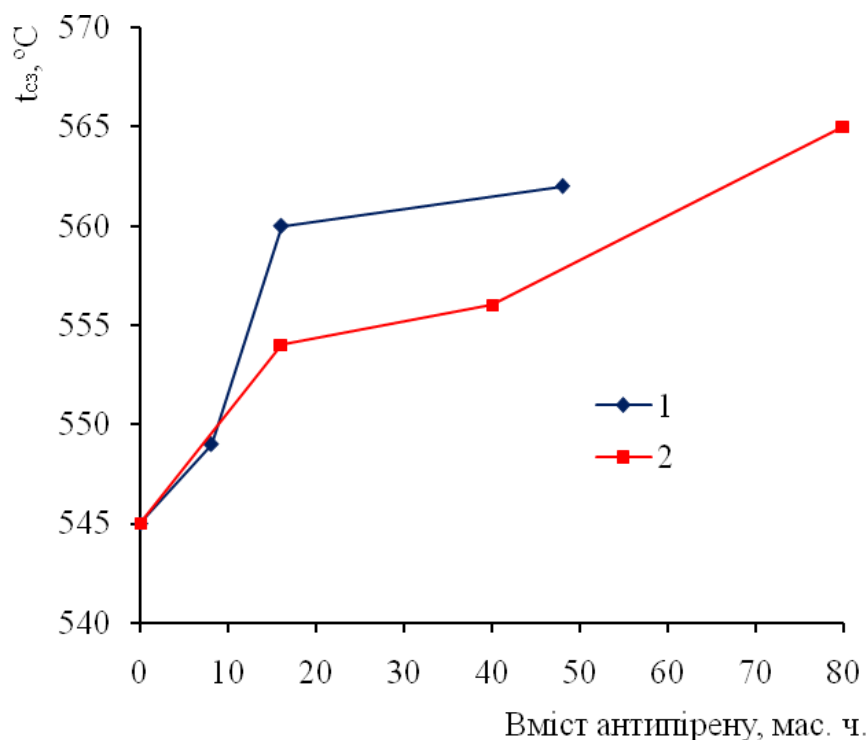


Рисунок 4.5 – Залежність температури самозаймання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену: 1 – CuO; 2 – Fe₂O₃

В цьому випадку варто також враховувати можливість участі оксидів металів у хімічних перетвореннях епоксіамінної композиції, а саме промотуванні реакцій окисного дегідрування, що у підсумку призводить до формування спряжених подвійних зв'язків; міжмолекулярному зшиванні, яке реалізується під час структурування полімерної матриці в присутності неорганічних добавок; каталізі процесів дегідратації, етерифікації тощо. Окрім того, сполуки металів можуть брати участь у процесі карбонізації епоксиполімерної композиції завдяки блокуванню на поверхні полімеру активних центрів, відповідальних за перебіг деструктивних процесів. Причому таке блокування може бути ефективним лише у разі заміни реакційноздатних угруповань, що найчастіше утворюються внаслідок теплової дії на полімер, на термостабільні фрагменти з високими значеннями енергії зв'язків. В деяких випадках оксиди металів можуть проявляти каталітичну активність у процесах піролізу, підвищуючи можливість утворення на поверхні полімерного матеріалу карбонізованого шару, інгібувати утворення бензену, а відтак і виділення диму. Значний вплив на підвищення стійкості до займання та

самозаймання полімерних матеріалів проявляється завдяки перебігу реакцій пов'язаних із вбудовуванням атомів металів у структуру епоксиполімерного карбонізованого залишку [280].

4.2. Вплив антипіренів на горючість епоксіамінних композицій

Важливим показником при оцінюванні пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів та, зокрема, полімерних матеріалів, є горючість. Саме ця кваліфікаційна характеристика дає змогу встановити здатність речовин до займання, самостійного підтримування та поширення процесу горіння. Зважаючи на органічну будову більшості синтетичних полімерів, неможливо досягти того аби полімерний матеріал став абсолютно негорючим та не згоряв в інтенсивній пожежі. Але оскільки до виникнення пожеж здебільшого призводить дія джерел тепла та вогню малої потужності, то вкрай важливо знизити горючість полімерного матеріалу. Це передбачає, що займання таких полімерів та поширення полум'я може відбуватися за більш жорстких умов.

Горіння полімерних матеріалів відбувається внаслідок ендотермічного розкладу зразка, що супроводжується виділенням горючих газів. Після займання суміші летких продуктів термічного розкладу полімеру з повітрям поблизу поверхні матеріалу розпочинається горіння чи тління. Тепло, яке виділяється під час перебігу цих процесів, завдяки конвективному чи променевому теплообміну частково відводиться в навколишнє середовище, а інша частина витрачається на нагрівання поверхні полімерного матеріалу, що призводить до його термічної деструкції. Хоча режим тління і характеризується значно меншою інтенсивністю тепловиділення порівняно із горінням, він не є безпечнішим, оскільки за певних умов може призвести до повторного виникнення полум'яного горіння. А стійкість чи інтенсифікація процесу горіння залежить від умов теплообміну поблизу поверхні матеріалу. Так, при зменшенні інтенсивності чи при повному припиненні теплового потоку на поверхню матеріалу може відбутися повне припинення горіння – самозгасання.

Відомо, що горіння твердих полімерних матеріалів суттєво залежить від складу та кількості продуктів, які утворюються при термічному розкладі матеріалу [281]. Так, збільшення виходу негорючих летких продуктів розкладу та карбонізованого залишку супроводжується зниженням горючості синтетичних полімерів. Тому одним із способів зниження горючості полімерних матеріалів є керування дією на перебіг деструкції полімеру в напрямку інтенсифікації виділення негорючих летких продуктів розкладу та інтенсифікації утворення карбонізованого залишку [282, 283].

Вихід карбонізованого залишку може зростати завдяки перебігу процесів, які сприяють структуруванню полімерного матеріалу (зшивання, циклізація тощо). За наявності в полімері зв'язків з достатньо великою енергією розриву ($C=O$, $O-H$, $C=N$, $P=O$, $V=N$, $P=N$, $Si-O$), на руйнування яких та газифікацію необхідно затратити значну теплову енергію, горючість полімерів також знижується. Отже, напрямком деструкції полімеру, насамперед, залежить від його хімічної структури.

Як було зазначено вище (див. розділ 3), введення запропонованих антипіренів-затвердників супроводжується появою додаткових хімічних зв'язків. Тому доцільно було простежити взаємозв'язок між хімічною будовою отриманих композицій та їх горючістю. Для цього проводили порівняльну оцінку параметрів, за якими оцінюють горючість матеріалів, для вихідної немодифікованої композиції та композицій з додаванням антипіренів [284].

Результати визначення показників групи горючості полімерів на основі епоксіамінних композицій, які містять як антипірен купрум(II) сульфат, наведені в табл. 4.2 [285]. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що максимальний приріст температури для зразків як модифікованих, так і немодифікованої епоксіамінної композиції є більшим за $60^{\circ}C$, а втрата маси перевищує 60%. Час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння зразків досліджуваних композицій знаходиться в межах від 30 с до 240 с. Отже, згідно з ДСТУ 8829:2019 усі композиції є горючими, середньої займистості.

Однак, максимальний приріст температури і втрата маси при горінні мають найбільше значення для вихідної композиції. Час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння для такої композиції є найменшим.

Застосування купрум(II) сульфату як антипірену епоксіамінних композицій призводить до покращення усіх показників, за якими оцінюють горючість матеріалу [286]. Зокрема, залежно від вмісту антипірену максимальна температура газоподібних продуктів горіння модифікованих епоксіамінних композицій порівняно з вихідною композицією знижується на 176–229°C, а втрата маси – на 9,8–11,0%. Натомість, час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, навпаки, зростає на 10–65 с.

Таблиця 4.2 – Показники групи горючості епоксіамінних композицій
ЕД/рера-CuSO₄

Показник властивостей композицій	Вміст CuSO ₄ , мас.ч.			
	0	5	16	80
Початкова температура випробування, t_0 , °C	200	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{max} , °C	867	691	638	640
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	667	491	438	440
Час досягнення максимальної температури, τ , с	150	160	215	215
Втрата маси, Δm , %	89,0	79,2	78,0	78,6
Група горючості	горючі, середньої займистості			

Візуальне спостереження за процесом горіння засвідчило, що композиція ЕД/рера легко займається та надзвичайно інтенсивно горить з виділенням значної кількості диму та сажі і важко піддається гасінню. Зразок композиції з

антипіреном є більш стійким до горіння. Отже, хімічне зв'язування купрум(II) сульфату з компонентами епоксіамінної композиції, що супроводжується появою міцних координаційних зв'язків C–N, утруднює займання матеріалів на основі таких композицій [287].

При аналізі результатів визначення показників групи горючості епоксіамінних композицій, які містять купрум(II) карбонат (табл. 4.3), було виявлено, що навіть при невеликому вмісті антипірену (5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) горючі властивості полімерних матеріалів на основі модифікованих епоксіамінних композицій суттєво знижуються порівняно з вихідною немодифікованою композицією.

Таблиця 4.3 – Показники групи горючості епоксіамінних композицій
ЕД/рера-CuCO₃

Показник властивостей композицій	Вміст CuCO ₃ , мас.ч.			
	5	20	40	80
Початкова температура випробування, t_o , °C	200	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{max} , °C	702	648	650	662
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	502	448	450	462
Час досягнення максимальної температури, τ , с	160	210	210	200
Втрата маси, Δm , %	76,8	68,5	68,8	70,3
Група горючості	горючі, середньої займистості			

Введення в епоксіамінну композицію цього антипірену в кількості від 5 мас.ч. до 80 мас.ч. [288] на 100 мас.ч. зв'язуючого призводить до зниження максимальної температури газоподібних продуктів горіння на 165–219°C,

зниження втрати маси зразків на 12,2–20,5% та збільшення часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння на 10–60 с.

Втім, незалежно від вмісту антипірену час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння зразків епоксіамінних композицій лежить в інтервалі 30–240 с, втрата маси становить понад 60%, а максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння перевищує 60°C. Тому усі досліджувані композиції належать до горючих, середньої займистості.

Аналізуючи отримані дані можна зробити висновок про те, що додавання до епоксіамінної композиції 5 мас.ч. купрум(II) карбонату на 100 мас.ч. зв'язуючого є недостатнім для ефективного зниження їх горючості. Показники групи горючості є оптимальними за еквімолекулярного співвідношення компонентів композиції: *пера* – 12 мас.ч. та CuCO_3 – 20 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого. Це, очевидно, зумовлено повним зв'язуванням *пера* з CuCO_3 в комплекс за таких умов. При введенні надлишку купрум(II) карбонату в епоксіамінну композицію одна його частина, завдяки комплексоутворенню з амінним затвердником бере участь у формуванні просторової сітки полімеру, а інша частина виконує роль наповнювача.

Відтак при застосуванні купрум(II) карбонату горючість епоксіамінних композицій, в першу чергу, знижується завдяки утворенню нових міцних координаційних зв'язків між атомами купруму антипірену та атомами нітрогену затвердника. А розрив цих зв'язків вимагає додаткової затрати теплової енергії. Зниження горючості досягається також внаслідок зміни теплового балансу полум'я завдяки тепловтратам на нагрівання тієї частини купрум(II) карбонату, яка виступає в ролі наповнювача, від початкової температури до температури поверхні полімеру та на його розкладання.

Позитивний вплив на показники групи горючості епоксіамінних композицій проявляється також при використанні як антипірену купрум(II) гексафлуорсилікату (табл. 4.4) [289]. При вмісті цього антипірену в кількості 11, 22 та 44 мас.ч. максимальний приріст температури знижується на 204–237°C, а втрата маси – на 7,8–10,4% порівняно з вихідною композицією. Час досягнення

максимальної температури газоподібних продуктів горіння таких композицій лежить в інтервалі 130–240 с.

Максимальний приріст температури розглянутих зразків перевищує 60°C, а втрата маси – 60%, тому згідно з ДСТУ 8829:2019 вони належать до горючих матеріалів. Залежно від часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, який не виходить за межі інтервалу 30–240 с, зразки класифікують як матеріали середньої займистості.

Таблиця 4.4 – Показники групи горючості епоксіамінних композицій
ЕД/репа-CuSiF₆

Показник властивостей композицій	Вміст CuSiF ₆ , мас.ч.			
	11	22	44	66
Початкова температура випробування, t_0 , °C	200	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{max} , °C	663	657	630	220
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	463	457	430	20
Час досягнення максимальної температури, τ , с	130	184	240	300
Втрата маси, Δm , %	81,2	78,6	79,6	4,9
Група горючості	горючі, середньої займистості			важко- горючі

Значне зниження показників групи горючості епоксіамінних композицій досягається при додаванні 66 мас.ч. купрум(II) гексафлуорсилікату. Максимальний приріст температури зразка такої композиції становить 20°C, а втрата маси при горінні – 4,9%, тому матеріали на основі такої композиції можна віднести до важкогорючих [290]. Помірний час досягнення максимальної

температури газоподібних продуктів горіння дорівнює 300 с. Щодо особливостей перебігу процесу горіння варто зазначити, що на відміну від немодифікованої епоксіамінної композиції, зразок композиції $ЕД/рера-CuSiF_6(66)$ спроможний горіти лише під прямою дією полум'я пальника, а після його видалення горіння моментально припиняється (рис. 4.6).

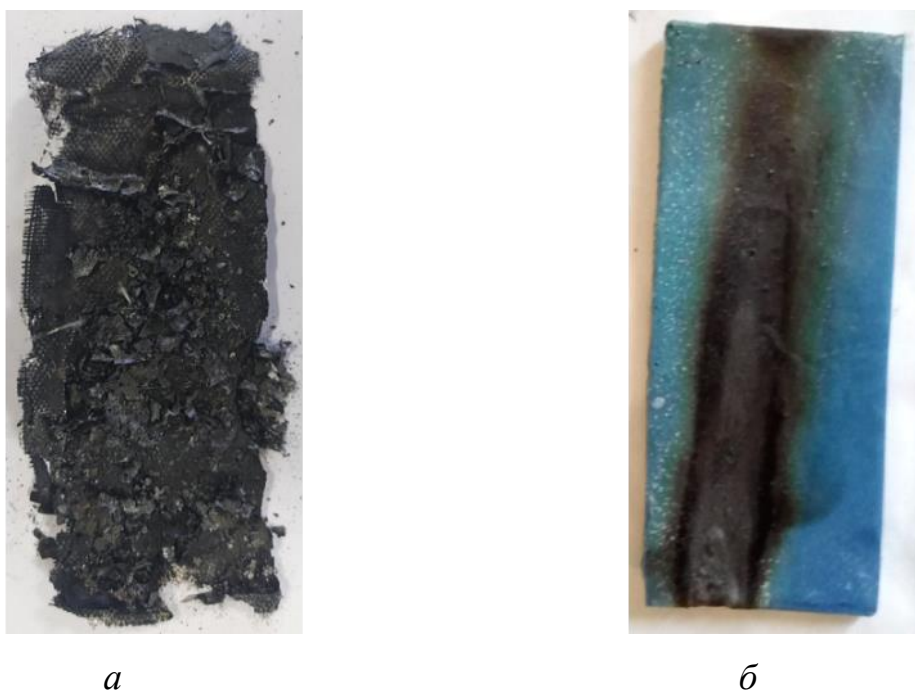


Рисунок 4.6 – Зразки композицій після випробувань на горючість:

a – $ЕД/рера$; *б* – $ЕД/рера-CuSiF_6$

Помітна зміна показників групи горючості спостерігається для композицій, які містять купрум(II) флуорид (табл. 4.5). Зокрема, максимальна температура газоподібних продуктів горіння модифікованої композиції $ЕД/рера-CuF_2(10)$ порівняно з вихідною композицією $ЕД/рера$ знижується на $63^{\circ}C$, втрата маси – на 12,4 %, а час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, навпаки, зростає на 92 с. Отже, епоксіамінна композиція, яка містить 10 мас.ч купрум(II) флуориду, належить до горючих важкозаймистих матеріалів.

Збільшення вмісту купрум(II) флуориду в 3 та в 4 рази призводить до зниження максимальної температури газоподібних продуктів горіння епоксіамінних композицій та зниження втрати маси, але час досягнення

максимальної температури також знижується. Оскільки втрата маси таких композицій внаслідок горіння не перевищує 60%, то згідно з ДСТУ 8829:2019 композиції ЕД/репа- $\text{CuF}_2(30)$ та ЕД/репа- $\text{CuF}_2(40)$ можна було б класифікувати як важкогорючі.

Однак величина максимального приросту температури перевищує 60°C та не задовольняє вимогам, які висуваються до важкогорючих матеріалів. Тому матеріали на основі таких композицій можна віднести до найближчої небезпечнішої за горючістю групи, а саме горючих матеріалів середньої займистості.

Таблиця 4.5 – Показники групи горючості епоксіамінних композицій
ЕД/репа- CuF_2

Показник властивостей композицій	Вміст CuF_2 , мас.ч.		
	10	30	40
Початкова температура випробування, t_0 , $^\circ\text{C}$	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{\max} , $^\circ\text{C}$	804	799	792
Максимальний приріст температури, Δt_{\max} , $^\circ\text{C}$	604	599	592
Час досягнення максимальної температури, τ , с	242	220	162
Втрата маси, Δm , %	76,6	21,9	20,7
Група горючості	горючі, важкозаймисті	горючі, середньої займистості	

Купрум(II) хлорид не проявляє настільки яскраво вираженого впливу на показники групи горючості епоксіамінних композицій, як інші запропоновані антипірени (табл. 4.6). Введення CuCl_2 в полімерні композиції на основі

епоксидних смол в кількості 14 мас.ч. та 40 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого супроводжується зниженням максимальної температури газоподібних продуктів горіння порівняно з вихідною композицією на 9°C і 37°C відповідно. При цьому втрата маси зразків зменшується на 7,3% і 11%, а час досягнення максимальної температури, навпаки, зростає на 17 с і 22 с відповідно. За показниками горючості епоксіамінні композиції ЕД/рера-CuCl₂ згідно з ДСТУ 8829:2019 можна віднести до горючих матеріалів середньої займистості.

Таблиця 4.6 – Показники групи горючості епоксіамінних композицій
ЕД/рера-CuCl₂

Показник властивостей композицій	Вміст CuCl ₂ , мас.ч.	
	14	40
Початкова температура випробування, t_0 , °C	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{max} , °C	858	830
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	658	630
Час досягнення максимальної температури, τ , с	167	172
Втрата маси, Δm , %	81,7	78,0
Група горючості	горючі, середньої займистості	

Отже, використання як антипіренів неорганічних солей Cu(II) призводить до значного зниження горючості епоксіамінних композицій, що проявляється в багатократному зменшенні максимальної температури газоподібних продуктів горіння й втрати маси при горінні та зростанні часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння. А стійкість модифікованих епоксіамінних композицій до займання та поширення горіння залежить від хімічної будови й вмісту антипірену в композиції та визначається міцністю

утворених зв'язків між атомами Cu неорганічної солі та атомами N амінного затвердника епоксидних смол.

З метою виявлення найефективнішого серед розглянутих антипіренів з кожної групи отриманих композицій (ЕД/рера-CuSO₄, ЕД/рера-CuCO₃, ЕД/рера-CuSiF₆, ЕД/рера-CuF₂, ЕД/рера-CuCl₂) було обрано таку композицію, яка характеризується найменшими значеннями максимального приросту температури й втрати маси та найдовшим часом досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння (рис. 4.7–4.9). Надалі була проведена порівняльна оцінка показників групи горючості цих композицій та вихідної немодифікованої епоксіамінної композиції. Підсумовуючи отримані результати, можна зробити висновок, що найдієвішим антипіреном в аспекті зниження горючості епоксіамінних композицій виявився купрум(II) гексафлуорсилікат.

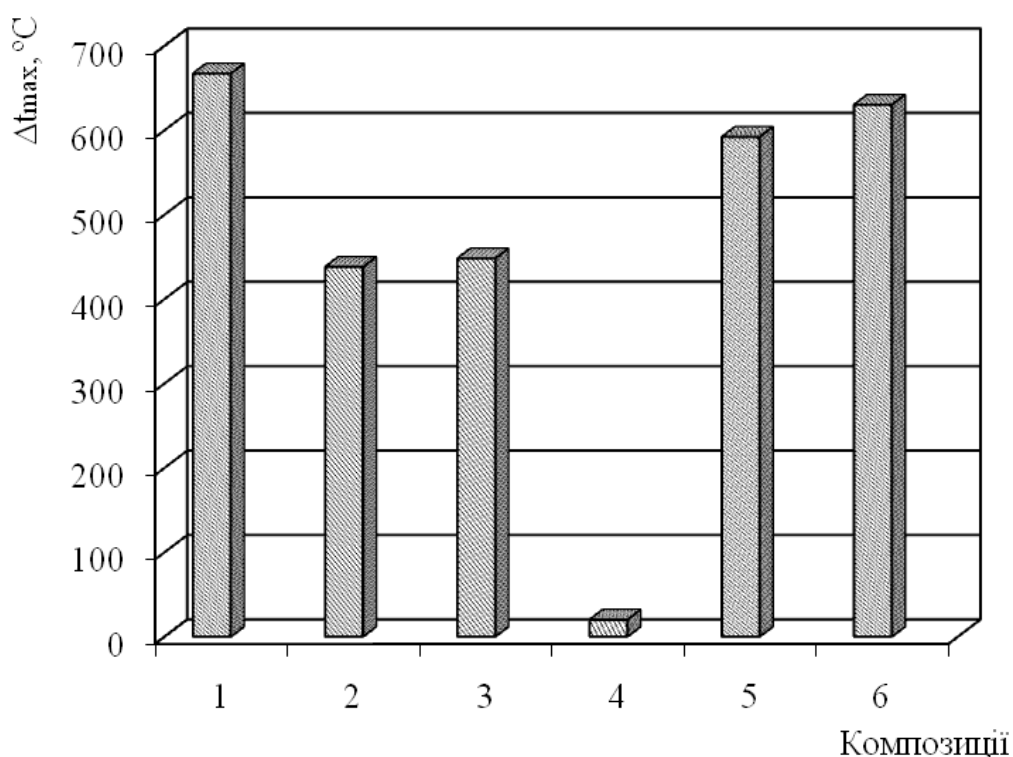


Рисунок 4.7 – Максимальний приріст температури при горінні епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера-CuSO₄(16); 3 – ЕД/рера-CuCO₃(20); 4 – ЕД/рера-CuSiF₆(66); 5 – ЕД/рера-CuF₂(40); 6 – ЕД/рера-CuCl₂(40)

При вмісті в композиції 66 мас.ч. купрум(II) гексафлуорсилікату на 100 мас.ч. зв'язуючого максимальний приріст температури порівняно з вихідною композицією зменшується більш як в 33 рази, втрата маси при горінні знижується на 84,1%, а час досягнення максимальної температури збільшується в 2 рази. Та найважливішим є те, що композиція ЕД/рера-CuSiF₆(66) належить до важкогорючих матеріалів.

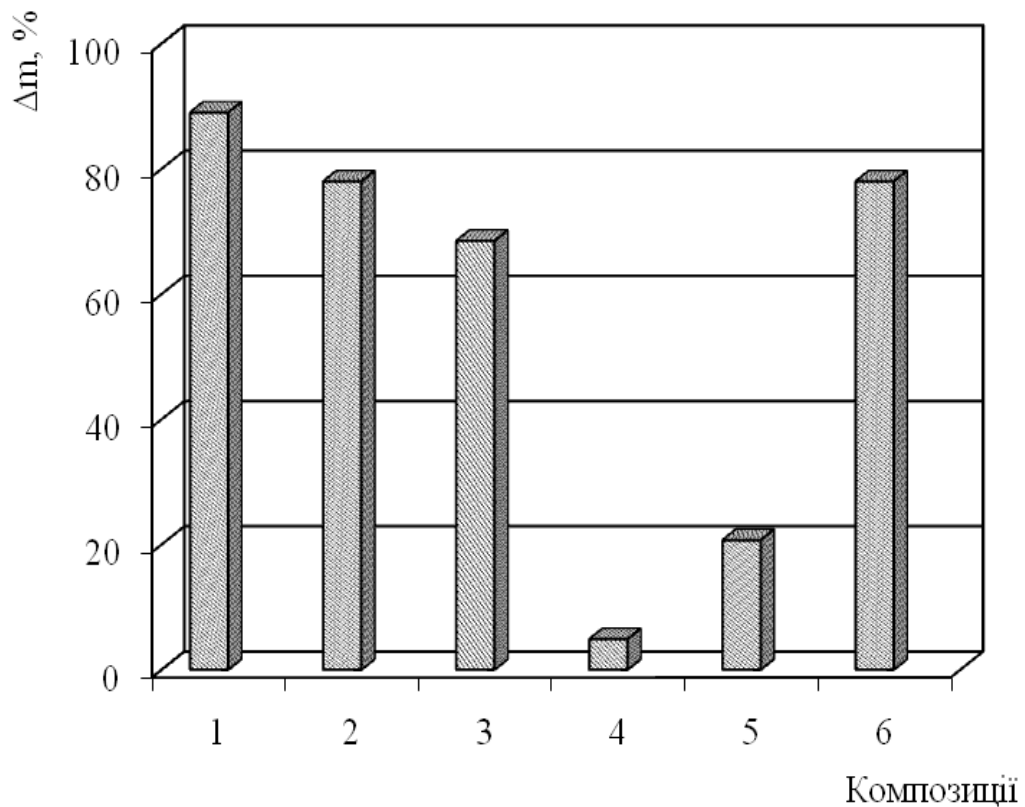


Рисунок 4.8 – Втрата маси при горінні епоксіамінних композицій:

- 1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера-CuSO₄(16); 3 – ЕД/рера-CuCO₃(20);
 4 – ЕД/рера-CuSiF₆(66); 5 – ЕД/рера-CuF₂(40); 6 – ЕД/рера-CuCl₂(40)

Отримані експериментальні результати щодо горючості епоксіамінних композицій корелюють з результатами визначення вмісту карбонізованого залишку, що утворюється внаслідок термоокисної деструкції зразків епоксиполімерів (табл. 4.7). Введення антипіренів в епоксіамінну композицію супроводжується зростанням виходу карбонізованого залишку на 5,27–28%,

причому найвище значення цього показника 28,80% зафіксоване для композиції, яка містить як антипірен купрум(II) карбонат.

Завдяки підвищеному утворенню карбонізованого залишку знижується вихід горючих продуктів в газову фазу та зменшується інтенсивність надходження горючих газів до полум'я. Попри те, карбон, який залишається в конденсованій фазі, міг би потрапити в полум'я і окиснитися до вуглекислого газу з великим тепловим ефектом, що, очевидно, і відбувається в умовах розвинутої пожежі. Зважаючи на те що, здебільшого, пожежі виникають внаслідок дії джерел запалювання малої потужності, ефект від утворення карбонізованого залишку відіграє вкрай важливу роль [291, 292].

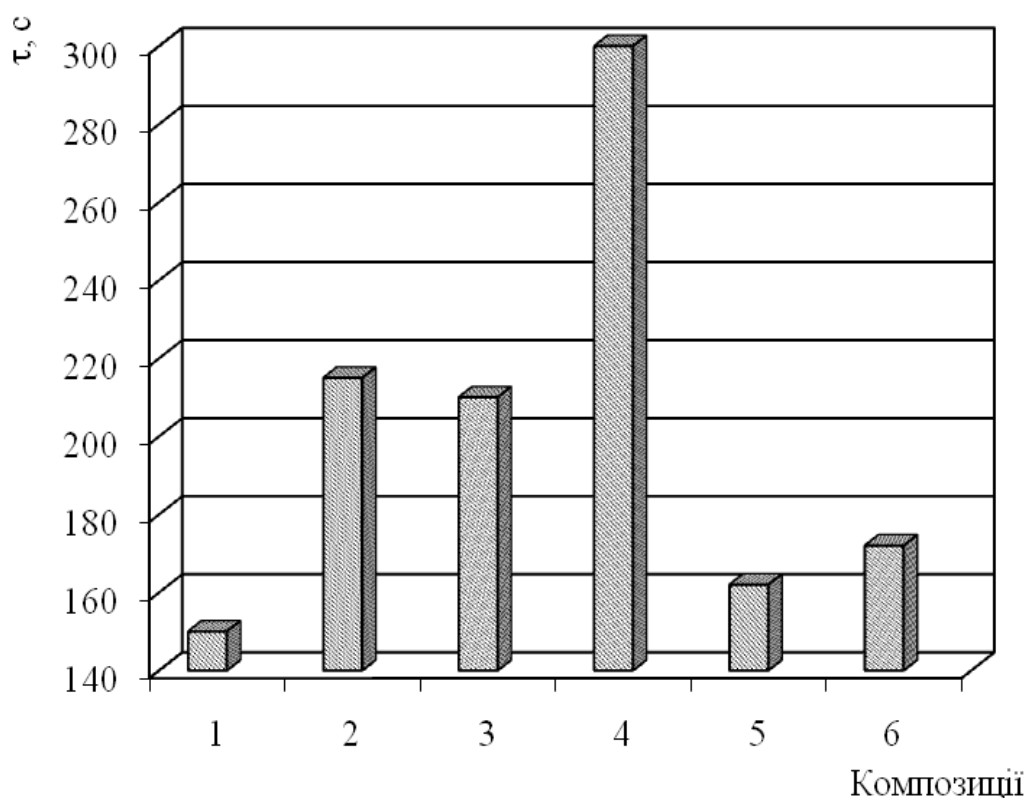


Рисунок 4.9 – Час досягнення максимальної температури при горінні епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/перс; 2 – ЕД/перс- $\text{CuSO}_4(16)$; 3 – ЕД/перс- $\text{CuCO}_3(20)$; 4 – ЕД/перс- $\text{CuSiF}_6(66)$; 5 – ЕД/перс- $\text{CuF}_2(40)$; 6 – ЕД/перс- $\text{CuCl}_2(40)$

Однак, ефект від утворення карбонізованого залишку зводиться не лише до зниження виходу горючих продуктів. Утворення карбонізованого шару на

поверхні полімеру між полум'ям і полімерним матеріалом екранує полімер від теплового потоку, змінюючи тепловий баланс в сторону збільшення тепловтрат, наприклад, тепловтрат випромінюванням від поверхні карбонізованого залишку, нагрітої до значно вищих температур, ніж поверхня полімеру, чи конвективних тепловтрат тощо [293].

Таблиця 4.7 – Вплив антипіренів на вихід карбонізованого залишку внаслідок термоокисної деструкції матеріалів на основі епоксіамінних композицій

Композиція	Вміст карбонізованого залишку, %
ЕД/ <i>пера</i>	0,80
ЕД/ <i>пера</i> -CuSO ₄	17,10
ЕД/ <i>пера</i> -CuCO ₃	28,80
ЕД/ <i>пера</i> -CuSiF ₆	7,30
ЕД/ <i>пера</i> -CuF ₂	6,07
ЕД/ <i>пера</i> -CuCl ₂	13,50

Результати експериментального дослідження впливу оксидів металів – купрум(II) оксиду та ферум(III) оксиду на показники групи горючості епоксіамінних композицій наведено в табл. 4.8 та табл. 4.9 відповідно. При збільшенні вмісту купрум(II) оксиду в епоксіамінних композиціях спостерігається зростання максимального приросту температури. Натомість втрата маси зразків модифікованих купрум(II) оксидом композицій внаслідок горіння зменшується. Втім, для усіх зразків металкоординованих епоксіамінних композицій, які містять як антипірен купрум(II) оксид, максимальний приріст температури перевищує 60°C, а втрата маси становить понад 60%. Це свідчить про те, що усі композиції ЕД/*пера*-Cu(OH)₂ не залежно від вмісту антипірену відповідно до ДСТУ 8829:2019 належать до горючих матеріалів.

Найбільший час досягнення максимальної температури спостерігається для композиції з вмістом купрум(II) оксиду 60 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого. Не

зважаючи на це, для усіх розглянутих композицій ЕД/рера-Cu(OH)₂ час досягнення максимальної температури лежить в межах від 30 с до 240 с, що дає змогу класифікувати їх як матеріали середньої займистості.

Таблиця 4.8 – Показники групи горючості епоксіамінних композицій
ЕД/рера-Cu(OH)₂

Показник властивостей композицій	Вміст CuO, мас.ч.		
	8	16	48
Початкова температура випробування, t_0 , °C	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{max} , °C	758	806	819
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	558	606	619
Час досягнення максимальної температури, τ , с	131	128	185
Втрата маси, Δm , %	81,3	78,1	66,0
Група горючості	горючі, середньої займистості		

За ефективністю впливу на показники групи горючості епоксіамінних композицій купру(II) оксид поступається ферум(III) оксиду. Найнижче значення максимального приросту температури при горінні металкоординованих епоксіамінних композицій ЕД/рера-Fe₂O₃ зафіксовано для композиції, яка містить 40 мас.ч. ферум(III) оксиду на 100 мас.ч. зв'язуючого. Найменшою втратою маси зразка внаслідок горіння характеризується композиція ЕД/рера-Fe₂O₃(80). Втрата маси зразка для такої композиції не перевищує 60%, що може свідчити про приналежність її до важкогорючих матеріалів. Однак, за значеннями максимального приросту температури така композиція не задовольняє вимогам, які висуваються до важкогорючих матеріалів. Тому згідно з ДСТУ 8829:2019 епоксіамінні композиції, модифіковані ферум(III) оксидом, слід віднести до найближчої небезпечнішої групи, тобто до горючих матеріалів. За часом

досягнення максимальної температури газоподібних продуктів розглянуті композиції є матеріалами середньої займистості.

Таблиця 4.9 – Показники групи горючості епоксіамінних композицій

ЕД/рера-Fe₂O₃

Показник властивостей композицій	Вміст Fe ₂ O ₃ , мас.ч.		
	16	40	80
Початкова температура випробування, t_0 , °C	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, t_{max} , °C	543	636	686
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	343	436	486
Час досягнення максимальної температури, τ , с	171	175	190
Втрата маси, Δm , %	74,6	74,4	45,5
Група горючості	горючі, середньої займистості		

4.3. Вплив антипіренів на стійкість епоксіамінних композицій до горіння при дії полум'я газового пальника

При оцінюванні пожежної небезпеки полімерних матеріалів вагомим показником є стійкість до горіння та поширення полум'я по поверхні при дії полум'я. Як зазначено вище, умовою виникнення та поширення горіння є наявність теплового імпульсу. Якщо потужність теплового імпульсу недостатня для займання нових ділянок речовин чи матеріалів, то полум'я не поширюватиметься, а самозгасатиме. Саме від схильності полімеру поширювати полум'я по своїй поверхні залежатиме швидкість надходження горючих речовин в зону горіння та масштаб зони горіння. У підсумку це впливатиме на інтенсивність

зростання температури середовища та величини теплових потоків, які діятимуть на нові ділянки поверхні матеріалу [294].

Суцільною поверхнею горючого полімерного матеріалу полум'я може поширюватися навіть за порівняно невисоких температур навколишнього середовища [295]. Оскільки швидкість поширення полум'я по поверхні полімерних матеріалів залежить від здатності полум'я переносити певну кількість тепла, необхідного для розкладання конденсованої фази та займання утвореної горючої суміші перед полум'ям, то виявлення особливостей поширення полум'я по поверхні полімерних матеріалів має вагомий теоретичний та практичний інтерес при моделюванні процесу горіння. При визначенні швидкості поширення полум'я варто враховувати те, що ця величина залежить не лише характеру поширення пожежі, але й від хімічних та теплофізичних властивостей полімерного матеріалу, його орієнтації в просторі, швидкості руху повітря поблизу поверхні матеріалу, умов теплообміну, геометричних розмірів зразка матеріалу, складу атмосфери, в якій протікає поширення полум'я тощо.

Таблиця 4.10 – Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuSO_4 , розташованих в горизонтальному положенні

Показник властивостей композицій	Вміст CuSO_4 , мас.ч.			
	0	5	16	80
Тривалість горіння на довжину 75 мм, с	179	188	–	–
Лінійна швидкість горіння, мм/хв.	25,14	23,94	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки	
Тривалість самостійного горіння, с	горять до вимушеного гасіння		76	60
Категорія згідно з UL 94	НВ		–	–

Як свідчать результати експериментальних досліджень (табл. 4.10), горіння зразка немодифікованої композиції не припинялося до моменту вимушеного гасіння. При цьому тривалість горіння такого зразка на довжину 75 мм становить 179 с, відтак обчислена лінійна швидкість горіння дорівнює 25,14 мм/хв. Оскільки швидкість горіння зразка між позначками 25 мм і 100 мм не перевищує 40 мм/хв., то зразок матеріалу на основі композиції *ЕД/рера* згідно з UL 94 класифікується як НВ (полум'я пальника є джерелом займання горизонтально закріпленого зразка).

Варто зазначити, що горіння зразка такої композиції супроводжувалося інтенсивним димоутворенням та падінням палаючих крапель продуктів розкладу, що викликало займання підкладеної під зразок вати. Під час пожежі цей процес може призвести не тільки до збільшення площі пожежі, а й сприяти виникненню нових осередків займання, що неминуче створюватиме додаткову загрозу життю людей. Розкадровка відеозйомки проведених досліджень наведена на рис. 4.10.

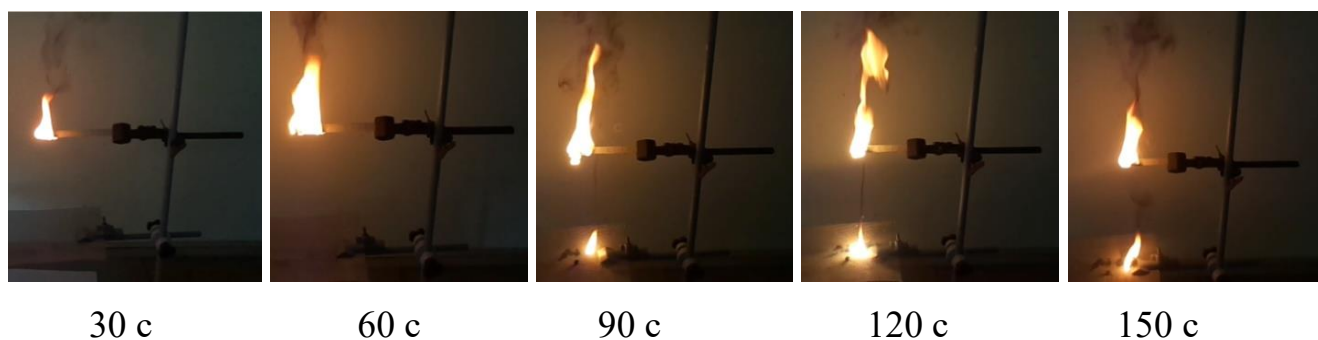


Рисунок 4.10 – Кінограма, яка демонструє здатність зразків композиції *ЕД/рера* поширювати полум'я

Введення в епоксіамінні композиції невеликої кількості антипірену купрум(II) сульфату (5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) майже не відображається на поширенні полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні (табл. 4.10). Зразок на основі композиції *ЕД/рера-CuSO₄(5)* інтенсивно горів до моменту його вимушеного гасіння. Однак, порівняно з вихідною немодифікованою композицією тривалість горіння зразка такої композиції на

довжину 75 мм зростає на 9 с, а лінійна швидкість поширення полум'я зменшилася на 1,2 мм/хв. Відповідно до UL 94 його можна віднести до категорії HB.

Зразки композиції з вмістом CuSO_4 16 та 80 мас.ч. займаються та горять лише під дією полум'я палика. Після видалення полум'я спостерігалось короткочасне самостійне горіння зразків цих композицій, тривалість якого не перевищувала 80 с. При цьому зразок сам згасав ще до моменту поширення полум'я на віддаль 25 мм. Підкладена під зразок вата не займалася.

Аналогічно як і у випадку застосування купрум(II) сульфату, додавання до епоксіамінної композиції незначної кількості купрум(II) карбонату (5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) практично не впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні (табл. 4.11) [296]. Тривалість горіння зразка композиції ЕД/репа- $\text{CuCO}_3(5)$ на довжину 75 мм становить 183 с, що на 4 с більше, ніж немодифікованої епоксіамінної композиції. Лінійна швидкість горіння не перевищує 40 мм/хв., що дає змогу класифікувати матеріал на основі такої композиції згідно з UL 94 як HB.

Таблиця 4.11 – Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuCO_3 , розташованих в горизонтальному положенні

Показник властивостей композицій	Вміст CuCO_3 , мас.ч.			
	5	20	40	80
Тривалість горіння на довжину 75 мм, с	183	–	–	–
Лінійна швидкість горіння, мм/хв.	24,59	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки		
Тривалість самостійного горіння, с	горять до вимушеного гасіння	93	87	86
Категорія згідно з UL 94	HB	–	–	–

Внаслідок дії полум'я пальника на зразок композиції з вмістом купрум(II) карбонату 20, 40 та 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого відбувалося займання та горіння зразка. Втім, після видалення пальника спостерігалось короткочасне горіння, полум'я самостійно згасало до досягнення нульової відмітки. Тривалість горіння зразків цих композицій не перевищувала 2 хв. Займання підкладеної вати не спостерігалось. Розкадровка відеозйомки проведених досліджень наведена на рис. 4.11.

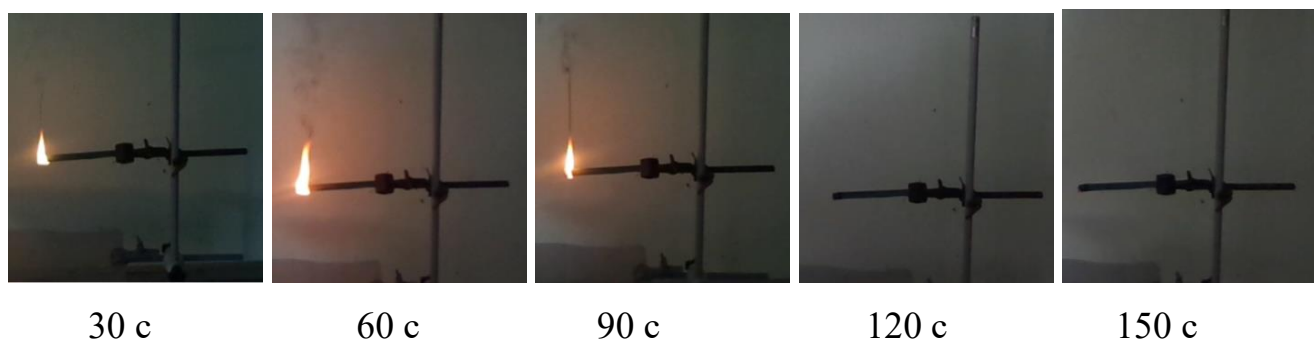


Рисунок 4.11 – Кінограма, яка демонструє здатність зразків ЕД/пера- $\text{CuCO}_3(20)$ поширювати полум'я

Результати вивчення особливостей впливу купрум(II) гексафлуорсилікату на поширення полум'я по поверхні горизонтально розташованих зразків матеріалів на основі епоксіамінних композицій наведені в табл. 4.12.

Отримані дані свідчать про те, що застосування в епоксидних композиціях купрум(II) гексафлуорсилікату як антипірену суттєво впливає на швидкість поширення полум'я [297]. Після піднесення полум'я пальника до зразків композицій з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 11, 22 та 44 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого спостерігали займання та горіння зразків, яке тривало після видалення пальника впродовж 41–42 с. Надалі полум'я самовільно згасало, не досягнувши позначки 25 мм. Осередків займання підкладеної вати не було виявлено.

Внаслідок дії полум'я пальника на зразки композицій, які містять 66 та 88 мас.ч. купрум(II) гексафлуорсилікату на 100 мас.ч. зв'язуючого відбувалася

деформація зразків, але після видалення полум'я горіння взагалі припинялося (рис. 4.12).

Таблиця 4.12 – Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuSiF_6 , розташованих в горизонтальному положенні

Показник властивостей композицій	Вміст CuSiF_6 , мас.ч.				
	11	22	44	66	88
Тривалість горіння на довжину 75 мм, с	–	–	–	–	–
Лінійна швидкість горіння, мм/хв.	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки			згасають після видалення полум'я	
Тривалість самостійного горіння, с	41	42	41	0	0

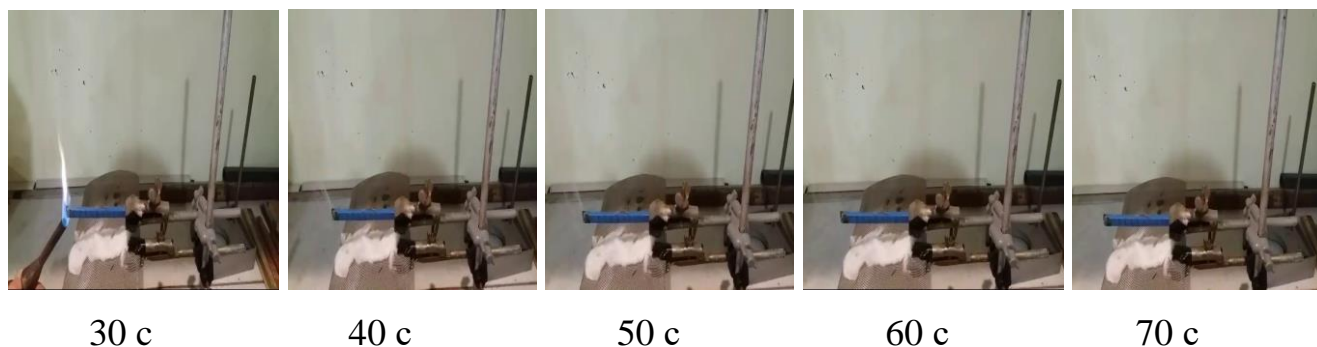


Рисунок 4.12 – Кінограма, яка демонструє здатність зразків ЕД/пера- $\text{CuSiF}_6(66)$ поширювати полум'я

У зв'язку з тим, що по зразках композицій з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату, розташованих в горизонтальному положенні, полум'я не поширюється, досліджували стійкість до горіння зразків, розташованих у вертикальному положенні. Було виявлено (табл. 4.13), що найвищими критеріями

характеризуються зразки композицій, які містять 44 та 66 мас.ч. купрум(II) гексафлуорсилікату.

Таблиця 4.13 – Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuSiF_6 , розташованих у вертикальному положенні

Критерії оцінки	Вміст CuSiF_6 , мас.ч.				
	11	22	44	66	88
Час горіння зразка після кожної дії полум'я t_1 чи t_2 , с	404	28	8	9	11
Сумарний час горіння п'яти зразків, с	2022	138	41	47	56
Тривалість горіння і тління зразка після другого піднесення полум'я, с	218	21	14	11	15
Наявність зразків, які прогоріли до затискача	5	–	–	–	–
Наявність палаючих крапель, які запалювали вату	+	–	–	–	–

Після дворазової дії полум'я пальника тривалість горіння зразків таких композицій не перевищувала 10 с, а загальний час горіння п'яти зразків був менший за 50 с. Внаслідок другого піднесення полум'я зразки горіли та тліли не довше як 30 с. В процесі досліджень не було виявлено зразків, які горіли чи тліли до затискача. При горінні палаючі краплі полімеру не падали, тому підкладена вата не займалася (рис. 4.13). Отже, згідно з UL 94 модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінні композиції, що містять 44 мас.ч. та 66 мас.ч. антипірену відповідають вимогам найвищої категорії стійкості до горіння V-0 (табл. 4.14).

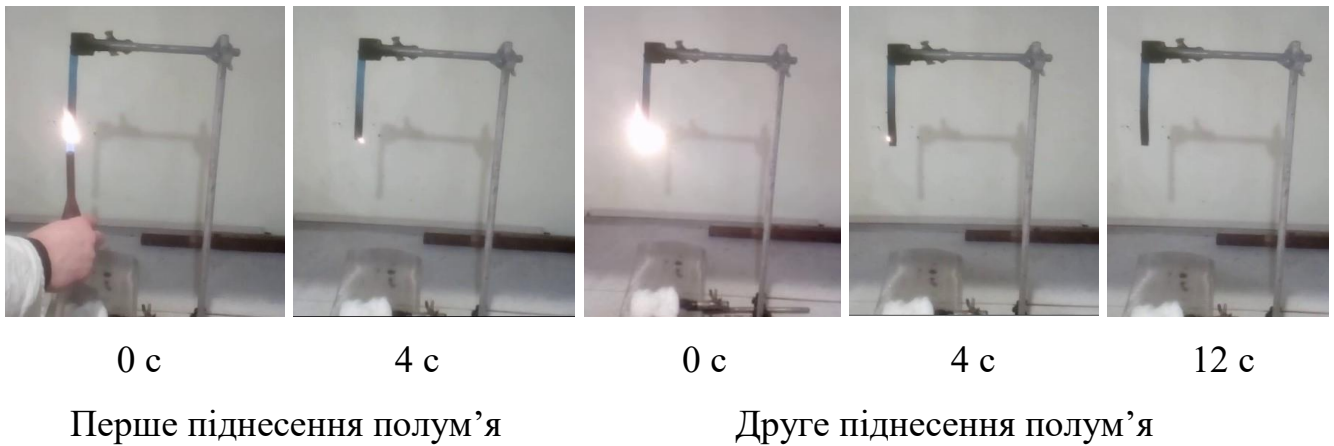


Рисунок 4.13 – Кінограми, які демонструють поширення полум'я по вертикально закріплених зразках епоксидної композиції ЕД/*пера*-CuSiF₆(66)

Таблиця 4.14 – Категорії стійкості до горіння зразків епоксіамінних композицій ЕД/*пера*-CuSiF₆ згідно з UL 94

Композиції	Вміст CuSiF ₆ , мас.ч.				
	11	22	44	66	88
Категорія стійкості до горіння	–	V-1	V-0	V-0	V-1

Полімерні зразки на основі епоксіамінних композицій, які містять 8 мас.ч. купрум(II) оксиду на 100 мас.ч. зв'язуючого характеризуються порівняно високою швидкістю поширення полум'я в горизонтальному напрямку (табл. 4.15), що є майже такою ж як швидкість поширення полум'я по зразку немодифікованої композиції. При цьому горіння таких зразків супроводжувалося падінням палаючих продуктів та займанням підкладеної вати і тривало до моменту вимушеного гасіння.

Збільшення вмісту купрум(II) оксиду в епоксіамінній композиції до 16 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого призводить до підвищення стійкості епоксиолімерних матеріалів до дії полум'я. Як продемонстровано на рис. 4.14, зразки на основі такої композиції самостійно припиняли горіти ще до досягнення полум'ям позначки 75 мм. Тривалість самостійного горіння становила 85 с і полум'ям було пошкоджено ділянку зразка 23 мм. Обчислена лінійна швидкість

горіння на цій ділянці становила 16,20 мм/хв. При горінні відбувалося доволі інтенсивне виділення диму, падіння палаючих крапель та займання підкладеної вати.

Таблиця 4.15 – Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuO, розташованих в горизонтальному положенні

Показник властивостей композицій	Вміст CuO, мас.ч.		
	8	16	48
Тривалість горіння на довжину 75 мм, с	172	згасають до досягнення полум'ям позначки 75 мм	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки
Лінійна швидкість горіння, мм/хв.	26,13	16,20 (горять на довжину 23 мм)	
Тривалість самостійного горіння, с	горять до вимушеного гасіння	85	140

Найстійкішими до дії полум'я серед модифікованих купрум(II) оксидом епоксіамінних композицій є композиції з вмістом антипірену 48 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого. По поверхні зразків на основі цих композицій полум'я в горизонтальному напрямку взагалі не поширюється, а згасає до нульової відмітки. Тривалість самостійного зразка на основі композиції ЕД/репа-Cu(OH)₂(60) в середньому становить 140 с.

Результати оцінки впливу ферум(III) оксиду на стійкість до дії полум'я зразків на основі епоксіамінних композицій, розташованих горизонтально, наведені в табл. 4.16.

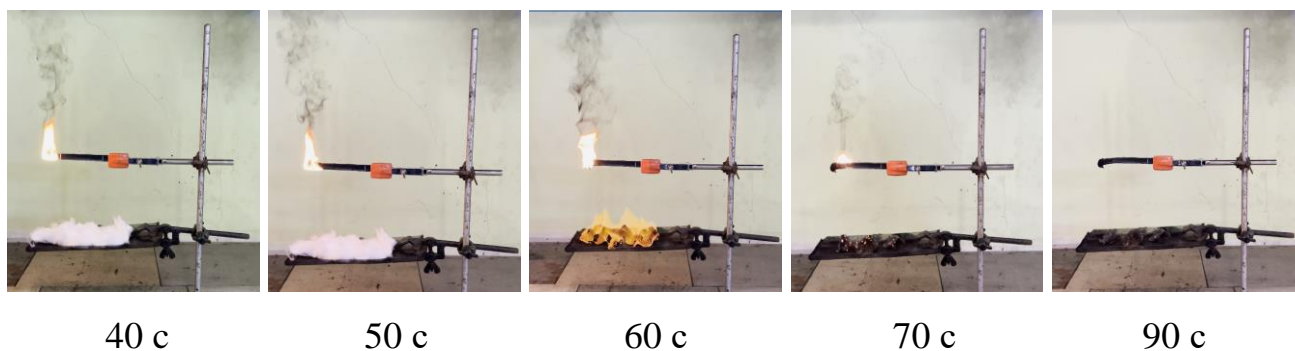


Рисунок 4.14 – Кінограма, яка демонструє здатність зразків ЕД/репа- $\text{Cu}(\text{OH})_2(20)$ поширювати полум'я

Таблиця 4.16 – Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом Fe_2O_3 , розташованих в горизонтальному положенні

Показник властивостей композицій	Вміст Fe_2O_3 , мас.ч.		
	16	40	80
Тривалість горіння на довжину 75 мм, с	згасають до досягнення полум'ям позначки 75 мм	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки	
Лінійна швидкість горіння, мм/хв.	11,76 (горять на довжину 12 мм)	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки	
Тривалість самостійного горіння, с	61	53	49

Модифіковані ферум(III) оксидом епоксіамінні композиції виявилися стійкішими до поширення полум'я, аніж композиції, які містять як антипірен купрум(II) оксид. Лінійна швидкість горіння зразків композицій з вмістом ферум(III) оксиду 16 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого становить 11,76 мм/хв. та є в 2,1 рази меншою порівняно зі швидкістю горіння зразків на основі немодифіковної композиції. Середня тривалість самостійного горіння зразка не перевищувала 61 с, причому жоден зразок із цієї серії не згоряв на довжину більшу ніж 15 мм.

Композиції з вмістом ферум(III) оксиду 40 та 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого згасали впродовж 53 с і 49 с відповідно. При цьому полум'ям була охоплена лише ділянка зразка до нульової відмітки. Варто звернути увагу, що горіння епоксиполімерів модифікованих ферум(III) оксидом не супроводжувалося падінням палаючих продуктів, як це продемонстровано на прикладі полімерного зразка отриманого на основі композиції ЕД/рера-Fe₂O₃(40) (рис. 4.15).

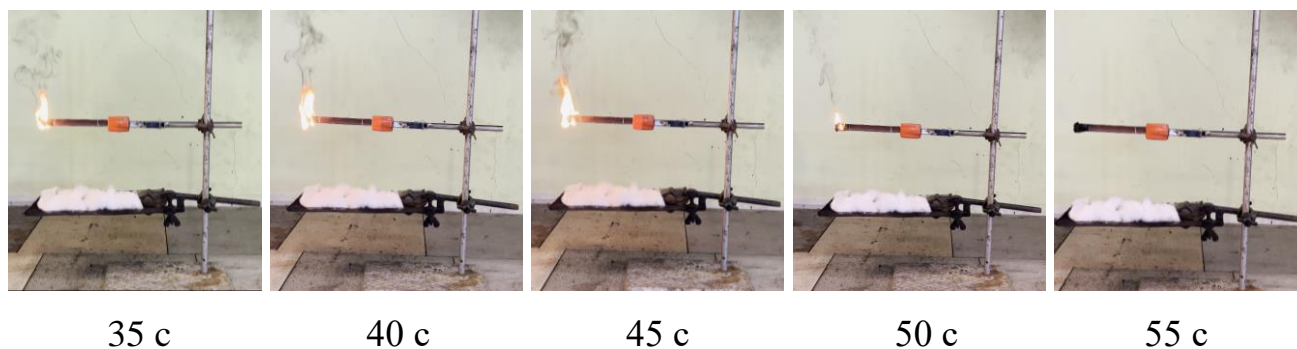


Рисунок 4.15 – Кінограма, яка демонструє здатність зразків ЕД/рера-Fe₂O₃(40) поширювати полум'я

Модифіковані купрум(II) оксидом та ферум(III) оксидом епоксіамінні композиції, які не поширювали полум'я в горизонтальному напрямку, піддавали випробуванням для визначення стійкості до поширення полум'я у вертикальному напрямку (табл. 4.17). За результатами цих випробувань найвищу стійкість до дії полум'я проявили зразки композицій, які містять 80 мас.ч. ферум(II) оксиду на 100 мас.ч. зв'язуючого. Тривалість горіння кожного зразка такої композиції після кожного піднесення полум'я не перевищувала 30 с, а сумарний час горіння серії з п'яти зразків після дворазового піднесення полум'я був меншим за 250 с. Жоден із зразків не горів та не тлів до затискача, а після другого піднесення полум'я горіння тривало не довше ніж 60 с. В процесі горіння частинки матеріалу не падали, відтак підкладена вата не займалася. Все це свідчить про те, що згідно з UL 94 за стійкістю до горіння композиція ЕД/рера-Fe₂O₃(80) відповідає вимогам категорії V-1.

Таблиця 4.17 – Результати експериментальних досліджень з визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій з різним вмістом CuO та Fe₂O₃, розташованих у вертикальному положенні

Критерії оцінки	Вміст антипірену, мас.ч.		
	CuO	Fe ₂ O ₃	
	48	40	80
Час горіння зразка після кожної дії полум'я t_1 чи t_2 , с	57	82	27
Сумарний час горіння п'яти зразків, с	284	138	132
Тривалість горіння і тління зразка після другого піднесення полум'я, с	34	43	21
Наявність зразків, які прогоріли до затискача	5	4	–
Наявність палаючих крапель, які запалювали вату	+	–	–

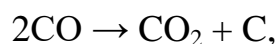
4.4. Вплив антипіренів на процеси димоутворення при горінні епоксиолімерів

Горіння та тління полімерних матеріалів зазвичай супроводжується виділенням диму. Дим разом із токсичними продуктами горіння є вкрай небезпечним для людей при пожежах в приміщеннях. Зниження видимості в диму призводить до втрати орієнтації і збільшення часу перебування людей в зоні пожежі, зменшення ефективності гасіння пожежі. Густий дим проявляє сильний психологічний вплив на людей. Газоподібні та тверді частинки, які містяться в димі, подразнюють слизові оболонки дихальних шляхів [298, 299].

На інтенсивність димоутворення суттєво впливають умови та характер перебігу процесу горіння, а також якісні та кількісні характеристики продуктів піролізу [300]. Дим, який виділяється при полум'яному горінні полімерних матеріалів, практично повністю складається із твердих частинок. Незначна частина їх утворюється внаслідок дії потоку горючих газів на поверхню

матеріалу. Основна ж частина виділяється в газовій фазі в результаті неповного згоряння і високотемпературних реакцій піролізу при нестачі кисню.

При тлінні дим утворюється в умовах нагрівання карбонвмісних матеріалів до температур, за яких протікає хімічне розкладання і виділення летких продуктів горіння. При перемішуванні з холодним повітрям відбувається з одного боку поява густої сажі внаслідок диспропорціонування карбон(II) оксиду, який може утворюватися на певних стадіях реакцій горіння



а з іншого боку конденсація сполук з високою молекулярною масою, що призводить до утворення туману, який складається із дрібних крапель смоли, висококиплячих рідин і конденсованої вологи.

На основі аналізу передумов димоутворення передбачено, що запорукою пригнічення димовиділення є перебіг таких процесів, які могли б спрямувати розклад полімеру в напрямку утворення проміжних продуктів, фрагментів молекулярних ланцюгів. Це зумовлено тим, що утворені молекулярні уламки не можуть брати участь в реакціях циклізації, полімеризації чи утворення сажі. Тому, насамперед, продукти піролізу не повинні містити бензен, ацетилен, етилен, 1,3-бутадиєн, їх асоційовані радикали, поліциклічні ароматичні сполуки, поліацетилену, а також необхідно запобігати процесам циклізації радикалів чи іонів бензену і поліацетиленів та полімеризації ненасичених молекул [301–303]. Тому дія димопригнічувальних добавок повинна зводитися до зміни перебігу реакції розкладання полімеру в сторону утворення карбонізованого залишку та зменшення виділення згаданих проміжних продуктів.

Вплив запропонованих антипіренів-затвердників на інтенсивність димоутворення епоксіамінних композицій оцінювали за значенням коефіцієнта димоутворення в режимі тління та горіння [304, 305] (рис. 4.16, рис. 4.17).

Як видно з отриманих даних (рис. 4.16), коефіцієнт димоутворення в режимі полум'яного горіння для немодифікованої епоксіамінної композиції ЕД/пера

становить $644 \text{ м}^2/\text{кг}$. Введення в композицію 5 мас.ч. купрум(II) сульфату та 40 мас.ч. купрум(II) хлориду на 100 мас.ч. зв'язуючого супроводжується зростанням цього показника до $937 \text{ м}^2/\text{кг}$ та $706 \text{ м}^2/\text{кг}$ відповідно. В усіх інших випадках при збільшенні вмісту солей перехідних металів в епоксіамінних композиціях коефіцієнт димоутворення в режимі полум'яного горіння поступово знижується. Причому серед досліджених композицій мінімальною димоутворювальною здатністю під час горіння характеризується композиція з вмістом купрум(II) сульфату 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого. Визначений коефіцієнт димоутворення для такої композиції становить $244 \text{ м}^2/\text{кг}$.

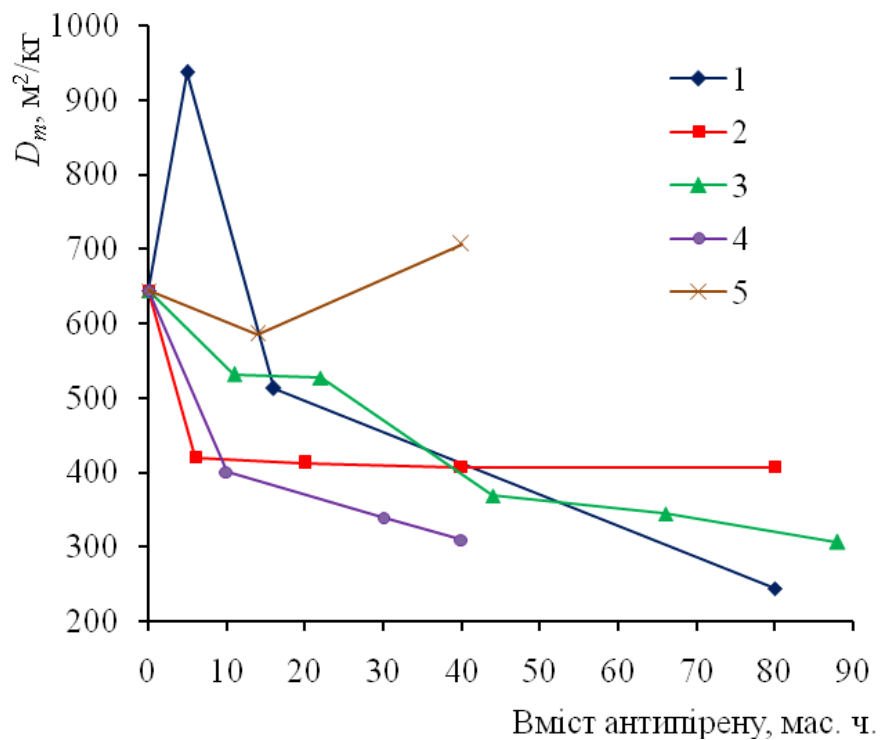


Рисунок 4.16 – Результати експериментального визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі полум'яного горіння:

1 – CuSO_4 ; 2 – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; 3 – CuSiF_6 ; 4 – CuF_2 ; 5 – CuCl_2

Дещо схожа тенденція простежувалася при визначенні впливу антипіренів на інтенсивність димовиділення епоксіамінних композиції під час тління (рис. 4.17). Коефіцієнт димоутворення в режимі тління для немодифікованої епоксіамінної композиції дорівнює $902 \text{ м}^2/\text{кг}$. Димоутворювальна здатність в

даному режимі зростає не лише для композицій ЕД/рера- CuSO_4 (5) та ЕД/рера- CuCl_2 (40), як у випадку полум'яного горіння, але і при введенні в композицію 16 мас.ч. купрум(II) сульфату на 100 мас.ч. зв'язуючого. При введенні інших антипіренів спостерігали зниження димоутворювальної здатності композицій в режимі тління. Найнижче значення коефіцієнту димоутворення в режимі тління, що становить $330 \text{ м}^2/\text{кг}$, має епоксіамінна композиція з вмістом купрум(II) флуориду 40 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого.

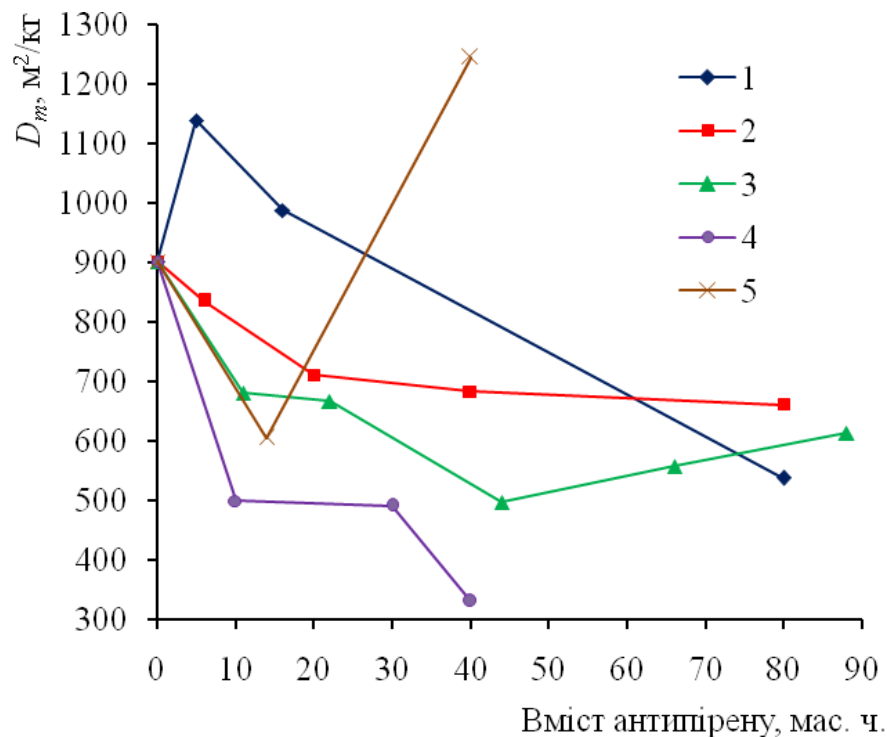


Рисунок 4.17 – Результати експериментального визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі тління:
1 – CuSO_4 ; 2 – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; 3 – CuSiF_6 ; 4 – CuF_2 ; 5 – CuCl_2

Варто зауважити, що коефіцієнт димоутворення для полімерів на основі немодифікованої епоксіамінної композиції як в режимі тління, так і в режимі полум'яного горіння перевищує $500 \text{ м}^2/\text{кг}$. Тому згідно з ДСТУ 8829:2019 такі полімери належать до групи ДЗ, тобто є матеріалами з високою димоутворювальною здатністю (табл. 4.18).

Таблиця 4.18 – Класифікація матеріалів на основі епоксіамінних композицій за димоутворювальною здатністю

Композиція	Група за димоутворювальною здатністю	
	режим горіння (з полум'ям, що ініціює)	режим тління (без полум'я, що ініціює)
ЕД/рера	Д3	Д3
ЕД/рера-CuSO ₄ (5)	Д3	Д3
ЕД/рера-CuSO ₄ (16)	Д3	Д3
ЕД/рера-CuSO ₄ (80)	Д2	Д3
ЕД/рера-CuCO ₃ (6)	Д2	Д3
ЕД/рера-CuCO ₃ (20)	Д2	Д3
ЕД/рера-CuCO ₃ (40)	Д2	Д3
ЕД/рера-CuCO ₃ (80)	Д2	Д3
ЕД/рера-CuSiF ₆ (11)	Д3	Д3
ЕД/рера-CuSiF ₆ (22)	Д3	Д3
ЕД/рера-CuSiF ₆ (44)	Д2	Д2
ЕД/рера-CuSiF ₆ (66)	Д2	Д3
ЕД/рера-CuSiF ₆ (88)	Д2	Д3
ЕД/рера-CuF ₂ (10)	Д2	Д2
ЕД/рера-CuF ₂ (30)	Д2	Д2
ЕД/рера-CuF ₂ (40)	Д2	Д2
ЕД/рера-CuCl ₂ (14)	Д3	Д3
ЕД/рера-CuCl ₂ (40)	Д3	Д3

Найефективнішими серед досліджуваних антипіренів в аспекті зниження димоутворення епоксіамінних композицій виявилися купрум(II) флуорид та купрум(II) гексафлуорсилікат. Зокрема, значення коефіцієнта димоутворення в режимі тління та горіння полімерних зразків на основі епоксіамінних композицій з вмістом 44 мас.ч. купрум(II) гексафлуорсилікату чи 10, 20 та 30 мас.ч.

купрум(II) флуориду не перевищує 500 м²/кг. Тому відповідно до ДСТУ 8829:2019 такі епоксиполімери відповідають вимогам групи Д2, а саме належать до матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю.

При застосуванні як антипіренів оксидів перехідних металів – купрум(II) оксиду та ферум(III) оксиду інтенсивність димоутворення при полум'яному горінні та тлінні полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій також значно знижується. Причому коефіцієнт димоутворення знижується зі збільшенням вмісту антипірену в композиції. Аналізуючи вплив цих антипіренів на процеси димовиділення під час горіння видно (рис. 4.18), що купрум(II) оксид проявляє значно помітнішу дію на зниження коефіцієнта димоутворення аніж ферум(III) оксид.

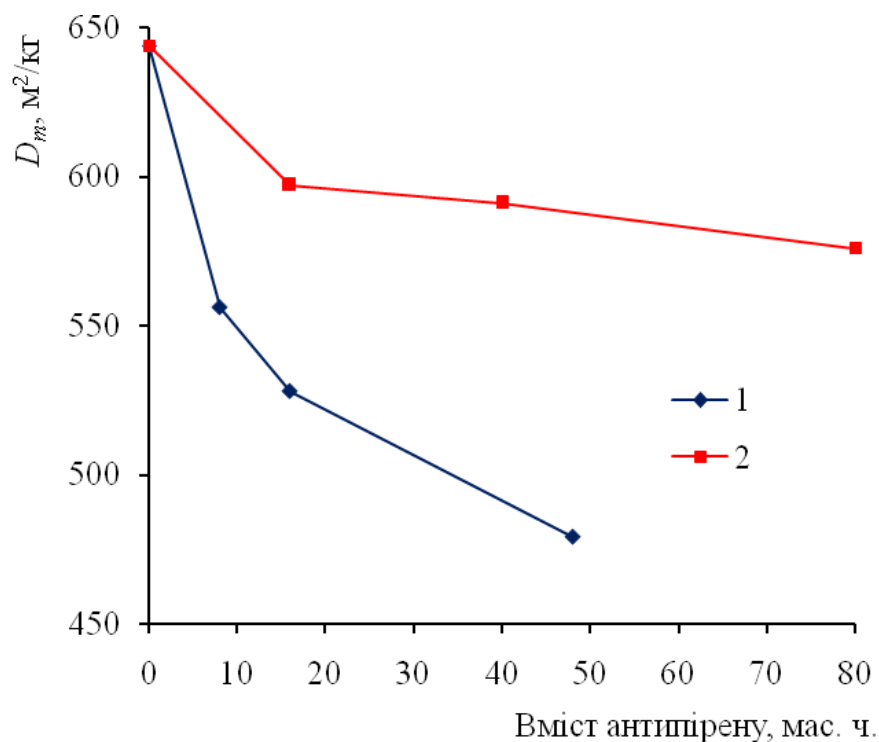


Рисунок 4.18 – Результати експериментального визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі полум'яного горіння:

1 – CuO; 2 – Fe₂O₃

При вмісті купрум(II) оксиду в епоксіамінній композиції 48 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого коефіцієнт димоутворення епоксиполімеру в режимі

полум'яного горіння становить $479 \text{ м}^2/\text{кг}$ та майже на 26% нижчий порівняно з коефіцієнтом димоутворення, визначеним для зразка на основі немодифікованої композиції. Введення в епоксіамінну композицію 80 мас.ч. ферум(III) оксиду призводить до зниження коефіцієнта димоутворення в режимі полум'яного горіння приблизно на 11% ($D_m = 576 \text{ м}^2/\text{кг}$) порівняно з композицією, яка не містить антипірена.

Аналогічним, проте ще більш ефективним ніж у випадку полум'яного горіння, є вплив цих антипіренів на інтенсивність димовиділення під час тління епоксиполімерних матеріалів (рис. 4.19). Порівняно з немодифікованою епоксіамінною композицією коефіцієнт димоутворення в режимі тління епоксіамінної композиції з вмістом 80 мас.ч. ферум(III) оксиду є меншим на 17% і становить $748 \text{ м}^2/\text{кг}$. Помірний коефіцієнт димоутворення для композиції з вмістом купрум(II) оксиду 48 мас.ч. дорівнює $639 \text{ м}^2/\text{кг}$ та є меншим, ніж для композиції без антипірена на 29%.

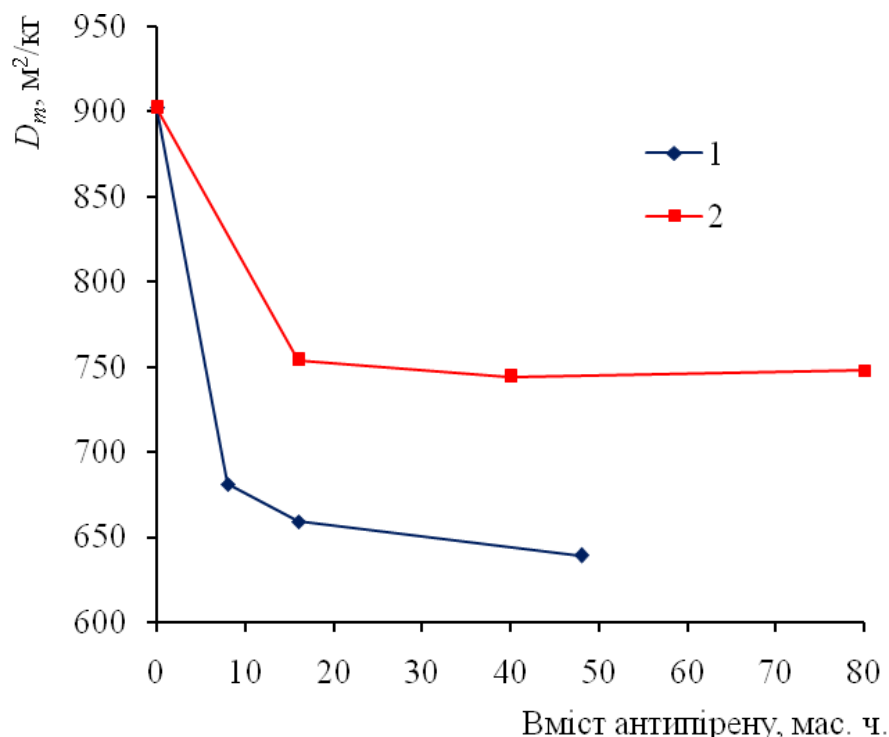


Рисунок 4.19 – Результати експериментального визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі тління:

1 – CuO; 2 – Fe₂O₃

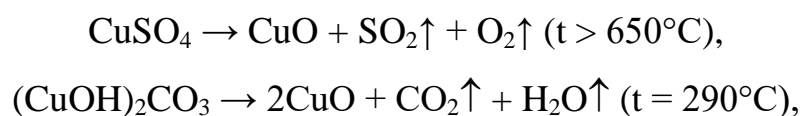
Як свідчать отримані результати, значення коефіцієнта димоутворення в режимі полум'яного горіння для композиції ЕД/рера- $\text{Cu}(\text{OH})_2(60)$ дорівнює $479 \text{ м}^2/\text{кг}$ і полімер на основі такої композиції міг би класифікуватися як матеріал з помірною димоутворювальною здатністю (табл. 4.19). Згідно з ДСТУ 8829:2019 за коефіцієнт димоутворення досліджуваного матеріалу варто приймати більше значення цього показника, отриманого для двох режимів випробування. Оскільки в режимі тління коефіцієнт димоутворення епоксиполімеру, що містить 48 мас.ч. купрум(II) оксиду перевищує $500 \text{ м}^2/\text{кг}$, то такий матеріал належить до групи ДЗ і характеризується високою димоутворювальною здатністю. Отже, модифікування епоксіамінних композицій оксидами перехідних металів, не зважаючи на значне зниження значень коефіцієнтів димоутворення в режимі полум'яного горіння та тління, не забезпечує переведення епоксиполімерних матеріалів із групи з високою димоутворювальною здатністю у групу з помірною чи навіть низькою димоутворювальною здатністю.

Таблиця 4.19 – Класифікація матеріалів на основі епоксіамінних композицій за димоутворювальною здатністю

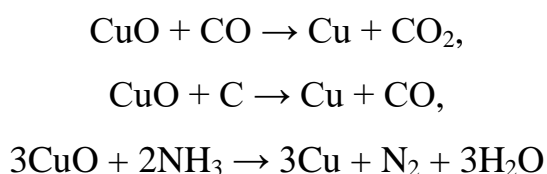
Композиція	Група за димоутворювальною здатністю	
	режим горіння (з полум'ям, що ініціює)	режим тління (без полум'я, що ініціює)
ЕД/рера- $\text{Cu}(\text{OH})_2(10)$	ДЗ	ДЗ
ЕД/рера- $\text{Cu}(\text{OH})_2(20)$	ДЗ	ДЗ
ЕД/рера- $\text{Cu}(\text{OH})_2(60)$	Д2	ДЗ
ЕД/рера- $\text{Fe}_2\text{O}_3(16)$	ДЗ	ДЗ
ЕД/рера- $\text{Fe}_2\text{O}_3(40)$	ДЗ	ДЗ
ЕД/рера- $\text{Fe}_2\text{O}_3(80)$	ДЗ	ДЗ

Зниження інтенсивності димоутворення під час горіння та тління металкоординованих епоксіамінних композицій порівняно з немодифікованою

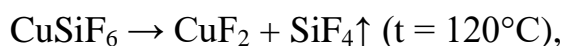
композицією, очевидно, насамперед зумовлена зменшенням концентрації бензену в продуктах термоокисної деструкції епоксиполімерів [306]. Відомо [307, 308], що концентрація бензену знижується внаслідок його адсорбції, яка супроводжується втратою ароматичності, на чистій неокисненій поверхні міді. Ймовірність такого механізму може бути підтверджена тим, що під час термічного розкладання таких антипіренів як купрум(II) сульфат та купрум(II) гідроксокарбонат виділяється купрум(II) оксид.



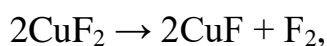
Виділений внаслідок таких реакцій або доданий в епоксіамінну композицію як антипірен купрум(II) оксид в присутності карбон(II) оксиду, вуглецю чи амоніаку може відновлюватися до міді:



Термічне розкладання купрум(II) гексафлуорсилікату супроводжується виділенням купрум(II) флуориду:

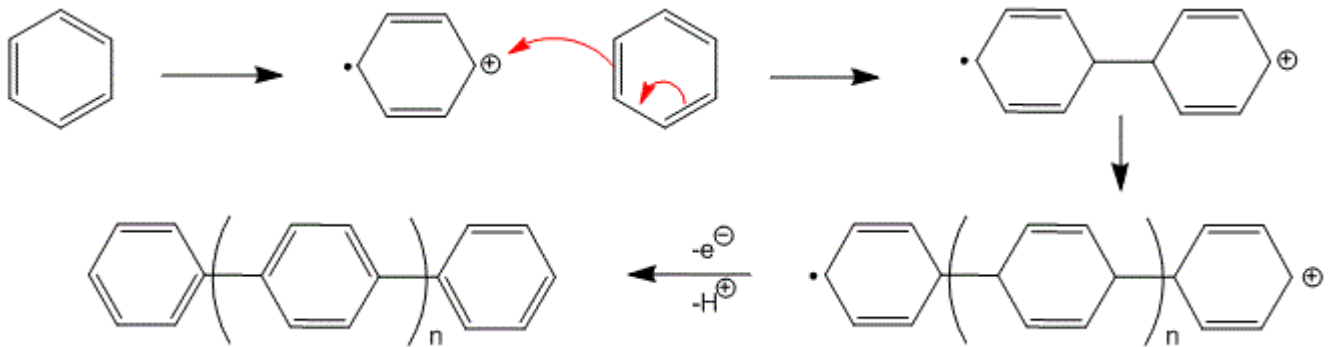


Утворений в ході такої реакції купрум(II) флуорид, або введений безпосередньо в епоксіамінну композицію як антипірен за температури понад 950°C втрачає фтор. В подальшому внаслідок розкладання виділеного купрум(I) флуориду утворюється мідь:





З іншого боку, сполуки купруму у вигляді іонів Cu^{2+} в кислому середовищі можуть каталітично впливати на реакцію дегідрополіконденсації бензену, що супроводжується утворенням поліпарафенілену.



Саме перебіг таких реакцій, ймовірно, призводить до збільшення утворення карбонізованого залишку та зменшення бензену в продуктах горіння та тління. Врешті, розглянуті антипірени-затвердники паралельно зі збільшенням виходу карбонізованого залишку сприяють інтенсивному вигорянню нелетких продуктів деструкції, утворенню великої кількості негорючих газоподібних продуктів термоокисної деструкції, що у підсумку проявляється у зниженні димоутворювальної здатності металкоординованих епоксіамінних композицій.

Важливо, що застосування запропонованих антипіренів-затвердників не лише сприяє підвищенню стійкості епоксіамінних композицій до термоокисної деструкції, займання й поширення полум'я, зниженню горючості й димоутворювальної здатності, а й гарантує збереження важливих експлуатаційних характеристик на належному рівні [309, 310].

4.5. Висновки

Проведення комплексних досліджень спрямованих на виявлення впливу солей перехідних металів на основні показники пожежної небезпеки

епоксиолімерних матеріалів свідчить про те, що утворення міцних координаційних зв'язків Cu–N, які виникають між аміним затвердником епоксидних смол та антипіреном в процесі структурування епоксіамінних композицій, суттєво підвищують стійкість до займання та самозаймання полімерних матеріалів на основі металкоординованих композицій. А стійкість металкоординованих епоксіамінних композицій до займання та самозаймання, насамперед, залежить від міцності утворених зв'язків.

Перспективність використання запропонованих антипіренів-затвердників зумовлена також позитивним впливом їх на показники групи горючості епоксіолімерів, що проявляється у суттєвому зниженні максимальної температури газоподібних продуктів горіння, збільшенні часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та зменшенні втрати маси при горінні полімерних зразків на основі металкоординованих епоксіамінних композицій порівняно з епоксіолімерами, які не містять антипіренів. Завдяки модифікуванню епоксіамінних композицій солями перехідних металів, а, зокрема, купрум(II) гексафлуорсилікатом вдалося отримати важкогорючі полімерні матеріали на їх основі.

Застосування в епоксіамінних композиціях як антипіренів солей купруму(II) призводить до збільшення опірності епоксіолімерів до дії полум'я та дає змогу отримати композиції, які згідно з UL 94 належать до найвищої категорії стійкості до горіння V-0. Використані в роботі солі перехідних металів проявили себе як ефективні димопригнічувальні добавки та забезпечили зниження коефіцієнта димоутворення в режимі полум'яного горіння на 9–62%, а в режимі тління на 7–63%, що можна пояснити збільшенням виходу карбонізованого залишку, інтенсифікацією процесу згоряння нелетких продуктів розкладу, а також зміною особливостей перебігу процесу термоокисної деструкції в напрямку збільшення концентрації негорючих газоподібних продуктів.

РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ПОЖЕЖНОЮ НЕБЕЗПЕКОЮ

В цьому розділі наведені результати проведеного квантово-хімічного моделювання процесів комплексоутворення, що відбуваються в системах [епоксидна смола – амінний затвердник – антипірен] під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою.

5.1. Система ЕД – *пера* – CuSO_4

Взаємодія *пера* (затвердник) з CuSO_4 (антипірен) багато в чому зумовлює властивості утвореного хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій виконує роль антипірена-затвердника. Так, процес хелатування $\text{Cu}(\text{II})-(\text{deta})$ супроводжується деякими змінами електронних параметрів координованої молекули *deta* у порівнянні з некоординованою *deta*.

Квантово-хімічні обчислення засвідчили, що електронна густина атомів нітрогену в координаційному вузлі комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ефективно зміщується до центрального атома $\text{Cu}(\text{II})$ за рахунок ефекту хелатування. Зокрема, значення густини заряду (δ) на амінних атомах нітрогену некоординованої молекули *deta* становлять $-0,287$, $-0,395$ і $-0,359 \bar{e}$ для атомів N1, N2 і N3 відповідно, а значення δ на атомі Cu1 одиничного фрагменту $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ купрум(II) сульфату дорівнює $-0,138 \bar{e}$ (рис. 5.1, 5.2).

Натомість електронна густина на амінних атомах нітрогену координованої молекули *deta* в утвореному комплексі $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ знижується (значення δ становлять $-0,151$, $-0,220$ та $-0,189 \bar{e}$ для атомів N1, N2 та N3 відповідно), а електронна густина на атомі $\text{Cu}(\text{II})$, навпаки, збільшується (величина $\delta = -0,289 \bar{e}$ для атома Cu1) (рис. 5.3).

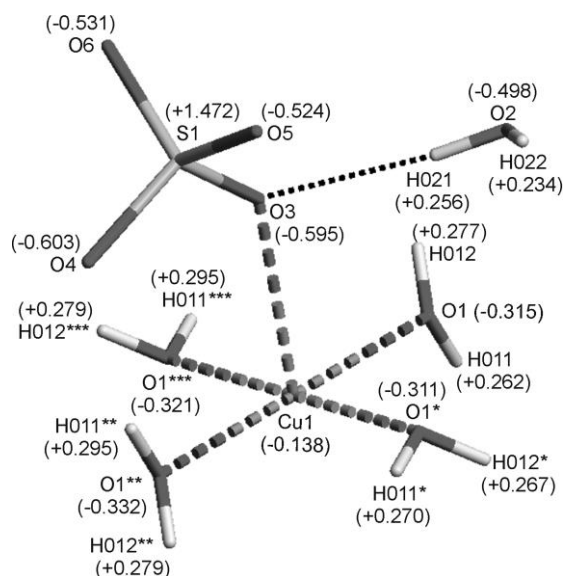


Рисунок 5.1 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

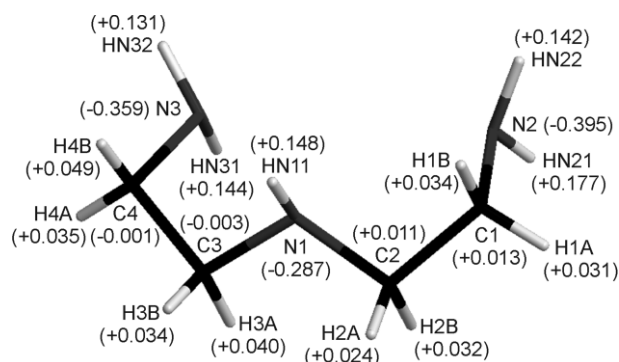


Рисунок 5.2 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах в *deta*

Отже, внаслідок хелатування неподілені пари електронів атомів N аміногруп, а також атома O молекули води більш ефективно перекриваються чотирма з шести незайнятих гібридизованих $sp^3d_{x^2-y^2}d_{z^2}$ -АО центрального іона Cu^{2+} , які спрямовані до вершин основи квадратної біпіраміди. Крім того, мають місце перекриття між двома іншими незайнятими гібридизованими орбіталями та неподіленими парами електронів атомів O іонів SO_4^{2-} , що з'єднує атом Cu1 з апікальними атомами O3 та O5i, втім менш ефективно. Тому вихідне октаедричне оточення атома металу (шість ідентичних гібридних $sp^3d_{x^2-y^2}d_{z^2}$ -АО атома Cu(II) спрямовані до вершин октаедра) сильно деформуються. Оточення атома Cu(II) набуває форми видовженої квадратної біпіраміди або, вірніше, квадратної піраміди. У результаті квадратно-пірамідальне поле лігандів, яке виникає в

координаційному оточенні Cu^{2+} комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ разом з ефектом хелатування знімає виродження з $3d$ -АО іона Cu^{2+} .

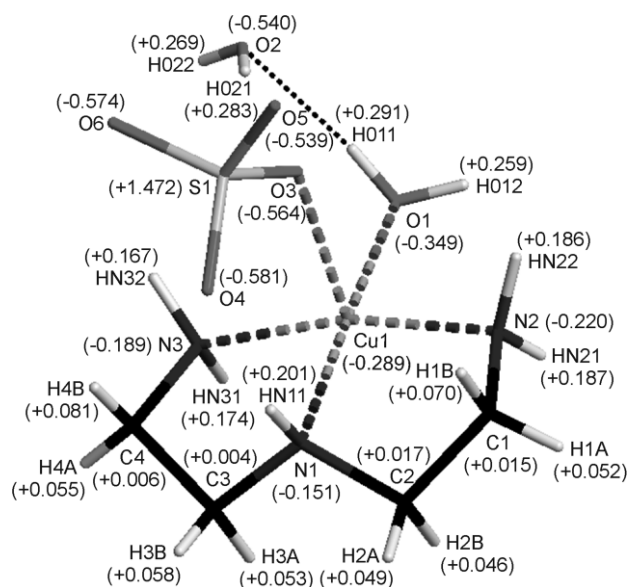


Рисунок 5.3 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, e) на атомах в $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Діаграма молекулярних орбіталей (МО) $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та розщеплення $3d$ -АО в квадратно-пірамідальному кристалічному полі лігандів, а також 3D-зображення АО хелатованого іона Cu^{2+} показано на рис. Ж.1 Додатку Ж. Відповідно до теорії кристалічного поля [311], вироджені d -АО у ідеальному квадратно-пірамідальному кристалічному полі лігандів розщеплюються на декілька наборів енергетичних рівнів з такими параметрами розщеплення: двічі вироджені АО d_{xz} , d_{yz} та d_{xy} АО характеризуються найнижчою та нижчою енергією, тоді як d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ АО мають вищу та найвищу енергію відповідно.

Однак, завдяки ефекту хелатування параметри розщеплення в квадратно-пірамідальному кристалічному полі лігандів набувають дещо іншої послідовності розташування d -АО (енергетичні рівні розташовані в такому порядку: $d_{xy} <$ двічі вироджені d_{xz} , $d_{yz} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$ (див. рис. Ж.1 Додатку Ж) [312, 313]. Відстань між енергетичними рівнями d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ орбіталей дуже велика і становить 7,719 еВ. Певна частина енергетичних рівнів МО знаходиться у цьому проміжку. В

результаті всередині цієї системи між енергетичними рівнями відповідних МО ($-6,962$ eV), зайнятих електронною парою, і АО ($-4,801$ eV) з неспареним електроном виникає своєрідна щілина ($\Delta = 2,161$ eV). Вона точно співвідноситься з енергією видимого світла ($\lambda = 5735$ Å), якої достатньо для того, щоб один електрон міг перескочити з нижчого енергетичного рівня на вищий, набувши збудженого стану. Це й пояснює синьо-фіолетове ($\lambda = 4170$ Å) забарвлення кристалів $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [314].

Цікаво розглянути вплив процесу хелатування амінних затвердників солями *d*-металів на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій. Проведені нами раніше експерименти щодо вимірювання температур займання ще раз підтверджують, що хімічна взаємодія *deta* з CuSO_4 безпосередньо впливає на горючість аміну. Так, якщо для некоординованого *deta* температура займання становить 97°C , то у хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *deta* не здатний займатися навіть при температурі 450°C . Іншими словами, легкозаймистий *deta* після зв'язування з CuSO_4 перетворюється в практично негорючу речовину.

Така ж тенденція має місце і у випадку епоксидних смол. Так, температура займання епоксіамінної композиції після додавання безводного CuSO_4 підвищується з 320°C до 356°C . Причина цього – додаткові хімічні зв'язки, які утворюються в процесі структурування епоксіамінної композиції за участю купрум(II) сульфату. Отже, після додавання антипірену-затвердника – $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до епоксидіанового олігомеру ЕД-20, координована з Cu^{2+} молекула *deta* теж вступає в реакцію полімеризації з утворенням металкоординованої епоксіамінної композиції, структурний фрагмент якої представлений на рис. 5.4.

В результаті цього в системі ЕД – *репа* – CuSO_4 отримано CuSO_4 -вмісну епоксіамінну композицію, що має знижену здатність до горіння. Полімерний каркас, що при цьому утворюється, містить хімічно зв'язану негорючу неорганічну сіль купруму(II) – CuSO_4 , яка багато в чому зумовлює знижену горючість матеріалів на основі розробленої епоксіамінної композиції. Крім того, міцні координаційні зв'язки, які виникають між атомами металу негорючого

CuSO_4 і атомами нітрогену амінного затвердника, теж є відповідальними за знижену горючість епоксіамінної композиції. Дійсно, значні кількості теплової енергії від полум'я витрачаються на розрив координаційних зв'язків Cu-N і Cu-O , що виникають в хелатному амінокупрокомплексі – $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ось чому епоксіамінні композиції, модифіковані солями перехідних металів і, зокрема, CuSO_4 , мають неабияку стійкість до впливу полум'я.

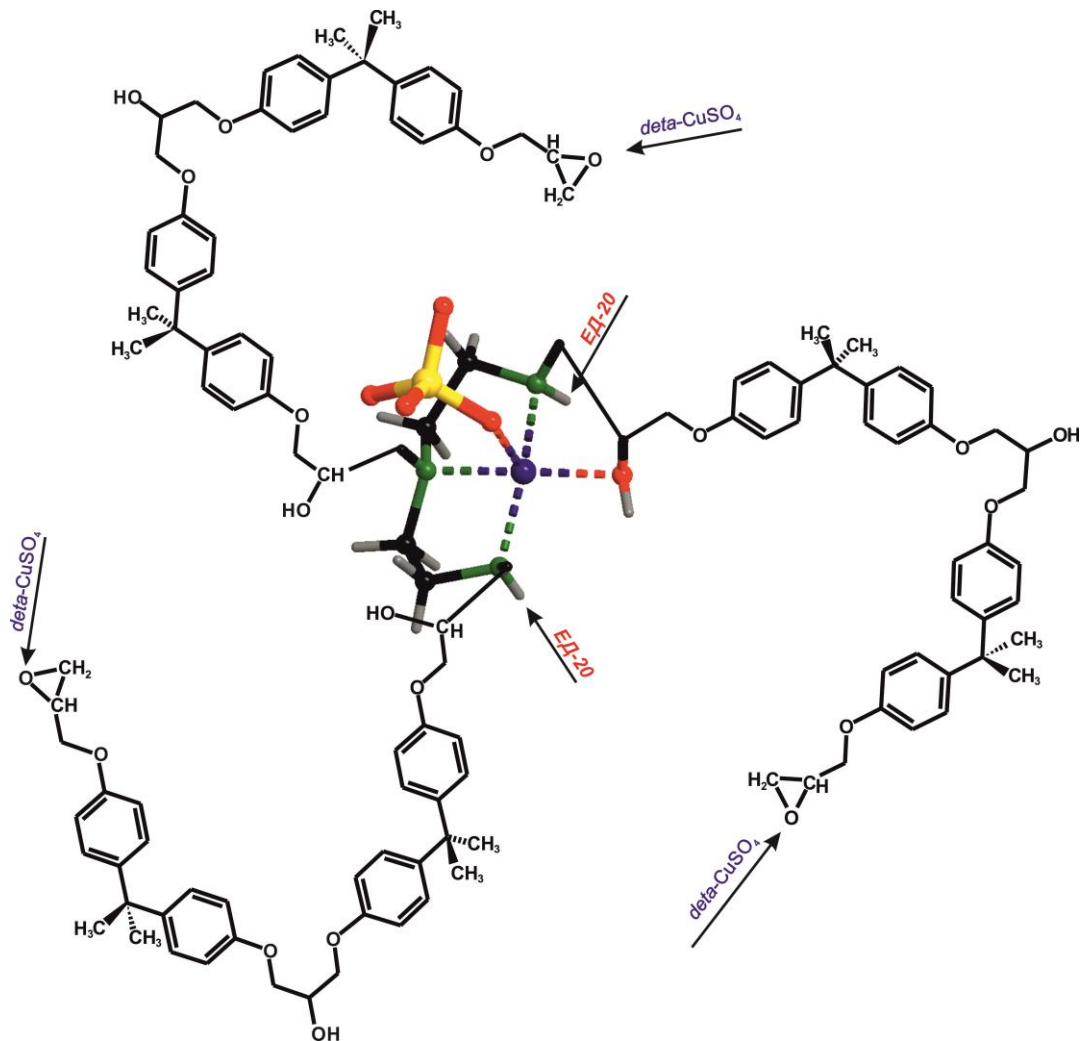


Рисунок 5.4 – Структурування модифікованої епоксіамінної композиції в системі
ЕД – *pera* – CuSO_4

5.2. Система ЕД – *pera* – CuCO_3

Аналізуючи хімічну дію купрум(II) карбонату на горючість епоксіамінної композиції можна стверджувати, що взаємодія *pera* з CuCO_3 призводить до

утворення хелатного комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – антипірену-затвердника епоксидних смол. Він суттєво змінює горючість зв'язаного в комплекс *deta*. Тут, як і у випадку з CuSO_4 , електронна густина атомів нітрогену в координаційному вузлі комплексу ефективно зміщується до центрального атома купруму(II) за рахунок ефекту хелатування. Це, в свою чергу, прямо позначається на параметрах горючості *deta*. Так, якщо температура займання вільного *deta* становить 97°C , то хелатний комплекс $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взагалі не займається. Отже, легкозаймистий *deta* після зв'язування з купрум(II) карбонатом перестає бути горючою речовиною.

У зв'язку з цим цікаво порівняти термічну поведінку комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Криві ДТА цих комплексів (див. розділ 3.2) чітко показують, що їх термічні властивості є подібні. Так, термічне розкладання кристалічного комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ завершується при 400°C , а максимальна температура згоряння газоподібних продуктів сягає 520°C . Для $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ці температури становлять 340 і 500°C відповідно.

Подібна тенденція має місце у випадку схильності до займання епоксіамінних композицій модифікованих CuSO_4 і CuCO_3 . Температура займання епоксіамінної композиції після додавання CuSO_4 підвищується від 320°C до 356°C . Однак додавання купрум(II) карбонату до епоксіамінної композиції зміщує займання в область вищих температур – до 371°C . Причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, що утворюються в процесі структурування епоксіамінної композиції за участі відповідних солей купруму(II). Після додавання хелатного комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до епоксидного олігомеру ЕД-20 хімічно зв'язана CuCO_3 молекула *deta* теж вступає в реакцію полімеризації з утворенням металкоординованої епоксіамінної композиції, структурний фрагмент якої представлений на рис. 5.5.

Полімерний каркас, який формується всередині цієї полімерної матриці, містить хімічно зв'язану негорючу неорганічну сіль – CuCO_3 . Власне координаційні зв'язки Cu(II)-N і роблять епоксіамінну композицію практично

негорючим матеріалом. Для того, щоб розірвати ці координаційні зв'язки, потрібно витратити значну кількість теплової енергії.

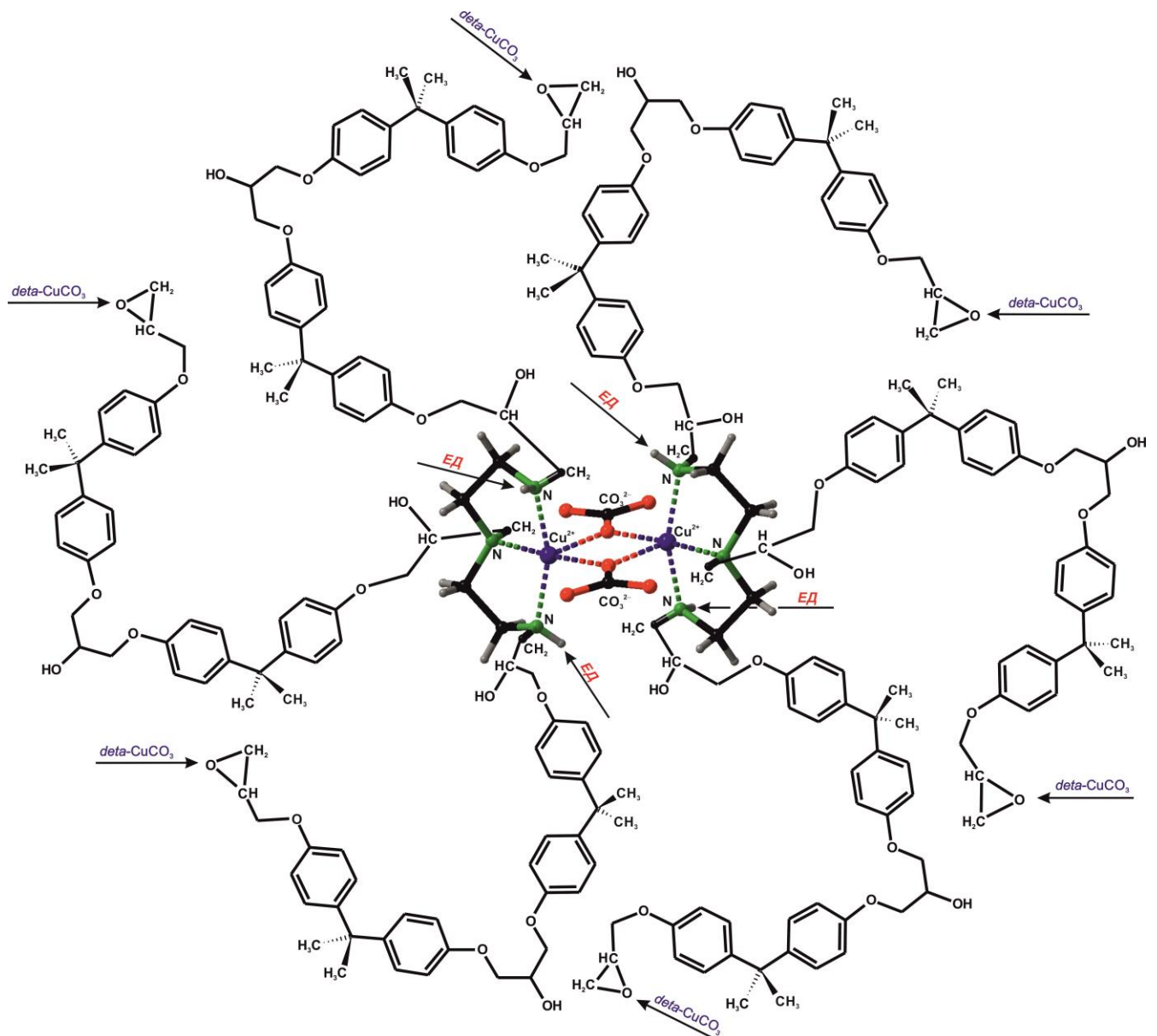


Рисунок 5.5 – Структурування модифікованої епоксіамінної композиції в системі ЕД – *пера* – CuCO_3

Важливо відзначити, що остаточне згоряння піролітичних залишків немодифікованої епоксіамінної композиції, яка, як затвердник, містить тільки *deta*, завершується при 900°C . Проте цілковите згоряння піролітичного залишку епоксидної смоли, затвердненої відповідним антипіреном-затвердником, припиняється при 670°C (для CuSO_4) та 690°C (для CuCO_3). Це може свідчити про

самозгасаючий характер горіння епоксіамінних композицій, модифікованих неорганічними солями купруму(II) [315]. Таким чином, це дає нам змогу розглядати кристалічний комплекс $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ як антипірен-затвердник з вельми ефективною здатністю знижувати горючість металкоординованих епоксіамінних композицій.

5.3. Система ЕД – *пера* – CuSiF_6

Комплексоутворення, що відбувається в системі ЕД – *пера* – CuSiF_6 призводить спочатку до появи хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ – антипірена-затвердника, який згодом бере участь у формуванні CuSiF_6 -вмісної епоксіамінної композиції. При цьому процес хелатування супроводжується деякими змінами електронних параметрів координованих молекул амінів *eda* і *deta*, основних складових *пера*, порівняно з цими ж молекулами в некоординованому стані.

Як засвідчують проведені квантово-хімічні обчислення [316], електронна густина атомів нітрогену в координаційному ядрі хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ ефективно зміщується до атома $\text{Cu}(\text{II})$ внаслідок ефекту хелатування. Так, зокрема, значення густини заряду (δ) на амінних атомах нітрогену некоординованих молекул *eda* та *deta* становлять $-0,266$, $-0,381$, $-0,393 \bar{e}$ для атомів N1, N2, N3 та $-0,366$, $-0,360 \bar{e}$ для атомів N4, N5 відповідно, а значення δ на атомі Cu в купрум(II) гексагідраті гексафлуорсилікаті дорівнює $-0,575 \bar{e}$ (рис. 5.6–5.8).

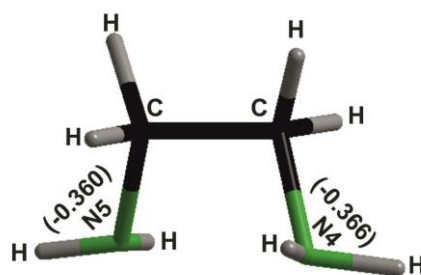


Рисунок 5.6 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах в *eda*

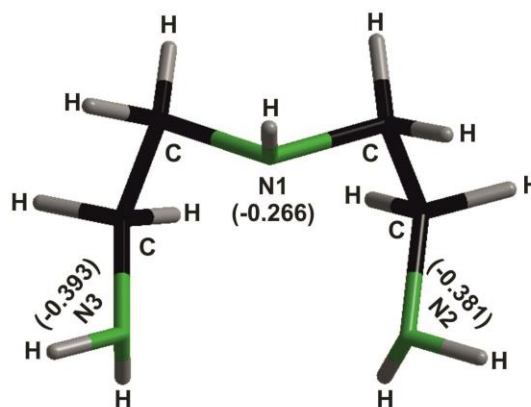


Рисунок 5.7 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах в *deta*

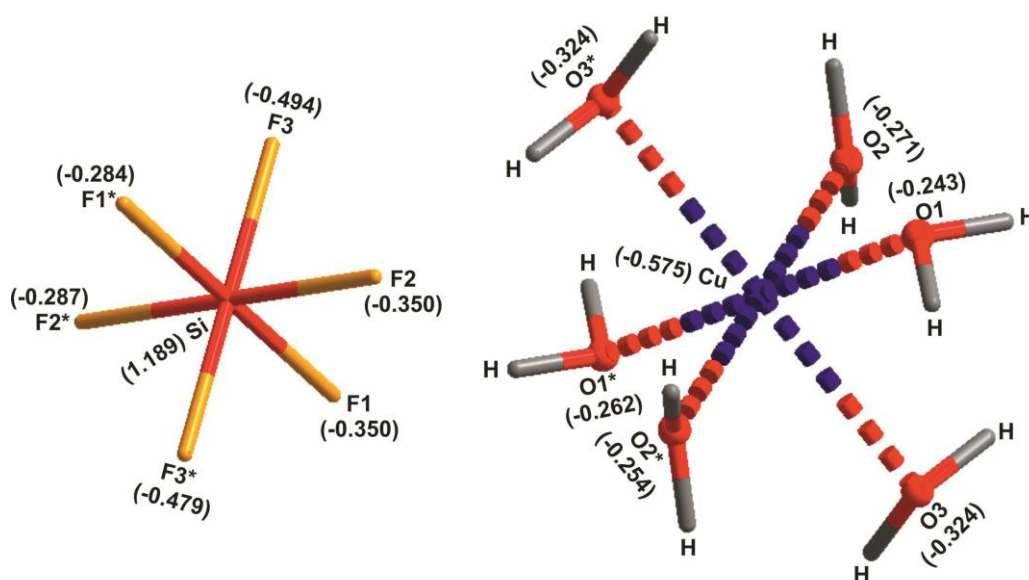


Рисунок 5.8 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SiF}_6$

Втім, після утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, електронна густина на групах $-\text{NH}_2$ і $-\text{NH}-$ молекул *eda* і *deta* суттєво знижується (значення δ становлять $-0,026$, $-0,148$, $-0,114 \bar{e}$ для атомів N1, N2, N3 і $-0,094$, $-0,087 \bar{e}$ для атомів N4, N5, відповідно. Електронна ж густина на атомі купруму, навпаки, збільшується (значення δ для атома Cu становить $-0,672 \bar{e}$) (рис. 5.9).

Такий перерозподіл електронної густини в межах координаційного вузла комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ призводить до зняття виродження $3d$ -АО іона Cu^{2+} . Відповідно до теорії кристалічного поля, висунутої Van Vleck [311] вироджені $3d$ -АО під впливом квадратно-пірамідального кристалічного поля лігандів

розщеплюються. Діаграма МО, побудована для $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, та розщеплення $3d$ -АО, що має місце в квадратно-пірамідальному кристалічному поліліганді, обчислене для хелатованого іона Cu^{2+} , представлені на рис. Ж.2 Додатку Ж. З урахуванням ефекту хелатування, параметри розщеплення $3d$ -АО в квадратно-пірамідальному кристалічному полі лігандів, обчислені для $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, мають наступну послідовність енергетичних рівнів: $d_{xy} < d_{yz} < d_{xz} < d_{z^2} \ll d_{x^2-y^2}$ [317].

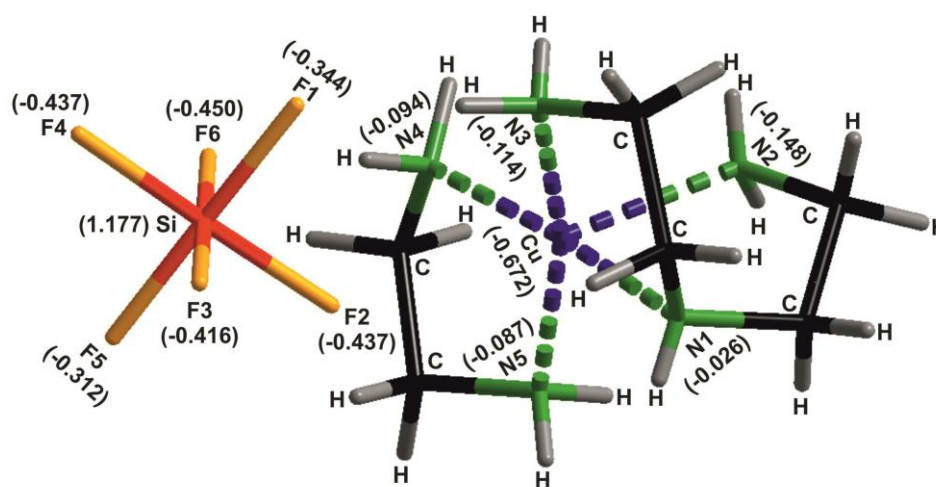


Рисунок 5.9 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах в $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Насамкінець доцільно було б розглянути вплив хімічної взаємодії між *pera* і CuSiF_6 на горючість координованого аміну з точки зору майбутнього використання утвореного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ як ефективного антипірена-затвердника епоксидних смол. Варто зазначити, що температура займання *eda* і *deta* у вільному стані дорівнює 45°C і 97°C відповідно. А після зв'язування *eda* і *deta* в комплекс $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ ці аміни взагалі не займаються. Іншими словами, горючий затвердник епоксидних смол *pera*, до складу якого входять легкозаймісті *eda* та *deta* після взаємодії з купрум(II) гексафлуорсилікатом перетворюється на практично негорючу речовину.

Без сумніву, причиною цього ефекту є поява додаткових хімічних зв'язків, що виникають між горючими органічними речовинами (*eda* та *deta*) і негорючою

неорганічною сіллю (CuSiF_6). Для розриву зв'язків $\text{Cu(II)}\leftarrow\text{N}$ необхідно витратити значну кількість теплової енергії, яка надходить від джерела запалювання. До того ж аби *eda* і *deta* зайнялися, необхідно щоб сформувалась суміш газоподібних амінів з повітрям, в якій концентрація насиченої пари *eda* і *deta* перевищувала б значення нижньої концентраційної межі поширення полум'я. Проте навіть при температурі вище 450°C над поверхнею розплавленого комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ займання *eda* і *deta* не відбувається.

Не менш цікавим є порівняння термічної поведінки розглянутого комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ і амінного затвердника епоксидних смол – *пера* (див. розділ 3.2). На відміну від *пера*, повна втрата маси якого спостерігається в діапазоні температур від 20 до 170°C , термічна деструкція хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ відбувається в області значно вищих температур (від 20 до 544°C). Отже, молекули *пера* завдяки $\text{Cu(II)}\text{--N}$ зв'язуванню міцно утримуються в комплексі, тому їх миттєве випаровування і подальше займання суттєво ускладнюється. Очевидно, що комплексоутворення є основною причиною ефективного антипіренового впливу хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ на горіння нітрогенумісних епоксидних композицій.

Додавання антипірена-затвердника – $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ до епоксидної смоли призводить до формування металкоординованої епоксіамінної композиції, структурний фрагмент якої представлений на рис. 5.10. Інкорпорування цього антипірена-затвердника в полімерну матрицю суттєво підвищує температури займання та самозаймання отриманої композиції. Як показали результати експериментальних даних, вихідна епоксіамінна композиція, тобто яка не містить CuSiF_6 , характеризується мінімальним значенням температур займання та самозаймання. Після введення антипірену в систему ЕД – *пера* температура займання для CuSiF_6 -вмісної епоксіамінної композиції підвищується на 39°C і становить 359°C , а температура самозаймання – на 43°C та становить 588°C .

При низьких температурах CuSiF_6 -вмісна епоксіамінна композиція характеризується вдвічі меншою швидкістю деструкції порівняно з немодифікованою епоксіамінною композицією. Це пов'язано з виникненням

міцних координаційних зв'язків типу Cu(II)–N, які утворюються в системі ЕД – *пера* – CuSiF₆ на стадії отримання композиції.

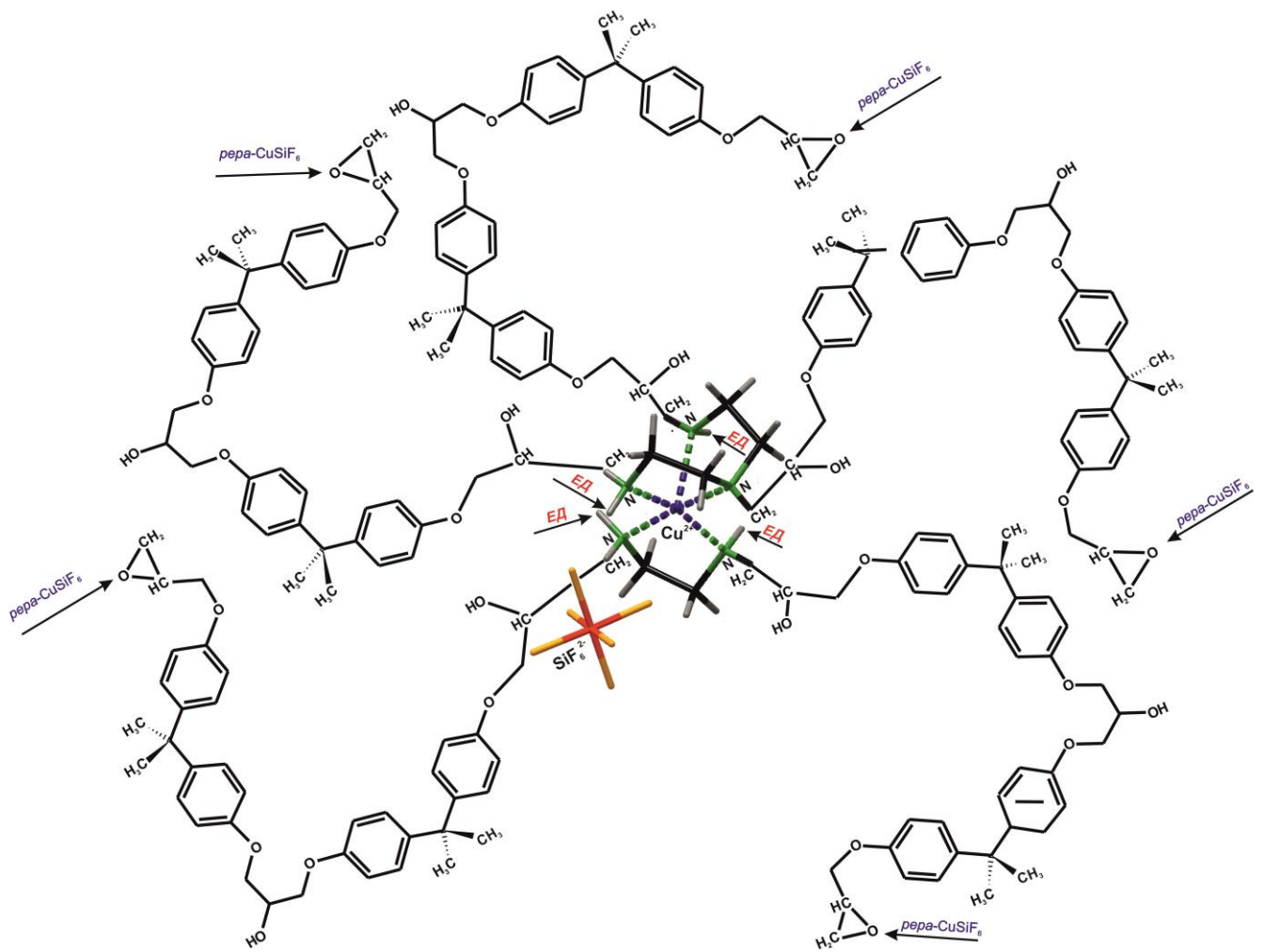


Рисунок 5.10 – Структурування модифікованої епоксіамінної композиції в системі ЕД–*пера*– CuSiF₆

Окрім того варто зауважити, що максимальна втрата маси при 400°C і 600°C, навпаки, вища для металкоординованих епоксіамінних композицій. Цю, на перший погляд, суперечливу залежність можна пояснити зміною співвідношення між продуктами деструкції в бік збільшення кількості негорючих газів. Дійсно, під час термолізу CuSiF₆-вмісної епоксіамінної композиції вивільняється негорючий газоподібний силіцій флуорид. Це, мабуть, є однією з основних причин підвищення температур займання і самозаймання для цього типу композицій.

5.4. Система ЕД – *пера* – CuCl₂ (CuF₂)

В системі ЕД – *пера* – CuCl₂ (CuF₂) утворюються три хелатні амінокупрокомплекси, один з них – це продукт взаємодії купрум(II) флуориду з поліетиленполіаміном – полікристалічний аддукт *пера*-CuF₂ характерного інтенсивно синього забарвлення, а два інші – це купрум(II) хлоридні амінокомплекси – [Cu(*eda*)₂(H₂O)(Cl)]Cl і [Cu(*deta*)₂]Cl₂·H₂O. Оскільки всім цим комплексам відводиться однотипна роль антипіренів-затвердників в процесі формування металкоординованих епоксіамінних композицій, то вплив амінокомплексів з купрум(II) галогенідами на горючість полімерних композицій можна продемонструвати на прикладі комплексу [Cu(*eda*)₂(H₂O)(Cl)]Cl.

Розглянувши розподіл електронної густини в координаційному вузлі хелатного комплексу [Cu(*eda*)₂(H₂O)(Cl)]Cl варто зауважити, що зміни електронних параметрів координованої молекули *eda* порівняно з її некоординованим станом є результатом хелатування, що має місце в системі *пера* – CuCl₂·2H₂O. DFT аналіз показав, що в координаційному вузлі атома Cu електронна густина атомів N ефективно зміщується до атома металу завдяки хелатному ефекту. Заряди ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах нітрогену груп –NH₂ у некоординованій молекулі *eda* становлять –0,371 і –0,364 \bar{e} , а значення δ на атомі купруму в CuCl₂·2H₂O має позитивне значення +0,239 \bar{e} (рис. 5.11 і 5.12).

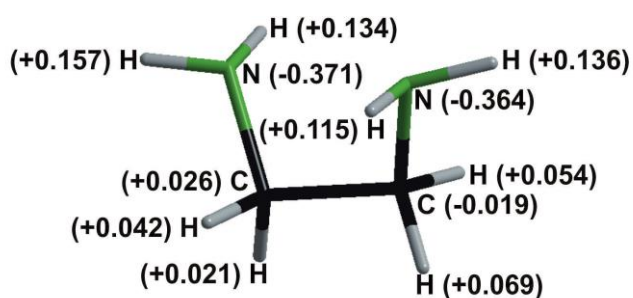


Рисунок 5.11 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, \bar{e}) на атомах в *eda*

Натомість в хелатному комплексі [Cu(*eda*)₂(H₂O)(Cl)]Cl електронна густина на атомах N груп –NH₂ молекул *eda* помітно зменшується (значення δ для

координованих атомів нітрогену становлять $-0,175$, $-0,171$, $-0,183$, і $-0,210 \bar{e}$). Ця електронна густина ефективно зміщується з атомів N на центральний атом купруму (у комплексі $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$, значення δ на атомі Cu вже має негативне значення $-0,176 \bar{e}$) (рис. 5.13).

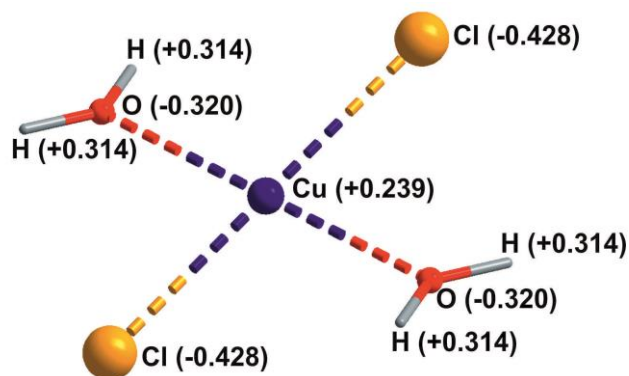


Рисунок 5.12 – Розподіл зарядів ($\pm\delta, \bar{e}$) на атомах в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

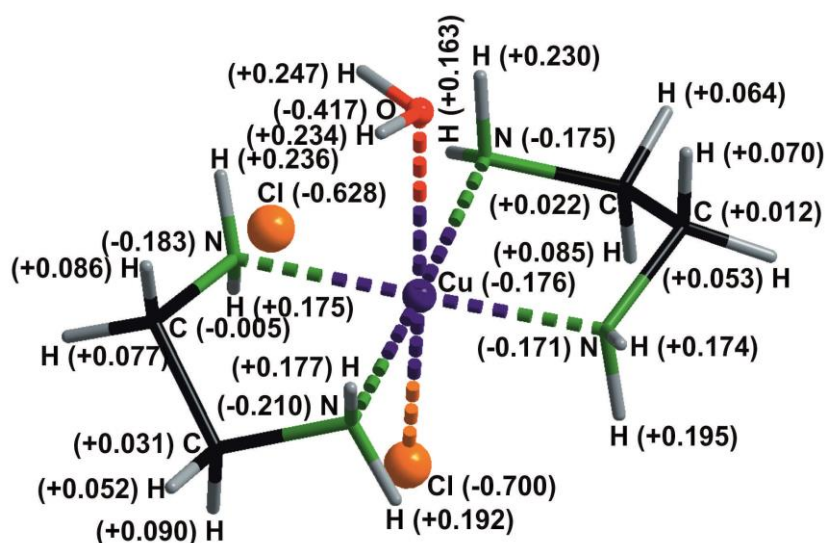


Рисунок 5.13 – Розподіл зарядів ($\pm\delta, \bar{e}$) на атомах в $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

Можна очікувати, що спостережуваний перерозподіл електронної густини в $\text{Cu}(\text{II})$ координаційному вузлі матиме позитивний вплив на затверднення епоксидної смоли в присутності антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ і формування металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю (рис. 5.14).

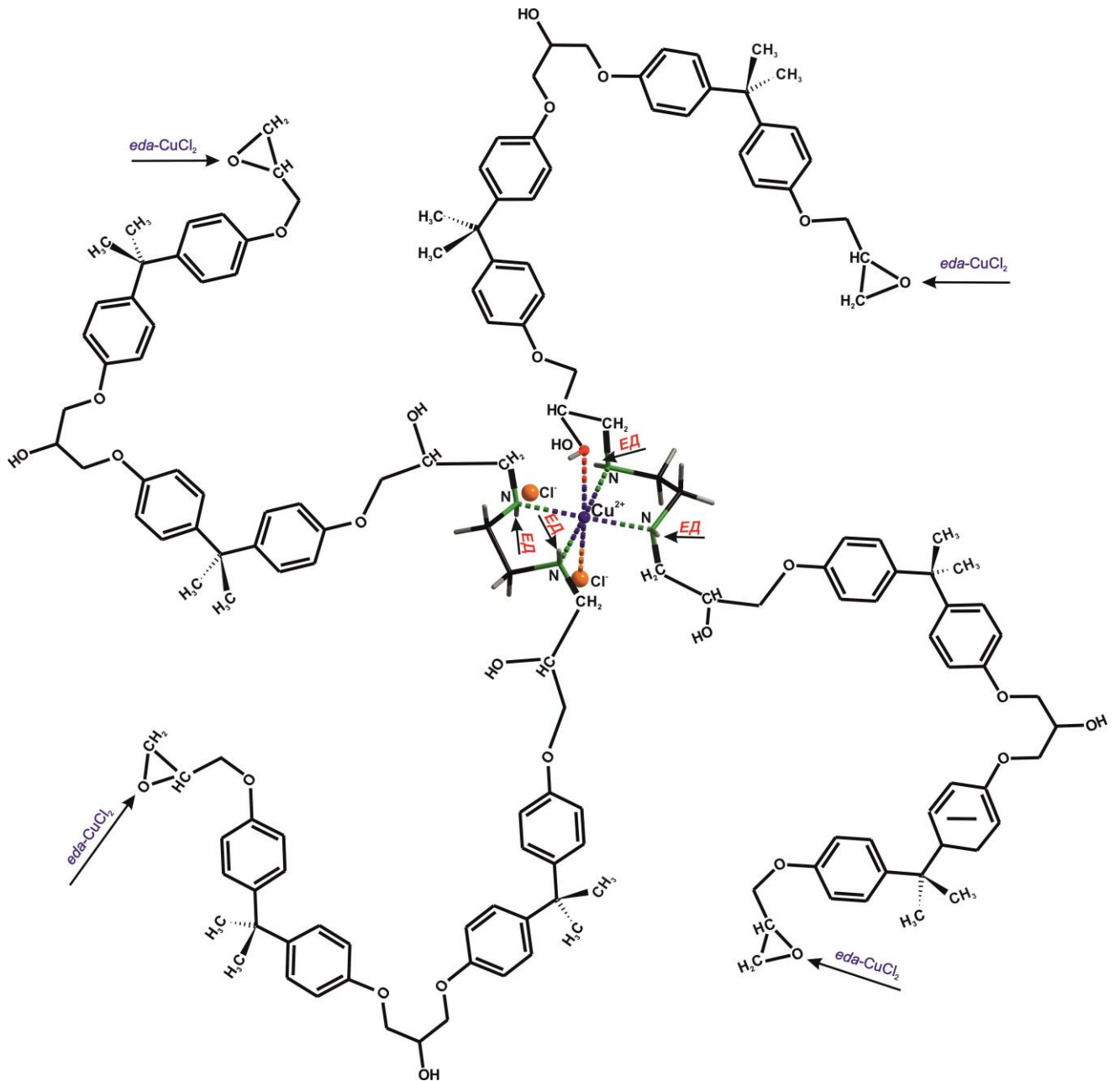


Рисунок 5.14 – Структурування модифікованої епоксіамінної композиції в системі ЕД–*пера*– CuCl_2

З іншого боку, утворення хелатного комплексу супроводжується ефективним зв'язуванням горючого органічного аміну з негорючою неорганічною сіллю. Ця взаємодія значною мірою визначає термічну стабільність отриманого хелатного комплексу, який здатний діяти як антипірен-затвердник епоксидних смол. Випробування на горючість показали, що *eda* у вільному стані займається при 45°C . Однак, будучи зв'язаним в хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$, *eda* взагалі не спроможний зайнятися. Відтак *eda* як горюча речовина після

зв'язування з CuCl_2 і утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ перетворюється на практично негорючу речовину. Цей факт можна пояснити додатковими хімічними зв'язками, які утворюються між *eda* і CuCl_2 .

DFT обчислення енергій хімічних зв'язків у квадратно-біпірамідальному оточенні $\text{Cu}(\text{II})$, проведені для хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$, показали, що сума енергій чотирьох зв'язків $\text{Cu}-\text{N}$, одного зв'язку $\text{Cu}-\text{O}$ та ще одного зв'язку $\text{Cu}-\text{Cl}$ становить $338,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Неважко збагнути, що для розриву цих зв'язків, потрібна значна кількість теплової енергії, що надходить від джерела запалювання. Крім того, для займання *eda* над його поверхнею повинна утворитися газова суміш *eda* і повітря, в якій концентрація насиченої пари *eda* повинна досягти значення нижньої концентраційної межі поширення полум'я. Однак навіть при температурі, яка перевищує 450°C займання комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ не спостерігалось.

Важливим є те, що раніше досліджений хелатний комплекс $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, який теж містить *eda* як затвердник епоксидних смол демонструє властивості антипірену-затвердника схожі з $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$. Очевидно, що основною причиною антипіренового впливу солей купруму(II) на нітрогеновмісні вуглеводні є процеси комплексоутворення, що відбуваються в системах [амін – неорганічна сіль купруму(II)].

5.5. Система ЕД – *пера* – CuO

З системи ЕД – *пера* – CuO з додаванням невеликої кількості води був спочатку виділений кристалічний аддукт *deta*- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ темно-синього кольору – антипірен-затвердник, який згодом був інкорпорований в полімерну матрицю епоксидної смоли з метою отримання $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -вмісної епоксіамінної композиції (рис. 5.15). При цьому, як і в решти розглянутих раніше хелатних амінокупрокомплексів, процес комплексоутворення супроводжується низкою змін, а саме змінами електронних параметрів координованої молекул *deta* порівняно з цією ж молекулою в некоординованому стані.

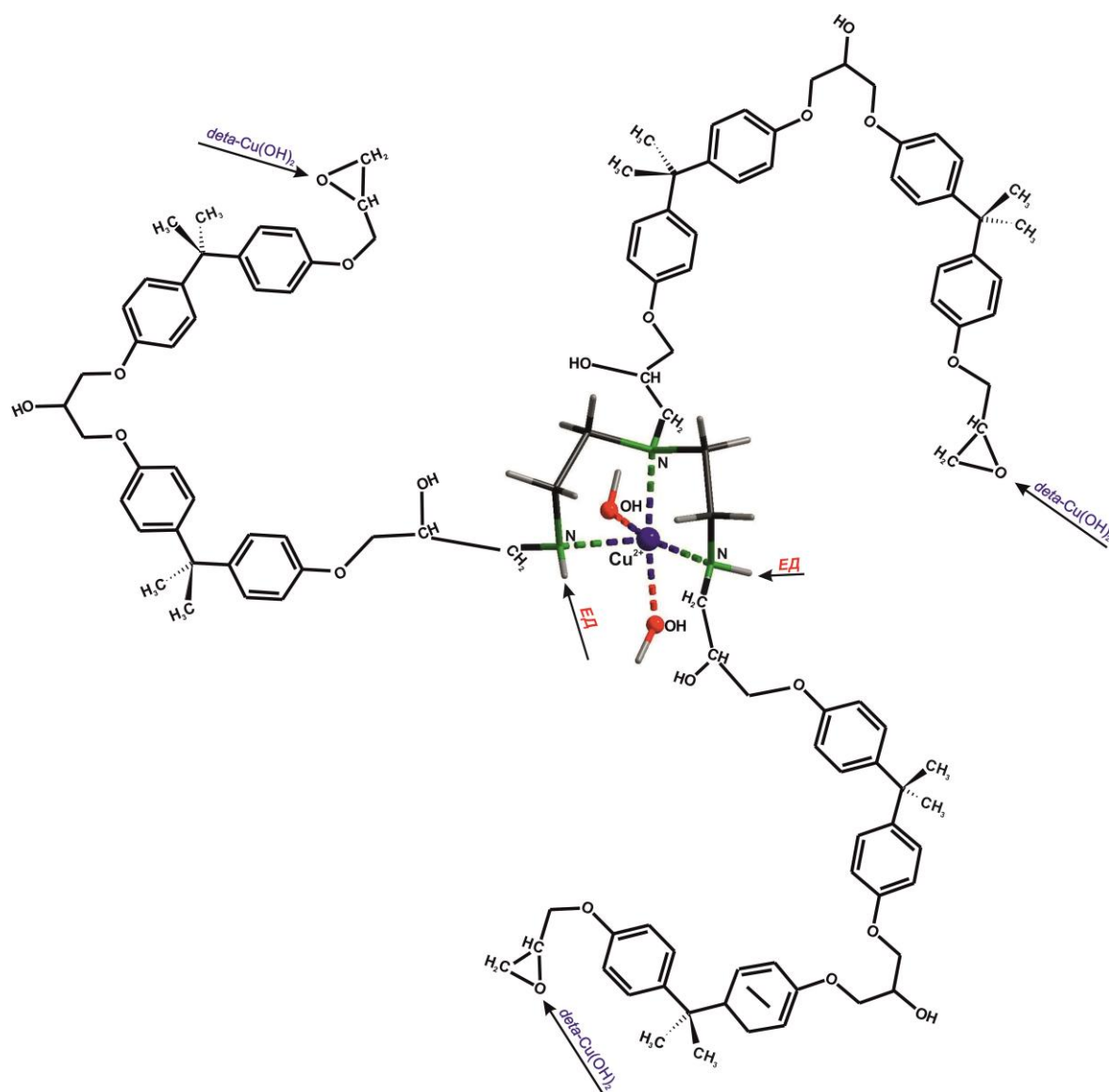


Рисунок 5.15 – Структурування модифікованої епоксіамінної композиції в системі ЕД – *per*a – CuO

За даними квантово-хімічних обчислень (див. рис. Є.4 Додатку Є), електронна густина атомів нітрогену в координаційному ядрі хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{deta})]$ ефективно переміщується на атом $\text{Cu}(\text{II})$ внаслідок ефекту хелатування. Так, зокрема, значення густини заряду (δ) на амінних атомах нітрогену некоординованої молекули *deta* становлять $-0,266 \bar{e}$ (для атома N аміногрупи $-\text{NH}-$) та $-0,381, -0,393 \bar{e}$ (для атомів N аміногруп $-\text{NH}_2$). Втім, після утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{deta})]$, електронна густина на групах $-\text{NH}-$ та $-\text{NH}_2$ молекули *deta* знижується до значень $-0,139 \bar{e}$ та $-0,224, -0,260 \bar{e}$, відповідно. А на хелатованому атомі купруму електронна густина збільшується до $-0,296 \bar{e}$.

Такий перерозподіл електронної густини в координаційному вузлі $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{deta})]$ якнайкраще сприяє затвердненню епоксидної смоли за участі антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{deta})]$ та формуванню металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю.

5.6. Вплив хелатоутворення в системі [ЕД – *пера* – антипірен] на структурування епоксіамінних композицій

Важливим аспектом є вплив металкоординованого затвердника порівняно з некоординованим на процес затверднення епоксидної смоли. Реологічні дослідження системи ЕД – *пера* – CuSO_4 [318] засвідчили, що значення швидкості збільшення в'язкості для виготовлених зразків епоксидних композицій, затверднених *пера* та $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, виявилися дуже близькими між собою. Час застигання модифікованої і немодифікованої епоксіамінної композиції становить відповідно 165 і 171 хв. Такі близькі параметри затверднення композицій ЕД/*пера*- CuSO_4 і ЕД/*пера* вказує, хоч і не прямо, на ідентичність механізмів полімеризації модифікованих та немодифікованих епоксіамінних композицій. Для кращого розуміння цього механізму необхідно залучити результати квантово-хімічного аналізу процесів комплексоутворення, що відбуваються в системах [ЕД – *пера* – антипірен] у разі формування металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю. Виконані обчислення показують, що електронна густина атомів N молекул *пера* в межах координаційного вузла ефективно зміщується до центрального атома Cu завдяки ефекту хелатування.

Як наслідок цього, електронна густина на атомах N координованих купрум(II) аміногруп суттєво знижується, тоді як на центральному атомі Cu^{2+} вона суттєво зростає. Внаслідок такого перерозподілу електронної густини в координаційному вузлі антипірена-затвердника позитивний заряд на атомах N координованих аміногруп (порівняно з некоординованими) також збільшується. Отже, ефект хелатування $\text{Cu}(\text{II})$ –(*пера*) викликає поляризацію зв'язків N–H і, як

наслідок, підвищує електрофільну спроможність атомів Н координованих аміногруп. Це сприяє електрофільному приєднанню атома Н до атома О оксиранового циклу і, водночас, сприяє нуклеофільній атаці атома N на один із двох атомів С епоксидної групи, що має меншу кількість алкільних замісників (схема 5.1).

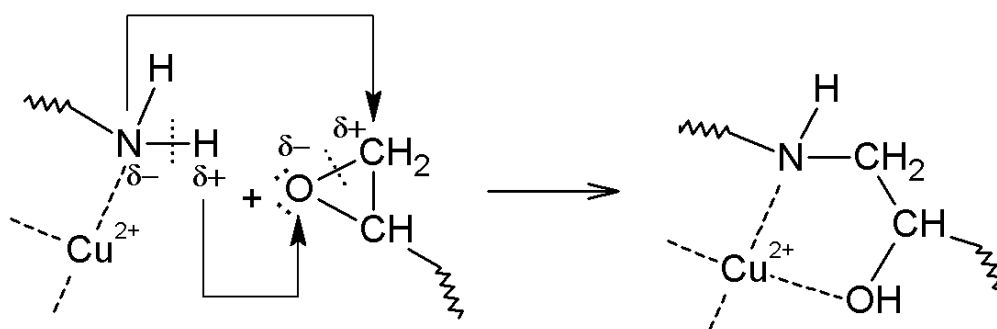


Схема 5.1 – Механізм затверднення металкоординованих епоксіамінних композицій системи [ЕД – *per*a – антипірен]

Наведений механізм затверднення епоксіамінних композицій, модифікованих неорганічними солями купруму(II), добре узгоджується з механізмом розкриття оксиранового кільця в умовах електрофільної атаки на атом оксигену, що призводить до полімеризації епоксидної смоли [319–321]. Таким чином, аналіз розподілу зарядів на атомах хелатних амінокупрокомплексів чітко показує, що *per*a, координований на атомі Cu(II), стає більш ефективним затвердником епоксидних смол, ніж у вільному стані.

5.7. Математичне моделювання параметрів пожежонебезпечності металкоординованих епоксіамінних композицій

Ґрунтуючись на результатах вивчення кристалічної структури хелатних амінокупрокомплексів – продуктів взаємодії затвердника епоксидних смол (*per*a) з антипіреном – (неорганічними солями купруму(II)) та квантово-хімічних обчисленнях термохімічних параметрів (енергія хімічних зв'язків, ентальпія

утворення, теплота згоряння) процесів комплексоутворення що відбуваються в системах [епоксидна смола – амінний затвердник – антипірен], здійснено математичне моделювання процесів горіння металкоординованих епоксіамінних композицій [322, 323].

Вивчення взаємодії солей *d*-металів, а саме неорганічних солей купруму(II) з амінами, викликає неабиякий науковий інтерес, оскільки виникнення координаційних зв'язків $\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$ поряд зі здатністю молекул аміну хелатувати атоми металу слід розглядати як один з можливих механізмів антипіренової дії сполук купруму(II) на горіння органічних амінів, які використовують як затвердники епоксидних смол. Тому неорганічні солі купруму(II) мають надзвичайно велику перспективу застосування як антипіренових добавок до епоксидних смол, оскільки вони здатні ефективно інгібувати процеси горіння як органічних амінів, так і епоксіамінних композицій.

Для адекватного розуміння процесів, що супроводжують зниження горючості епоксіамінних композицій під впливом неорганічних солей купруму(II), за допомогою квантово-хімічних та термохімічних обчислень здійснена спроба моделювання взаємодії *perera* (затвердника епоксидних смол) з неорганічними солями купруму(II) (антипіренова добавка до епоксіамінних композицій) з подальшим інкорпоруванням отриманих хелатних амінокупрокомплексів (антипіренів-затвердників) у полімерну матрицю епоксидної смоли ЕД-20. Зібрана інформація була використана для проведення глибокого аналізу змін енергетичного стану реагентів і сполук системи [ЕД – *perera* – сіль купруму(II)] під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій та їхнього горіння.

5.7.1. Деталі обчислень

Математичне моделювання електронної структури молекулярних, кристалічних та нанокластерних систем здійснювали за допомогою квантово-хімічних обчислень. Для цього спочатку будували структурні кластери (одиничні

фрагменти досліджених кристалічних структур і окремі молекули) та переводили їх у формат, зручний для використання в програмі HyperChem (див. розділ 2). Далі, для побудованих кластерів проводили квантово-хімічні обчислення енергетичних, геометричних і електронних параметрів. Електронну структуру кластерних фрагментів обчислювали напівемпіричними методами розв'язку хвильового рівняння Шредінгера (5.1):

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \sum_{i=1}^m \nabla_i^2 + U \right) \psi_i = E \psi_i, \quad (5.1)$$

де ∇_i^2 – оператор Лапласа, який дорівнює $\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2}$; E – повна енергія системи; ψ_i – хвильова функція i -го електрона; U – потенціальна енергія системи, до складу якої входить n -на кількість атомних остовів (A_{ij}) і m -на кількість валентних електронів (e_{ij}), що знаходяться один стосовно одного на певній відстані r :

$$U = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{A_i A_j}} + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e^2}{r_{A_i e_j}}, \quad (5.2)$$

Для розв'язку рівняння (5.1) застосовували напівемпіричний метод ZINDO/1, який дає змогу з високим ступенем вірогідності розв'язувати хвильове рівняння для багатоатомних систем, якими є кластери з розташованими певним чином атомами, щоправда з відповідними наближеннями та спрощеннями. Зокрема, в методі ZINDO/1 обчислення здійснюються тільки для валентних електронів, нехтуються інтеграли певних взаємодій, використовуються стандартні (не оптимізовані) базисні функції електронних орбіталей та деякі параметри, взяті з експерименту. Власне експериментальні параметри усувають необхідність обчислень низки величин і коректують помилкові результати наближень. Напівемпіричний метод ZINDO/1, який є адаптований для проведення обчислень

молекулярних систем, що містять атоми перехідних елементів, дав змогу обчислити ряд енергетичних параметрів (розподіл за енергіями молекулярних орбіталей та енергію хімічних зв'язків) у досліджуваних нанокластерах. Власне отримання енергетичних параметрів є необхідною умовою для проведення термохімічних обчислень різних хімічних перетворень.

В основу термохімічних обчислень покладено закон збереження матерії, згідно якого будь-які хімічні перетворення, в тому числі й досліджувані нами реакції горіння, супроводжуються розривом хімічних зв'язків між атомами в одних молекулах і утворенням нових хімічних зв'язків між атомами в інших молекулах. При цьому кількість атомів під час перебігу хімічних реакції не змінюється, відбувається лише їхнє перегрупування, яке супроводжується певними енергетичними змінами (виділенням або поглинанням енергії). Збереження елементного складу під час перебігу хімічного процесу можна виразити рівнянням (5.3):

$$\sum_{i=1}^{i_0} \nu_i A_i = \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j A'_j, \quad (5.3)$$

де A_i, A'_j – хімічні символи i -ї вихідної речовини та j -го продукту реакції; ν_i, ν'_j – стехіометричні коефіцієнти рівняння реакції.

Серед найважливіших величин, якими характеризують термодинамічні властивості реакційної системи, є ентальпія (H). Якщо в ізобарних умовах прореагує ν_i моль речовин A_i і утвориться ν'_j моль продуктів реакції A'_j , то кількість тепла (Q), що виділиться під час перебігу реакції (наприклад, горіння) дорівнюватиме:

$$Q = -\int dH = -\Delta H, \quad (5.4)$$

де ΔH – різниця між ентальпіями системи в початковому та кінцевому станах.

Оскільки кількість тепла згідно з рівнянням (5.4) є повним термодинамічним диференціалом, то тепловий ефект реакції не залежатиме від шляху, за яким відбувається процес. Тобто, якщо хімічний процес здійснюється у кілька стадій, то тепловий ефект такої реакції дорівнюватиме сумі теплових ефектів реакцій кожної із стадій процесу (закон Гесса). Цей принцип був використаний для моделювання теплових ефектів реакції горіння металкоординованих епоксіамінних композицій. Під час проведення обчислень було враховано те, що у вихідній суміші спочатку відбувається розкладання кожного компонента суміші на складові елементи, а потім ці елементи зв'язуючись, утворюють продукти реакції.

Звідси виводиться стандартна ентальпія утворення будь якої i -ї чи j -ї речовини ($\Delta H_{\text{утв.}(i)}^{\circ}$ чи $\Delta H_{\text{утв.}(j)}^{\circ}$), яка відповідає тепловому ефекту реакції утворення одного моля i -ї (j -ї) речовини, виходячи з простих речовин в стандартних умовах ($P_{\text{станд.}} = 1 \text{ атм}$, $T_{\text{станд.}} = 298 \text{ К}$). Звідси обчислювали тепловий ефект реакції ($\Delta H_{\text{реакції}}^{\circ}$), який відбувається за стандартних умов:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^{\circ} = \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j \Delta H_{\text{утв.}(j)}^{\circ} - \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i \Delta H_{\text{утв.}(i)}^{\circ}, \quad (5.5)$$

Саму стандартну ентальпію утворення речовини обчислювали виходячи зі значень енергій хімічних зв'язків, отриманих квантово-хімічно, для чого теж використовували закон Гесса:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ} = \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i E_{A_i} - \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j E_{A'_j}, \quad (5.6)$$

де E_{A_i} , $E_{A'_j}$ – енергії хімічних зв'язків в молекулах i -ї вихідної речовини та j -го продукту реакції.

Параметри пожежної небезпеки досліджуваних речовин оцінювали за їх тепловмістом (стандартними ентальпіями утворення речовини у газоподібному стані) і теплотою згорання, які, в свою чергу, обчислювали за відомим законом Гесса, виходячи зі значень енергій хімічних зв'язків відповідних речовин.

5.7.2. Антипіреновий вплив солей перехідних металів на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій

З метою обґрунтування найімовірнішого механізму впливу солей перехідних металів на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій, що в перспективі створить передумови для керованого синтезу принципового нового класу полімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою та притаманним ефектом самозгасання в умовах горіння, здійснювали математичне моделювання горючих властивостей епоксіамінних композицій. Для цього проводили квантово-хімічні обчислення енергій хімічних зв'язків та термохімічні обчислення реакцій горіння молекул *eda* та *deta* (складових *пера*) у вільному та зв'язаному у амінокомплекси станах. Всі обчислення здійснювали враховуючи припущення, що кластерні фрагменти хелатних аміноупрокомплексів, молекули *eda* і *deta* перебувають в газоподібному стані.

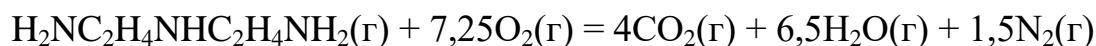
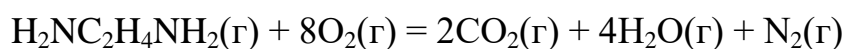
Отримані результати обчислень зіставляли з результати експериментального визначення температур займання (t_3) і самозаймання (t_{c3}), а також з результатами дериватографічних досліджень як кристалічних аміноупрокомплексів, так і амінних затвердників епоксидних смол. Обчислені значення енергій хімічних зв'язків в кластерних фрагментах хелатних аміноупрокомплексів, молекулах *eda* й *deta* та молекулах деяких речовин, які утворюються як продукти термоокисної деструкції затвердників та антипіренів-затвердників приведені в табл. 5.1. Зважаючи на дані табл. 5.1, стандартну ентальпію утворення ($\Delta H_{утв.}^\circ$) антипіренів-затвердників, затвердників та речовин, що утворюються в продуктах реакцій горіння обчислювали за рівнянням (5.6). Результати обчислень $\Delta H_{утв.}^\circ$ речовин зведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.1 – Значення енергій хімічних зв'язків, обчислених квантово-хімічно

Кластерні фрагменти	$\sum E_{зв.},$ кДж/моль	Хімічні зв'язки	$E_{зв.},$ кДж/моль
$H_2NC_2H_4NH_2(\Gamma)$ (<i>eda</i>)	4118	O=O (в O_2)	494
$H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH_2(\Gamma)$ (<i>deta</i>)	7109	$N\equiv N$ (в N_2)	942
$[Cu(deta)]SO_4(\Gamma)$	8716	H–H (в H_2)	432
$[Cu(deta)CO_3](\Gamma)$	8946	F–F (в F_2)	158
$[Cu(eda)(deta)]SiF_6(\Gamma)$	12491	Cl–Cl (в Cl_2)	242
$[Cu(eda)_2]Cl_2(\Gamma)$	8816	H–Cl (в HCl)	429
$[Cu(deta)_2]Cl_2(\Gamma)$	14800	H–F (в HF)	566
$[Cu(deta)(OH)_2](\Gamma)$	8381	H–O (в H_2O)	460
		Si–F (в SiF_4)	596
Атомізація речовин	$E_{ат.},$ кДж/моль	Хімічні зв'язки	$E_{зв.},$ кДж/моль
$Cu(тв) \rightarrow Cu(\Gamma)$	338	C=O (в CO_2)	801
$C(\text{граф}) \rightarrow C(\Gamma)$	715	S=O (в SO_2)	532
$S(\text{ромб}) \rightarrow S(\Gamma)$	273	Si=O (в SiO_2)	636
$Si(тв) \rightarrow Si(\Gamma)$	452	Cu=O (в CuO)	512

Перш, ніж перейти до аналізу антипіренових властивостей неорганічних солей купруму(II) виконаємо термохімічні обчислення процесів повного згоряння складових амінного затвердника епоксидних смол *pera*, газоподібних *eda* і *deta*, у незв'язаному в комплекс станах.

Найбільш вірогідний перебіг цих процесів відбувається за такими рівняннями реакцій:



Таблиця 5.2 – Обчислені значення стандартних ентальпій утворення досліджуваних речовин

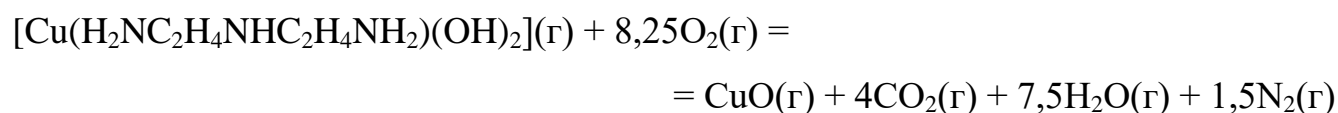
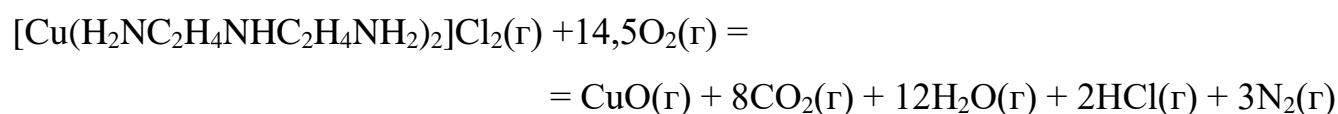
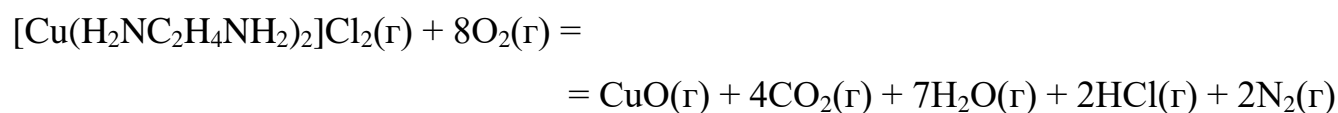
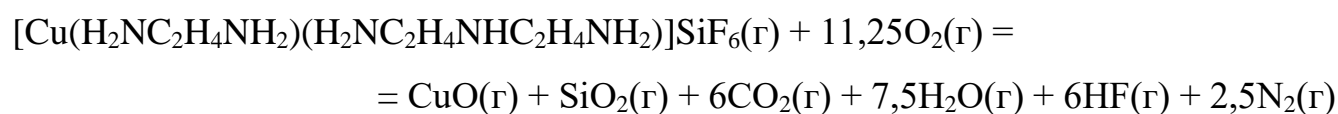
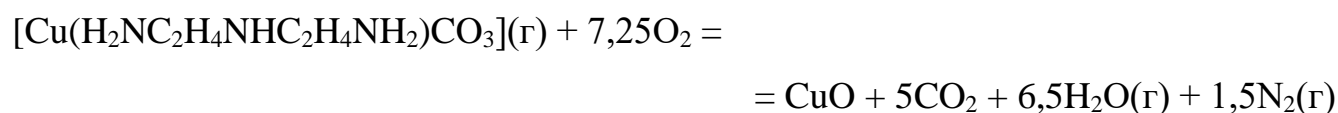
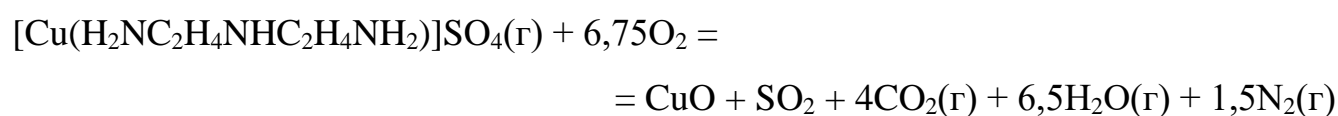
Кластерні фрагменти	$\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ}$, кДж/моль	Речовини	$\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ}$, кДж/моль
$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2(\text{г})$ (<i>eda</i>)	+17	$\text{HCl}(\text{г})$	-92
$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2(\text{г})$ (<i>deta</i>)	+19	$\text{HF}(\text{г})$	-271
$[\text{Cu}(\text{deta})]\text{SO}_4(\text{г})$	-37	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-242
$[\text{Cu}(\text{deta})\text{CO}_3](\text{г})$	-33	$\text{SiF}_4(\text{г})$	-1615
$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6(\text{г})$	-56	$\text{CO}_2(\text{г})$	-393
$[\text{Cu}(\text{eda})_2]\text{Cl}_2(\text{г})$	-36	$\text{SO}_2(\text{г})$	-297
$[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2(\text{г})$	-58	$\text{SiO}_2(\text{г})$	-326
$[\text{Cu}(\text{deta})(\text{OH})_2](\text{г})$	-36	$\text{CuO}(\text{г})$	+320

Обчислені за рівнянням (5.5) значення стандартної ентальпії згорання ($\Delta H_{\text{зг.}}^{\circ}$) *eda* і *deta*, а також значення їх теплоти згорання ($Q_{\text{зг.}}$) приведені в табл. 5.3. Варто звернути увагу на те, що обчислені для *eda* і *deta* значення $\Delta H_{\text{зг.}}^{\circ}$ практично не відрізняються від експериментально визначених значень $\Delta H_{\text{зг.}}^{\circ}$, які становлять -1868 кДж/моль і -3367 кДж/моль для *eda* і *deta*, відповідно. Це свідчить про адекватність процесів, які описуються запропонованою математичною моделлю реальним процесам, що супроводжують горіння амінних затвердників епоксидних смол у незв'язаному стані. Значення теплоти згорання *eda* і *deta* перевищують 2000 кДж/кг, тобто вони класифікуються як горючі речовини (ДСТУ 8829:2019).

Як зазначено в розділі 3, взаємодія амінних затвердників епоксидних смол з антипіренами – неорганічними солями купруму(II) призводить до утворення хелатних амінокупрокомплексів, яким в процесі формування металкоординованих епоксиамінних композицій відводиться роль антипіренів-затвердників. В таких хелатних амінокупрокомплексах, хімічний склад яких наведений в табл. 3.1,

горючий амінний затвердник міцно утримується негорючою неорганічною сіллю купруму(II) координаційними зв'язками Cu(II)–N. Це, беззаперечно, позначається на горючості координованих амінних затвердників.

Для з'ясування причини зниження горючості епоксіамінних композицій при додаванні неорганічних солей купруму(II), була змодельована термохімічна поведінка зв'язаних в комплекс етилендіаміну і діетилентріаміну в умовах горіння. Найбільш вірогідний перебіг термоокисного перетворення антипіренів-затвердників відбувається за такими рівняннями реакцій:



Значення стандартної ентальпії згорання та теплоти згорання, обчислених для досліджуваних антипіренів-затвердників епоксидних смол (хелатних амінокомплексів) приведені в табл. 5.3. Як засвідчують дані табл. 5.3, значення

теплоти згоряння для всіх без винятку досліджених антипіренів-затвердників виявилися в 2–3 рази меншими від значень теплот згоряння, отриманих для етилендіаміну та діетилентриаміну у вільному, некоординованому стані, і знаходяться в межах від 11753 кДж/кг до 17167 кДж/кг. Очевидно, що енергетичний стан затвердників епоксидних смол (*eda* і *deta*) після зв'язування з антипіреном (неорганічними солями купруму(II)) змінюється, що суттєво відображається на зниженні їх горючості у координованому стані.

Таблиця 5.3 – Обчислені значення стандартних ентальпій згоряння та теплоти згоряння досліджуваних речовин

Речовина	$\Delta H_{зг.}^{\circ}$, кДж/моль	$Q_{зг.}$, кДж/кг
$H_2NC_2H_4NH_2(\Gamma)$ (<i>eda</i>)	–1733	28885
$H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH_2(\Gamma)$ (<i>deta</i>)	–3121	30302
$[Cu(deta)]SO_4(\Gamma)$	–3085	11753
$[Cu(deta)CO_3](\Gamma)$	–3185	14030
$[Cu(eda)(deta)]SiF_6(\Gamma)$	–5749	15600
$[Cu(eda)_2]Cl_2(\Gamma)$	–3094	12133
$[Cu(deta)_2]Cl_2(\Gamma)$	–5854	17167
$[Cu(deta)(OH)_2](\Gamma)$	–3031	15080

На підтвердження змін енергетичного стану координованих *eda* і *deta* свідчать значення стандартної ентальпії утворення, обчислені для амінокупрокомплексів в газоподібному стані (див. табл. 5.2). На відміну від *eda*(г) і *deta*(г), значення $\Delta H_{утв.}^{\circ}$ для яких є позитивним, тепловміст при утворенні газоподібних хелатних комплексів суттєво зменшується (значення $\Delta H_{утв.}^{\circ}$ для амінокупрокомплексів в газоподібному стані є від'ємними величинами). Безпосередньою причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, які виникають між аміним затвердником епоксидних смол і антипіреном в момент утворення хелатних амінокупрокомплексів.

Такі зміни в енергетичному стані амінних затвердників епоксидних смол в момент утворення хелатних амінокупрокомплексів і вплив цього ефекту на зниження горючості координованих молекул *eda* і *deta* добре узгоджується з результатами експерименту. Проведені нами раніше експерименти щодо вимірювання температур займання та самозаймання зайвий раз підтверджують, що хімічна взаємодія органічного аміну з неорганічною сіллю купруму(II) є безпосередньою причиною зниження горючості координованих амінних затвердників епоксидних смол. Так, якщо температура займання для *eda* і *deta* у вільному незв'язаному стані становить 45°C і 97°C, а температура самозаймання – 410°C і 358°C відповідно, то у хелатних амінокупрокомплексах ці затвердники епоксидних смол не займаються навіть при температурі 450°C та не самозаймаються при температурі 600°C. Іншими словами, легкозаймисті *eda* і *deta* (затвердники епоксидних смол) після зв'язування з неорганічною сіллю купруму(II) (антипіреном) в комплекс перетворюється в практично негорючу речовину.

Не менш важливо порівняти термічну поведінку (термічну стійкість та особливості перебігу термоокисної деструкції) вихідних компонентів (*eda* і *deta* як складових *пера*) та отриманих за їхньою участю хелатних амінокупрокомплексів (розділ 3.2). На відміну від *пера*, повна втрата маси якого спостерігається в діапазоні температур від 20 до 170°C, деструкція хелатних амінокупрокомплексів відбувається при значно вищих температурах ([Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O при 20–780°C, [{CuCO₃(*deta*)(H₂O)}₂]·6H₂O при 20–544°C та [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ при 20–544°C). Отже, молекули аміну завдяки появі зв'язків Cu(II)–N міцно утримуються в комплексі, тому їх миттєве випаровування і подальше займання суттєво ускладнюється.

Очевидно, що процес комплексоутворення, який відбувається між амінним затвердником епоксидних смол і антипіреном, є основною причиною антипіренового впливу солей перехідних металів на горіння нітрогенвмісних вуглеводнів.

5.7.3. Термохімія горіння епоксіамінних композицій модифікованих солями перехідних металів

Запропонована математична модель термічної поведінки зв'язаних у комплекс амінних затвердників епоксидних смол (див. розділ 5.7.2) дає змогу детально обговорити ймовірний механізм впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій.

Для моделювання термохімічної поведінки металкоординованих епоксіамінних композицій в умовах горіння потрібно згенерувати кластерні фрагменти відповідних епоксиполімерних композицій. Хімічний склад та графічні формули кластерних фрагментів досліджуваних металкоординованих епоксіамінних композицій представлені на рис. 5.16–5.21, а обчислені для них енергії хімічних зв'язків представлені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Обчислені значення енергій хімічних зв'язків кластерних фрагментів досліджуваних металкоординованих епоксіамінних композицій

Структурний фрагмент композиції	$\sum E_{зв.}$, кДж/моль
$C_{39}O_7H_{44}/(C_4N_3H_{13})(C_2N_2H_8)(\Gamma)$	50407
$C_{39}O_7H_{44}/\{[Cu(C_4N_3H_{13})]SO_4\}_2(\Gamma)$	56612
$C_{39}O_7H_{44}/\{[Cu(C_4N_3H_{13})CO_3]\}_2(\Gamma)$	57072
$C_{39}O_7H_{44}/\{[Cu(C_4N_3H_{13})(C_2N_2H_8)]SiF_6\}_2(\Gamma)$	64162
$C_{39}O_7H_{44}/([Cu(C_4N_3H_{13})_2]Cl_2)([Cu(C_2N_2H_8)_2Cl]Cl)(\Gamma)$	62796
$C_{39}O_7H_{44}/\{[Cu(C_4N_3H_{13})(OH)_2]\}_2(\Gamma)$	55942

З метою отримання значення енергій хімічних зв'язків ($\sum E_{зв.}$), стандартних ентальпій утворення ($\Delta H_{утв.}^o$), стандартних ентальпій згоряння ($\Delta H_{зг.}^o$) та теплоти згоряння ($Q_{зг.}$) для згенерованих кластерних фрагментів

відповідних металкоординованих епоксіамінних композицій, а також для вихідної немодифікованої епоксіамінної композиції (для порівняння) було використано такий самий алгоритм обчислень, як і в розділі 5.7.2.

Як видно з графічної формули кластера $C_{39}O_7H_{44}/(C_4N_3H_{13})(C_2N_2H_8)$, наведеної на рис. 5.16, немодифікована епоксіамінна композиція не містить додаткових хімічних зв'язків, які виникають під час зв'язування антипірена з затвердником епоксидних смол. В цьому випадку значення сумарної енергії всіх хімічних зв'язків в немодифікованій епоксіамінній композиції є відправною точкою, що дасть змогу адекватно оцінити енергетичний вплив антипірена на зниження пожежної небезпеки отриманих полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій.

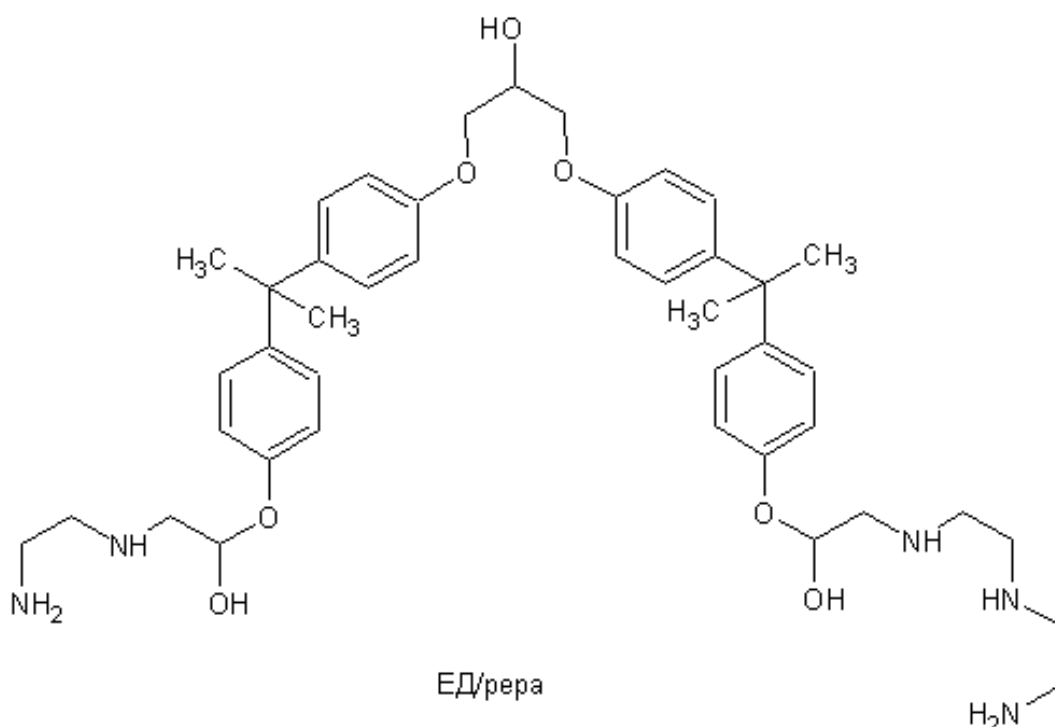


Рисунок 5.16 – Графічна формула кластера $C_{39}O_7H_{44}/(C_4N_3H_{13})(C_2N_2H_8)$

Найбільш вірогідний перебіг реакції горіння немодифікованої епоксіамінної композиції відбуватиметься за таким рівнянням реакції:



Модифікування епоксіамінної композиції купрум(II) сульфатом, окрім двох зв'язків Cu(II)–O, призводить до появи ще шістьох додаткових координаційних зв'язків Cu(II)–N (рис. 5.17). Це, безперечно, впливатиме на горючі властивості цієї епоксіамінної композиції. Так, перебіг реакції горіння епоксіамінної композиції модифікованої CuSO₄ очевидно відбуватиметься за наступним рівнянням реакції:

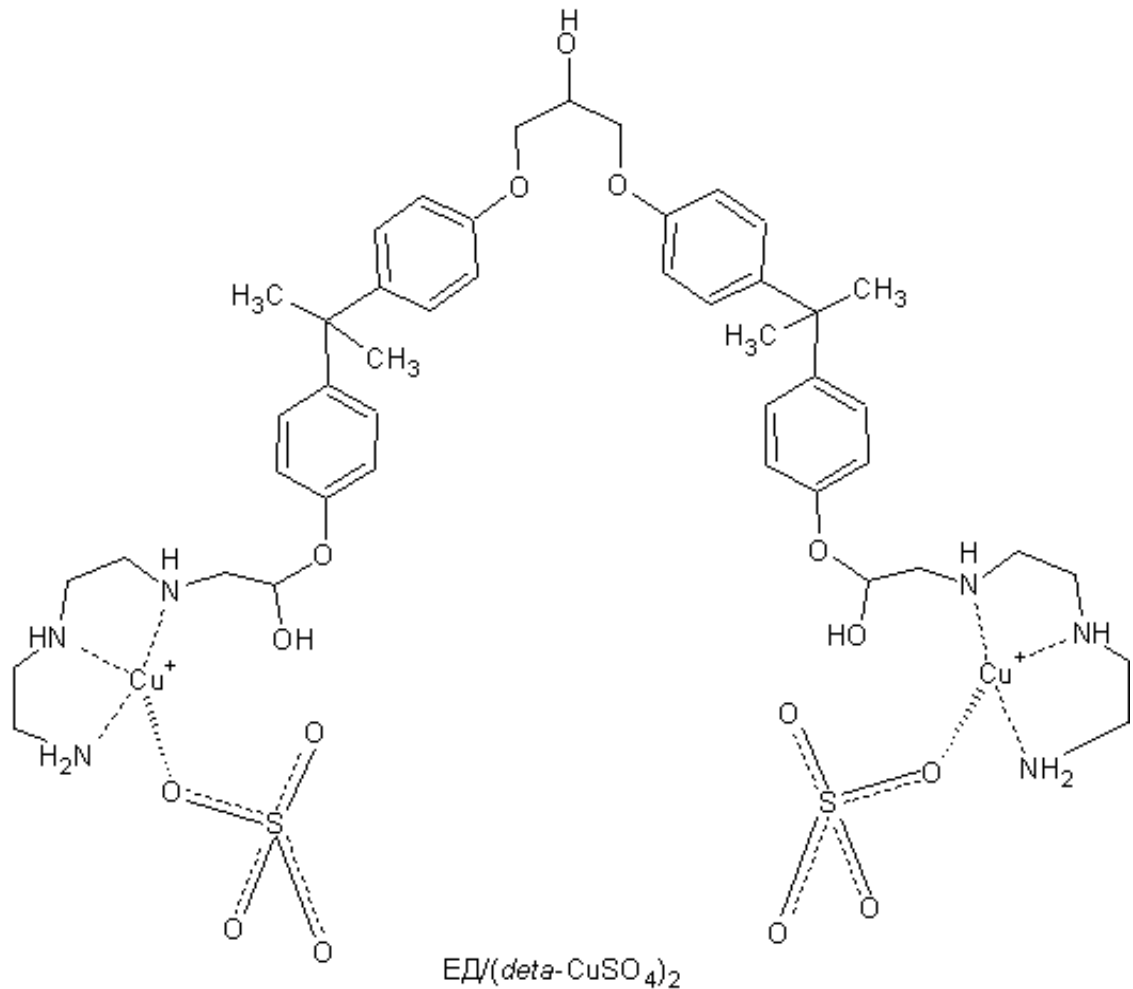
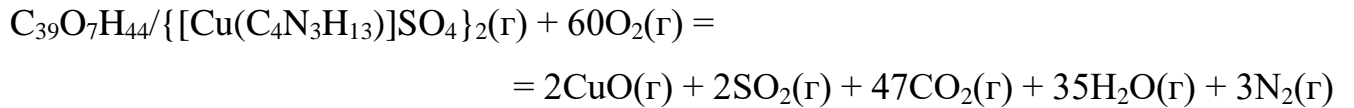


Рисунок 5.17 – Графічна формула кластера C₃₉O₇H₄₄/[[Cu(C₄N₃H₁₃)]SO₄]₂

Звертає на себе увагу і та обставина, що, окрім вуглекислого газу, водяної пари та азоту, додатковими продуктами згоряння композиції ED/(*deta*-CuSO₄)₂ є

газоподібний сульфур(IV) оксид – флегматизатор горіння та порошкоподібний купрум(II) оксид з яскраво вираженою інгібувальною дією на полум'я.

Аналогічна картина спостерігається у випадку модифікування епоксіамінної композиції купрум(II) карбонатом (рис. 5.18). Структуризація цієї композиції теж супроводжується утворенням додаткових восьми координаційних зв'язків (два зв'язки Cu(II)–O та шість Cu(II)–N). Тому, найбільш вірогідний перебіг реакції горіння епоксіамінної композиції модифікованої CuCO_3 відбуватиметься за наступним рівнянням:

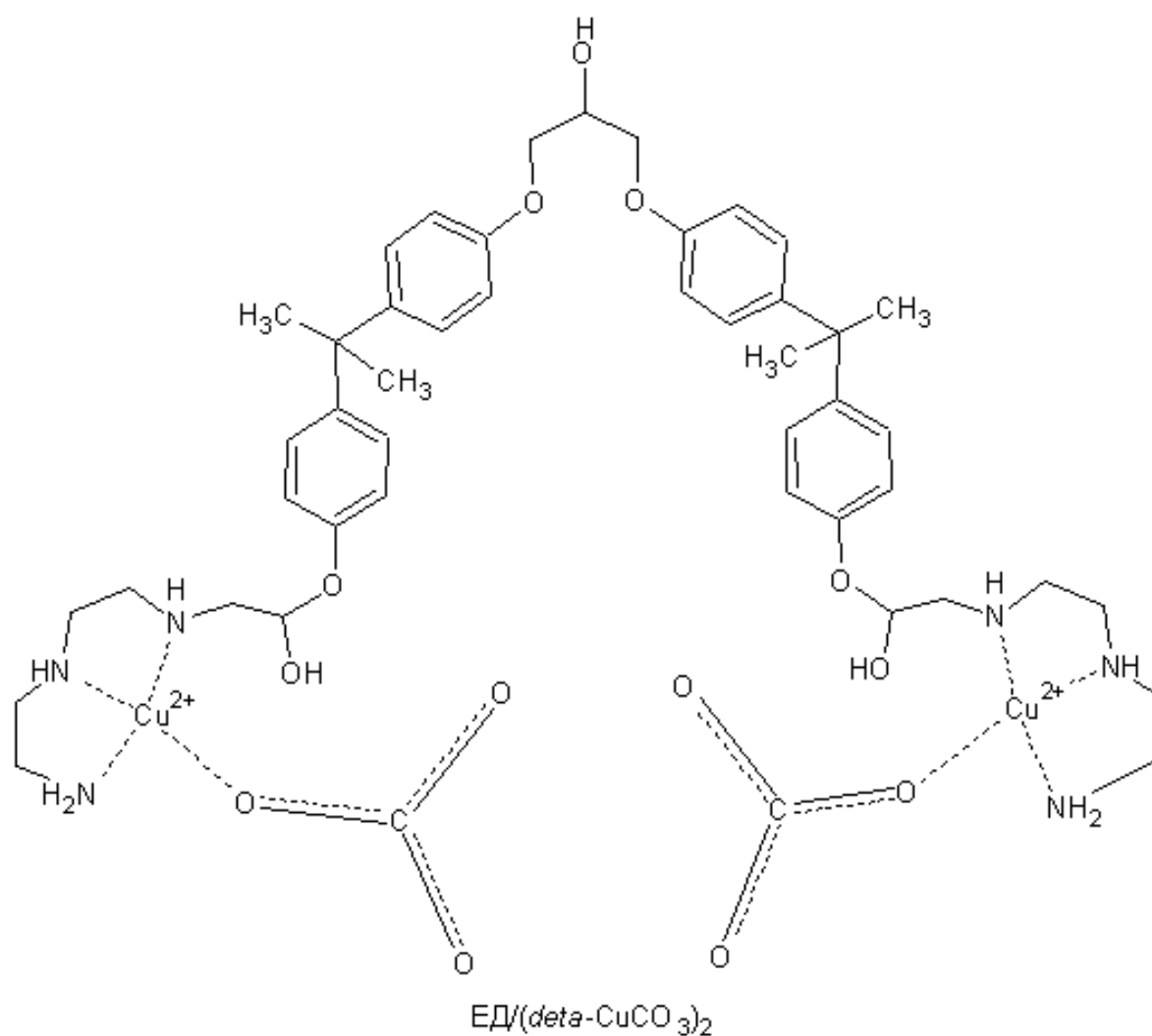
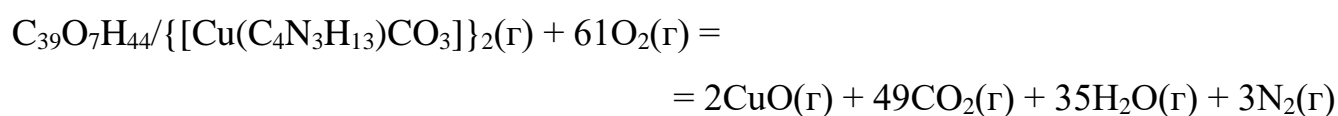


Рисунок 5.18 – Графічна формула кластера $\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})\text{CO}_3]\}_2$

Як і у випадку композиції ЕД/*(deta-CuSO₄)*₂, продуктами згоряння композиції ЕД/*(deta-CuCO₃)*₂ буде CuO та додаткові порції CO₂.

В процесі структурування епоксіамінної композиції, модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом (рис. 5.19) додатково утворюється аж десять координаційних зв'язків Cu(II)–N, що безперечно позначається на реакції горіння цієї композиції. Найбільш вірогідний перебіг реакції горіння композиції ЕД/*(perp-CuSiF₆)*₂ йтиме за наступним рівнянням:

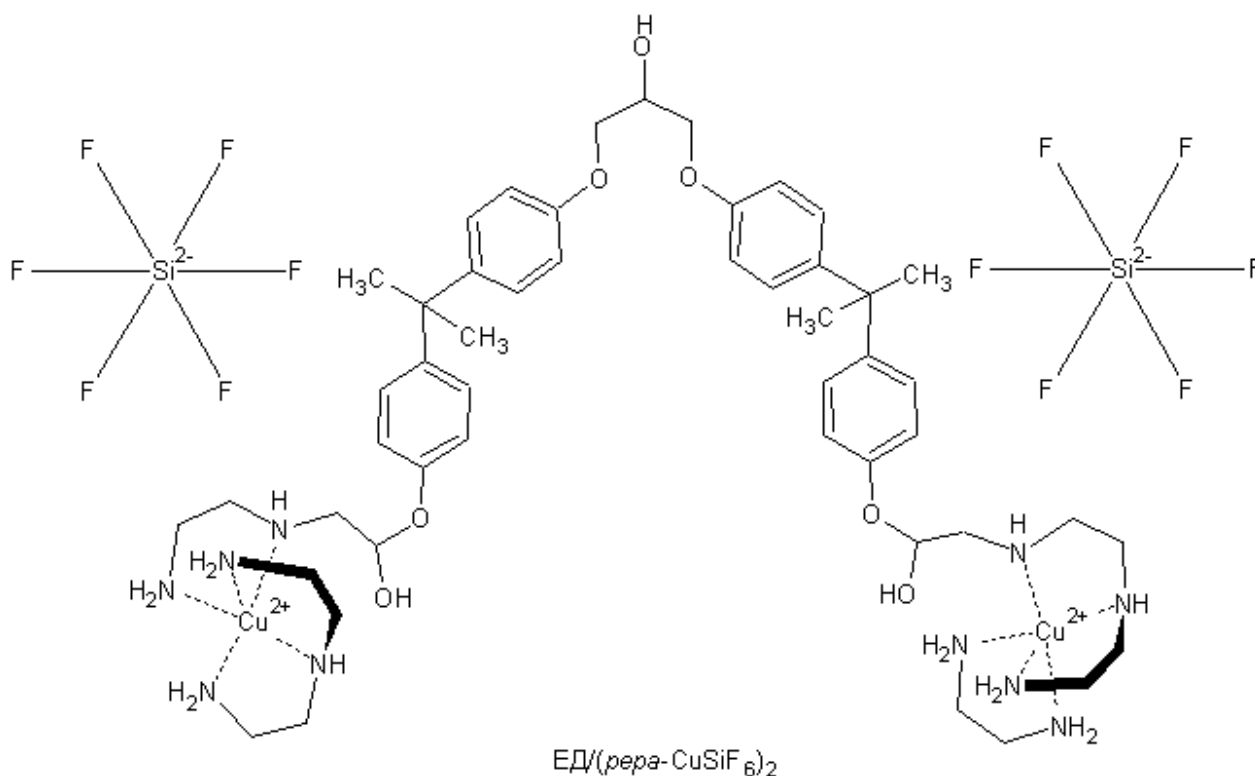
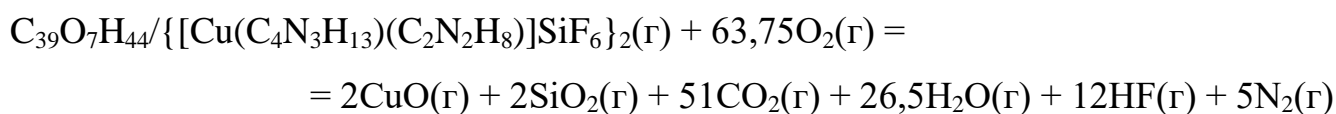


Рисунок 5.19 – Графічна формула $\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44} / \{ [\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]\text{SiF}_6 \}_2$

Серед додаткових продуктів згоряння композиції ЕД/*(perp-CuSiF₆)*₂ будуть також виділятися порошкоподібний кремнезем та газоподібний гідроген флуорид, які разом з CuO спроможні ефективно пригнічувати процес горіння композиції.

Якщо ж модифікувати епоксіамінну композицію купрум(II) хлоридом, то в результаті структурування в композиції ЕД/*(perp-CuCl₂)*₂ з'являться аж

дванадцять додаткових зв'язків (по одному Cu(II)–Cl та Cu(II)–O і десять координаційних зв'язків Cu(II)–N) (рис. 5.20). В цьому випадку, найбільш вірогідний перебіг реакції горіння епоксіамінної композиції модифікованої CuCl₂ відбуватиметься за наступним рівнянням:

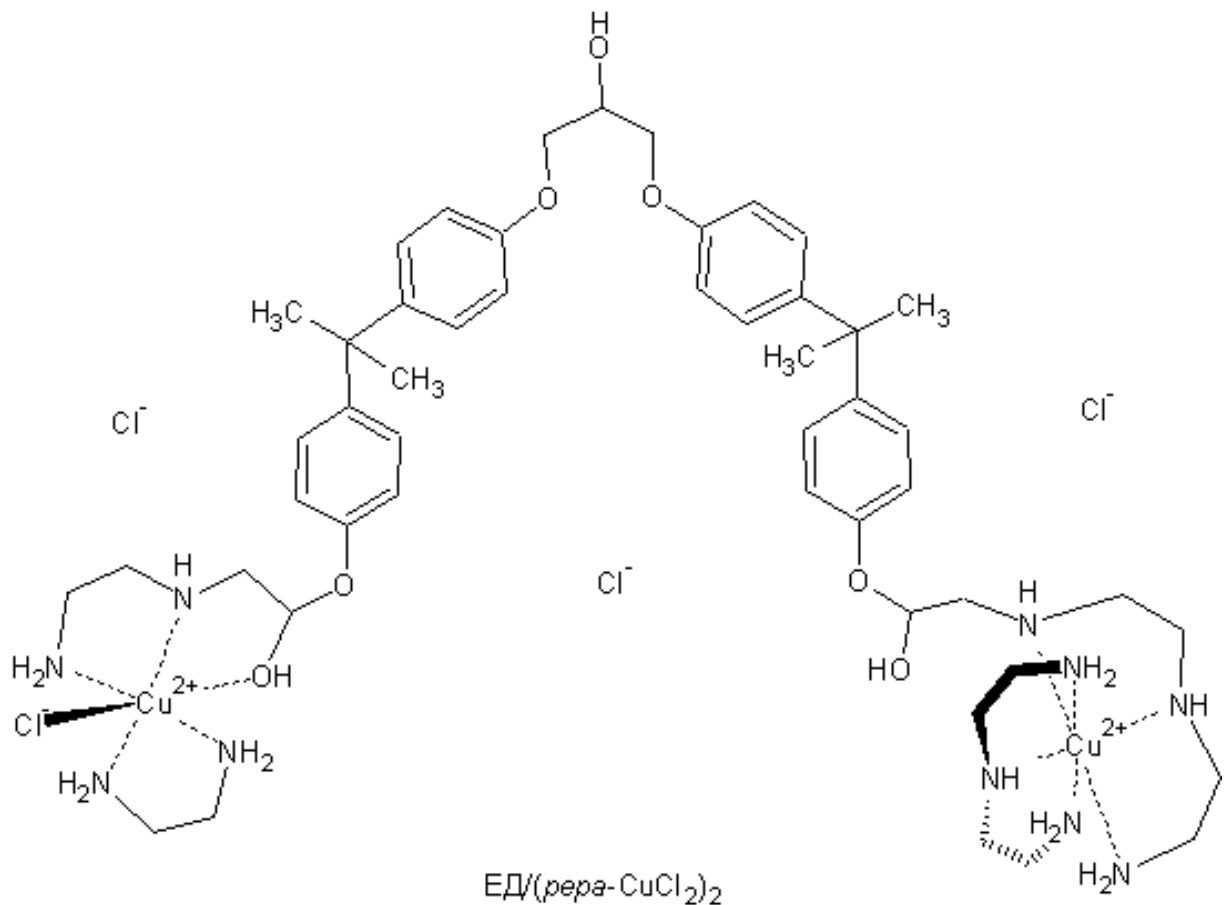
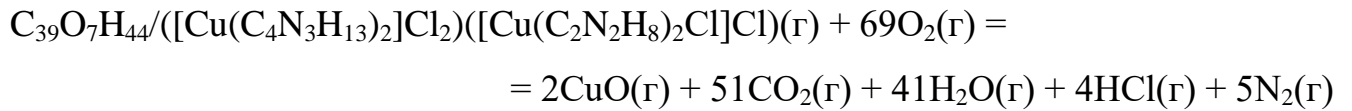


Рисунок 5.20 – Графічна формула $\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}/([\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2]\text{Cl}_2)([\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2\text{Cl}]\text{Cl})$

Серед додаткових продуктів згоряння композиції ED/(*para*-CuCl₂)₂ будуть порошкоподібний купрум(II) оксид та газоподібні водень хлорид і карбон(IV) оксид.

В композиції ED/(*para*-Cu(OH)₂)₂ додатково формується дванадцять координаційних зв'язків, шість з яких – це зв'язки Cu(II)–N, а ще шість – Cu(II)–O

(рис. 5.21). Ймовірний перебіг реакції горіння композиції ЕД/(*para*-Cu(OH)₂)₂ можна представити наступним рівнянням:

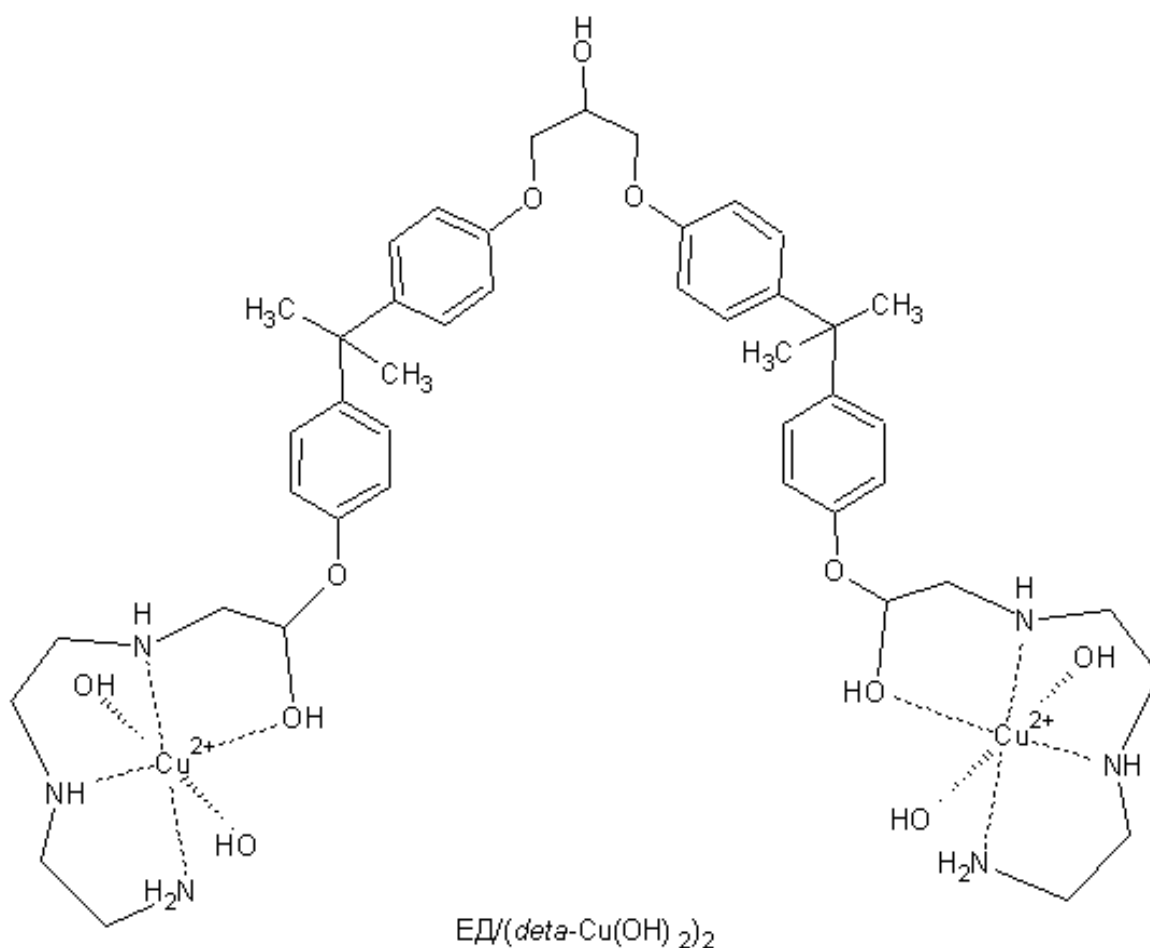
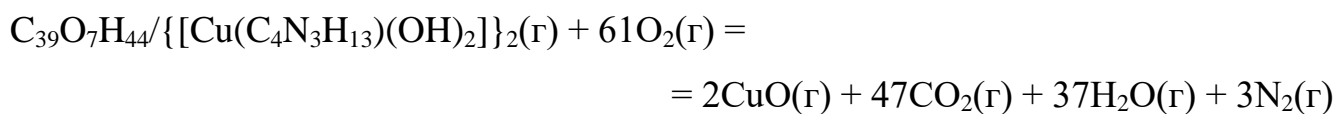


Рисунок 5.21 – Графічна формула $\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44} / \{ [\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{OH})_2] \}_2$

Результати термохімічних обчислень реакції горіння металкоординованих епоксіамінних композицій приведені в табл. 5.5. Математичне моделювання процесів горіння епоксіамінних композицій, модифікованих неорганічними солями купруму(II) виявило ряд цікавих особливостей їх термохімічної поведінки.

Як видно з табл. 5.5, значення $\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ}$ для металкоординованих епоксіамінних композицій у порівнянні з немодифікованим епоксіамінним полімером суттєво знижуються. Це, передусім, зумовлено процесами комплексоутворення, що

відбуваються в системі [ЕД – *пера* – сіль купруму(II)], внаслідок яких відбувається виділення енергії за рахунок виникнення додаткових координаційних зв'язків Cu(II)–N.

Таблиця 5.5 – Результати термодімічних обчислень горіння металкоординованих епоксіамінних композицій

Епоксіамінна композиція	$\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{зг.}}^{\circ}$, кДж/моль	$Q_{\text{зг.}}$, кДж/кг
ЕД/ <i>пера</i> (г)	–10,8	–25441	32327
ЕД/(<i>deta</i> -CuSO ₄) ₂ (г)	–134	–26761	23270
ЕД/(<i>deta</i> -CuCO ₃) ₂ (г)	–204	–26883	24938
ЕД/(<i>пера</i> -CuSiF ₆) ₂ (г)	–156	–29564	21706
ЕД/(<i>пера</i> -CuCl ₂) ₂ (г)	–156	–29537	24211
ЕД/(<i>пера</i> -Cu(OH) ₂) ₂ (г)	–134	–26785	26106

Унаочненням цього може бути наступний приклад: обчислена енергія хелатування атомів Cu(II) тридентатною молекулою *deta* становить 338,5 кДж. Цей факт не може не позначатися на горючих властивостях досліджуваних полімерних композицій. Так, значення теплоти згорання, обчислене для немодифікованої епоксіамінної композиції ЕД/*пера*(г) є найвищим серед усіх розглянутих композицій і значно перевищує 2000 кДж/кг, що дає підстави класифікувати полімер на основі немодифікованої епоксіамінної композиції як горючий матеріал. Натомість, значення теплоти згорання, обчисленої для металкоординованих епоксіамінних композицій, суттєво нижчі порівняно з немодифікованою композицією. Це є додатковим аргументом в аспекті зниження їх горючості.

Аналізуючи результати термодімічних обчислень, можна зробити ще один важливий висновок щодо ефективності антипіренової дії відповідних солей купруму(II) на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій. Серед розглянутих солей купруму(II) найбільшу антипіренову

ефективність проявляє CuSiF_6 , оскільки полімерна композиція ЕД/репа-CuSiF_6 в умовах горіння має найменше значення теплоти згорання.

Запропонована математична модель, суть якої зводиться до впливу процесів комплексоутворення, що відбуваються між амінім затвердником епоксидних смол і антипіреном в момент утворення металкоординованих епоксіамінних композицій, на зниження горючості отриманих епоксиполімерних композицій добре узгоджується з результатами проведених експериментальних досліджень. Так, порівняльний аналіз результатів дериватографічних досліджень процесів термоокисної деструкції металкоординованих епоксіамінних композицій та вихідної немодифікованої композиції (див. розділ 3) показав, що на кривих ДТА максимуми екзотермічних ефектів, які відповідають за термоокисну деструкцію органічної складової епоксіамінних композицій, модифікованих солями купруму(II), порівняно з немодифікованою композицією, зміщені в область вищих температур. Це свідчить про підвищену термічну стійкість модифікованих епоксіамінних композицій.

Крім того, для модифікованих композицій згорання піролітичного залишку органічної складової зразків відбувається в більш вузькому інтервалі температур, ніж для немодифікованої композиції. Так, якщо для ЕД/репа згорання піролітичного залишку завершується при 900°C , то для модифікованих композицій цей етап піролізу завершується при значно нижчих температурах (від 580 до 690°C). Очевидна причина цього полягає в міцних хімічних зв'язках, що виникають між неорганічною сіллю купруму(II) і органічною складовою епоксіамінної композиції. Ще одним надзвичайно важливим фактом є те, що найбільше значення для температурного максимуму екзотермічного ефекту, відповідального за термоокисну деструкцію органічної складової композиції, а також найнижча температура завершення згорання піролітичного залишку спостерігається для CuSiF_6 -вмісної епоксіамінної композиції, що чудово корелює з результатами термохімічних обчислень горіння композицій.

Результати експериментального визначення групи горючості для епоксіамінних композицій, модифікованих неорганічними солями купруму(II),

показали, що горючість епоксіамінних композицій суттєво знижується після додавання антипіренів. За такими показниками як максимальний приріст температури, втрата маси та тривалість досягнення максимальної температури горіння газоподібних продуктів (див. розділ 4) епоксіамінна композиція ЕД/*рера*-CuSiF₆(66) належить до класу важкогорючих матеріалів.

Значення температур займання та самозаймання, експериментально визначені для немодифікованої епоксіамінної композиції, становлять 320°C та 545°C відповідно. Але після додавання до ЕД/*рера* антипірену (неорганічної солі купруму(II)) значення температур займання та самозаймання у випадку, наприклад, композиції ЕД/*рера*-CuSiF₆ підвищуються до 359°C і 588°C відповідно. Це добре узгоджується з обчисленими значеннями теплоти згоряння металкоординованих епоксіамінних композицій (див. табл. 5.5).

5.8. Висновки

Завдяки проведеному квантово-хімічному моделюванню процесів, які протікають під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій в системах [ЕД – затвердник – антипірен] встановлено, що перебіг процесу структурування завжди супроводжується утворенням хелатних амінокупрокомплексів, в координаційному вузлі яких відбувається суттєвий перерозподіл електронної густини між атомом Cu(II) неорганічної солі (антипірен) і атомами N аміногруп *рера* (затвердник епоксидних смол). Внаслідок цього відбувається формування комплексних сполук, які в процесі структурування епоксіамінних композицій виконують функцію антипіренів-затвердників. Доведено, що інкорпорування цих антипіренів-затвердників в епоксиполімерну матрицю сприяє не лише затвердненню епоксіамінних композицій, а й суттєвому зниженню горючості полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій.

Як засвідчують дані експериментальних досліджень, горіння епоксіамінних композицій після додавання до них неорганічних солей купруму(II) суттєво

пригнічується. Для кращого розуміння причин антипіренового впливу неорганічних солей купруму(II) на горючість епоксіамінних полімерів було здійснене математичне моделювання термохімічних перетворень, що відбуваються з металкоординованими епоксіамінними композиціями в умовах горіння. Шляхом проведених термохімічних обчислень була встановлена причина антипіренового ефекту солей купруму(II), суть якого зводиться до утворення додаткових хімічних зв'язків, що виникають між амінім затвердником епоксидних смол і антипіреном. Тобто хімічна взаємодія $Cu(II)$ -*пера* зумовлює появу хелатних амінокупрокомплексів, яким на стадії епоксіамінної полімеризації відводиться роль антипіренів-затвердників. Власне координаційні зв'язки $Cu(II) \leftarrow N$ і є відповідальними за зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій. Ось чому неорганічні солі купруму(II) слід вважати дуже ефективними антипіреновими добавками, які спроможні суттєво знижувати горючість полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій.

Доцільно зазначити, що проведення всебічного дослідження процесів комплексоутворення, які відбуваються в системах [епоксидна смола – аміний затвердник – антипірен], дає змогу в перспективі вести цілеспрямований пошук нового покоління самозгасаючих полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій.

РОЗДІЛ 6. ТЕХНОЛОГІЯ ПРОТИПОЖЕЖНОГО ЗАХИСТУ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДЕРЕВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

На підставі аналізу результатів досліджень стосовно впливу солей та оксидів перехідних металів на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій можна зробити висновок про високу перспективність використання сполук *d*-металів як ефективних антипіренів реакційноздатного типу. Однак ефект від застосування таких антипіренів є різним і залежить, насамперед, від хімічної будови самого антипірену та його вмісту в полімерній композиції.

Порівняльна оцінка основних показників пожежної небезпеки металкоординованих епоксіамінних композицій свідчить про те, що серед широкого спектру досліджених антипіренів найефективнішим виявився купрум(II) гексафлуорсилікат. Причому, найоптимальніший вміст купрум(II) гексафлуорсилікату в епоксіамінній композиції становить 22–66 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого.

До беззаперечних переваг цього антипірену, окрім істотного зниження горючості, температур займання та самозаймання, димоутворювальної здатності матеріалів на основі епоксіамінних композицій, підвищення стійкості до дії полум'я належить доступність, нетоксичність, невисока вартість, відсутність озоноруйнівної дії. Такий антипірен є хімічно активним і здатний вбудовуватися в полімерну матрицю в процесі структурування епоксіамінної композиції, тому, найвірогідніше, не чинитиме негативного впливу на експлуатаційні властивості отриманих матеріалів [324, 325].

Завдяки суттєвому зниженню показників пожежної небезпеки, матеріали на основі отриманих композицій можна застосовувати на об'єктах, де висуваються жорсткі вимоги щодо пожежної безпеки. Зокрема, металкоординовані епоксіамінні композиції з успіхом можуть бути використані для отримання клеїв, лакофарбових покриттів, зв'язуючих для скло- чи вуглепластиків, заливних компаундів, пресматеріалів, наливних підлог, тощо [326, 327].

Постійний прогрес техніки та промисловості розширює сфери застосування епоксиполімерних матеріалів. Це, насамперед, зумовлено унікальним поєднанням властивостей, притаманних цим полімерам. Одним із доволі перспективних напрямків використання епоксидних композицій є матеріали на основі деревини. З метою комплексного захисту деревини від займання найчастіше застосовують речовини, які потребують значних затрат тепла на нагрівання та термічний розклад в умовах виникнення горіння; які спроможні термічно розкладатися з виділенням великої кількості негорючих газів, що в подальшому розбавлятимуть горючу суміш; в результаті термоокисної деструкції яких виділяються речовини, які можуть виступати інгібіторами реакції горіння; при термодеструкції яких на поверхні деревини утворюється пористий карбонізований шар; які спроможні запобігати виникненню гетерогенного горіння деревини завдяки ізолюванню поверхні від доступу кисню тощо.

Тому було спрогнозовано, що проблема зниження пожежної небезпеки матеріалів на основі деревини може бути вирішена шляхом нанесення вогнезахисного покриття на поверхню компактної деревини чи завдяки зниженню горючості смол, які використовують як клей для консолідації частинок деревини в деревинностружкових плитах [328–330].

6.1. Вогнезахист деревини

З метою виявлення ефективності застосування розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій для вогнезахисної обробки деревини згідно з ГОСТ 16363-98, випробовували зразки сосни без покриття, покриті епоксидною композицією без антипірену ЕД/рера та металкоординованою епоксіамінною композицією з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 66 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого ЕД/рера-CuSiF₆(66) [331, 332] (рис. 6.1). При нанесенні покриття було враховано той факт, що ефективність практичного використання вогнезахисного засобу значною мірою залежить від його витрати. Цей параметр впливатиме не лише на рівень вогнезахисту, але і на

ціну обробки та час виконання робіт. На поверхню деревини покриття наносили двома шарами з інтервалом між нанесеннями 24 год. (див. розділ 2.12), що зумовлено необхідністю повного затверднення кожного шару покриття. При цьому було визначено витрату композицій для отримання покриття, яка в середньому становила 100–150 г/м².

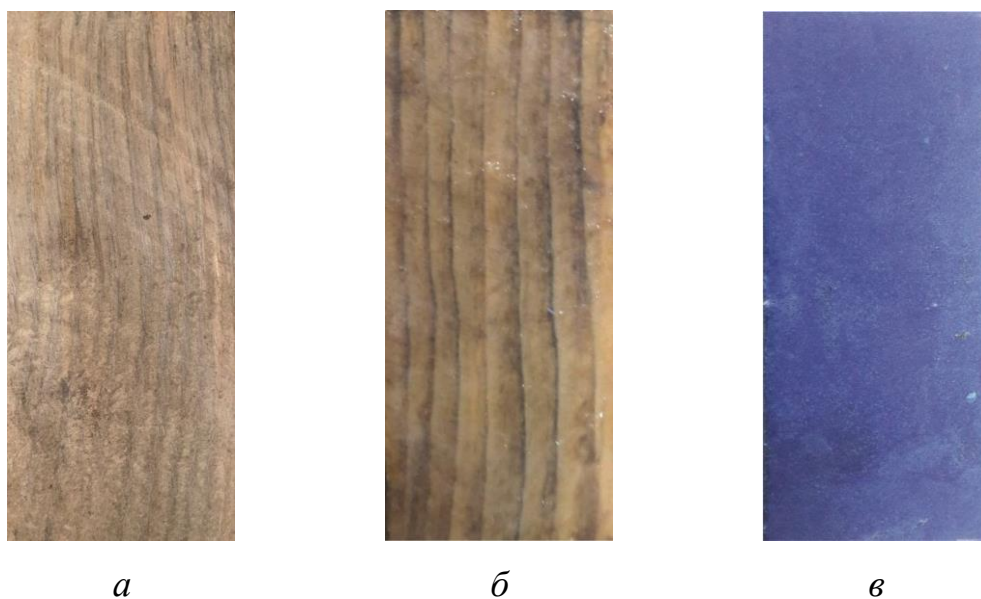


Рисунок 6.1 – Зразки деревини: *а* – без покриття; *б* – з покриттям на основі композиції ЕД/рера; *в* – з покриттям на основі композиції ЕД/рера-CuSiF₆

Внаслідок проведених випробувань отриманих зразків в керамічній трубці (табл. 6.1) було виявлено, що втрата маси зразків деревини без покриття є найвищою і становить 87,7%. Нанесення на поверхню деревини покриття на основі немодифікованої епоксіамінної композиції сприяє незначному (на 4,2%) зниженню втрати маси зразка внаслідок горіння. Таке вогнезахисне покриття не забезпечує вогнезахисту деревини (рис. 6.2), оскільки втрата маси зразків деревини з нанесеним покриттям на основі композиції, що не містить антипірену, значно перевищує 25%.

Натомість втрата маси зразка деревини з покриттям на основі модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції становить 7,2%, що на 80,5% менше порівно зі зразком деревини без

вогнезахисного покриття та на 76,3% менше від зразка деревини з покриттям на основі немодифікованої епоксіамінної композиції. Покриття на основі композиції ЕД/рера-CuSiF₆(66) належить до I групи вогнезахисної ефективності, що передбачає перспективність його використання з метою отримання важкогорючих матеріалів на основі деревини [333].

Таблиця 6.1 – Результати експериментальних випробувань вогнезахисної ефективності епоксіамінних композицій, нанесених на поверхню деревини

Зразки	Показник властивостей покриття	
	Втрата маси після випробувань Р, %	Група вогнезахисної ефективності
Деревина без покриття	87,7	–
Деревина з покриттям на основі епоксіамінної композиції без антипірену	83,5	покриття не забезпечує вогнезахисту
Деревина з покриттям на основі епоксіамінної композиції з антипіреном	7,2	I

Ефективний захист деревини покриттями на основі розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій від дії високотемпературного джерела запалювання, про що свідчать результати проведених досліджень, обумовлений, передусім, вищою термоокисною стійкістю покриття такого типу. Причиною цього є зміна структури модифікованих композицій, завдяки вбудовуванню антипірена-затвердника в полімерну матрицю, та формуванню міцних міжатомних зв'язків Cu–N. Розкладання такого покриття в атмосфері повітря під дією температури супроводжується виділенням інертних газоподібних продуктів (SiF₄), які спроможні розбавляти горючу суміш, знижуючи концентрацію горючої речовини та окисника. А виділений на поверхні деревини

важкогорючий карбонізований шар проявляє теплоізолюючі властивості, запобігаючи доступу кисню, розкладанню поверхневих ділянок деревини та виділенню горючих продуктів розкладу.

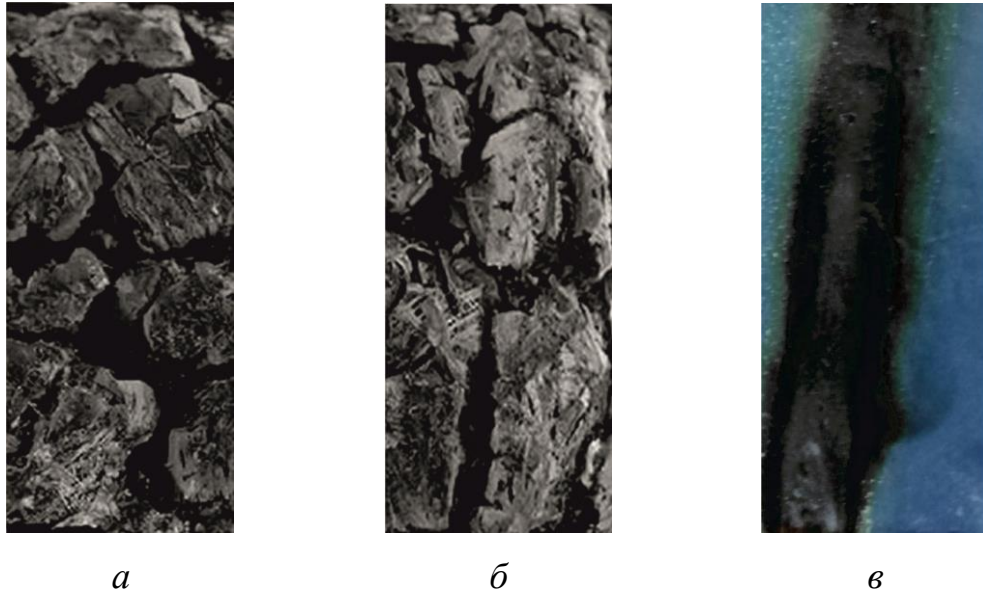


Рисунок 6.2 – Зразки деревини після випробувань в керамічній трубці: *a* – без покриття; *б* – з покриттям на основі композиції ЕД/рера; *в* – з покриттям на основі композиції ЕД/рера-CuSiF₆

6.2. Деревинностружкові композиційні матеріали

Для виявлення переваг та доцільності застосування запропонованої композиції як клею при виготовленні деревинностружкових плит проведена порівняльна оцінка результатів дериватографічних досліджень, визначення групи горючості та швидкості поширення полум'я по поверхні деревинностружкових зразків з використанням немодифікованої епоксіамінної композиції ЕД/рера та розробленої металкоординованої епоксіамінної композиції, яка містить як антипірен 66 мас.ч. купрум(II) гексафлуорсилікату на 100 мас.ч. зв'язуючого.

З метою отримання деревинностружкових композицій вивчали можливість поєднання компонентів в одній системі та можливість затверднення композицій в присутності купрум(II) гексафлуорсилікату. Для цього деревну стружку

попередньо висушували за температури 100°C. Надалі апробували різні варіанти послідовності змішування компонентів композиції, температурного та часового режиму затверднення композиції. Це дало змогу обрати два найоптимальніші способи отримання композиції.

Згідно першого способу в епоксидну смолу вводили у відповідному співвідношенні деревну стружку, а потім додавали заздалегідь приготований антипірен-затвердник, перемішували впродовж 5–10 хв. до отримання однорідної маси. За другим способом епоксидну смолу та *рера*, взятих у відповідних співвідношеннях, перемішували впродовж 5–10 хв. Потім додавали відповідну кількість купрум(II) гексафлуорсилікату та деревної стружки, продовжували перемішувати до утворення однорідної композиції. Після введення солі забарвлення композиції змінювалося від світло жовтого до темно синього. Це свідчить про зв'язування купрум(II) гексафлуорсилікату з *рера* в процесі затверднення композиції.

Для проведення порівняльної оцінки готували вихідну композицію без антипірену шляхом змішування відповідної кількості епоксидної смоли, деревної стружки та затвердника [334]. Зразки деревностружкових матеріалів отримували шляхом гарячого пресування заздалегідь підготовлених композицій (табл. 6.2, рис. 6.3).

Таблиця 6.2 – Компонентний склад композицій для отримання деревностружкових плит

Компоненти композиції	Вміст компонентів в композиції, мас.ч.	
	вихідна композиція	модифікована композиція
ЕД-20	100	100
<i>рера</i>	12	12
CuSiF ₆	0	66
соснова стружка	20	20



Рисунок 6.3 – Деревинностружкові зразки з використанням епоксидних клейових композицій: *a* – без антипірену; *б* – з антипіреном

За результатами проведених дериватографічних досліджень було встановлено, що процес термоокисної деструкції деревинностружкового зразка отриманого з використанням епоксіамінної композиції, яка в своєму складі не містить антипірена протікає впродовж п'яти стадій (рис. 6.4, рис. 6.5.).

На першій стадії термолізу, в області температур 20–104°C, спостерігається незначна втрата маси, яка супроводжується неглибоким ендотермічним ефектом на кривій DTA, відповідає виділенню конституційної води (табл. 6.3).

Таблиця 6.3 – Результати термогравіметричного аналізу деревинностружкового зразка з використанням немодифікованої епоксидної клейової композиції

Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси експ., %
1	20–104	1,7
2	104–176	0,3
3	176–308	18,5
4	308–400	16,0
5	400–625	60,6

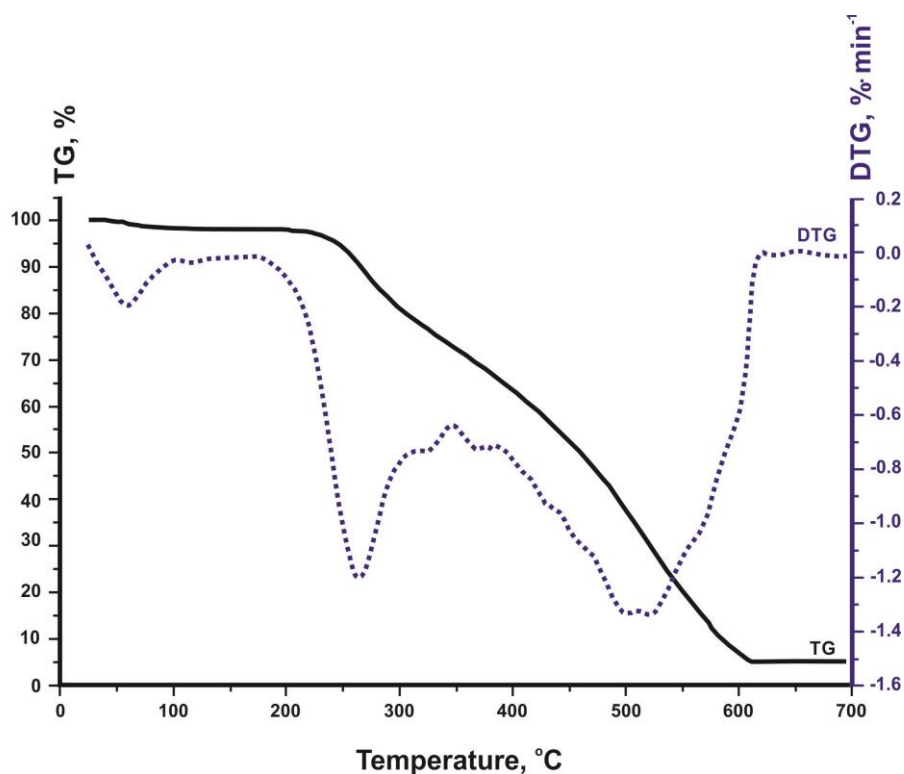


Рисунок 6.4 – TG та DTG криві деревинностружкового зразка з використанням епоксидної клейової композиції без антипірену

Втрата маси зразка ($\Delta m = 0,3\%$), зафіксована на другій стадії термоокисної деструкції, яка протікає в області температур 104–176°C, відповідає випаровуванню залишків вологи.

На третій стадії, в температурному інтервалі 176–308°C, інтенсивна втрата маси, яка супроводжується чітким ендотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 264°C, відповідає ендотермічним процесам піролізу деревини та термоокисним процесам продуктів піролізу.

В області температур 308–400°C (четверта стадія) відбувається полум'яне горіння летких продуктів розкладу деревини. Цьому процесу відповідає поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА, максимум якого проявляється за температури 382°C.

На п'ятій стадії термоокисної деструкції, в температурному інтервалі 400–625°C, відбувається згорання карбонізованого залишку зразка, що супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 499°C.

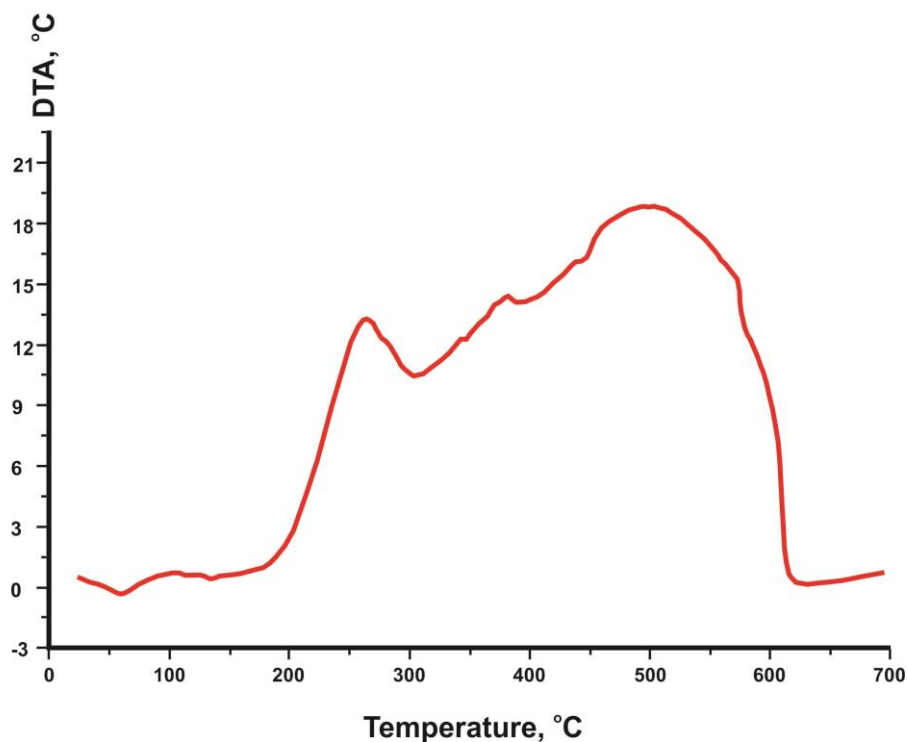


Рисунок 6.5 – Крива ДТА деревинностружкового зразка з використанням епоксидної клейової композиції без антипірену

Термограма деревинностружкового зразка, який містить антипірен (рис. 6.6 та рис. 6.7), є дещо схожою з термограмою зразка без антипірену, що свідчить про подібність протікання процесів на різних стадіях термолізу. В області температур 20–109°C на першій стадії термолізу відбувається виділення конституційної води. Цьому процесу відповідає неглибокий ендотермічний ефект на кривій ДТА.

На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 109–182°C відбувається випаровування залишків вологи та летких продуктів, незв'язаних у тривимірну сітку полімеру. Процес ускладнений частковим розкладом антипірену, який супроводжується виділенням SiF_4 . Другій стадії відповідає поява ендоефекту на кривій на кривій ДТА.

В температурному інтервалі 182–272°C на третій стадії термолізу відбувається піроліз деревини, який ускладнений деструктивними й термоокисними процесами продуктів піролізу деревини та глибокою термоокисною деструкцією антипірена-затвердника. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА.

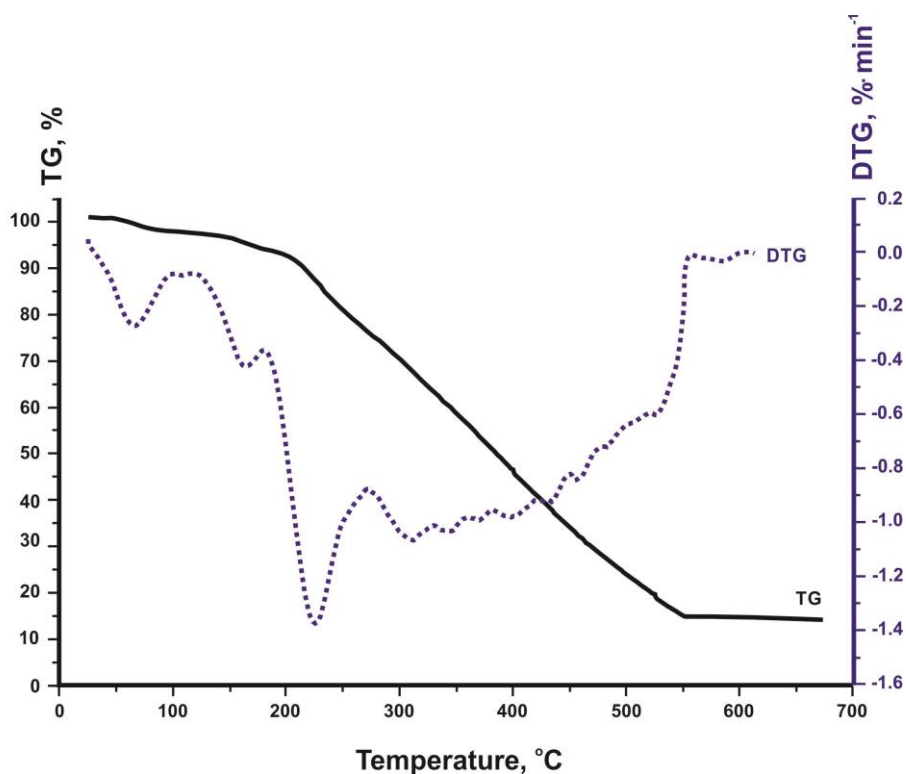


Рисунок 6.6 – TG та DTG криві деревинностружкового зразка з використанням епоксидної клейової композиції з антипіреном

Варто зазначити, що зразок, отриманий на основі модифікованої епоксіамінної композиції порівняно зі зразком без антипірена вирізняється вищою термічною стійкістю (табл. 6.3 та табл. 6.4). Початок деструктивних процесів у зразку з антипіреном зміщений в область вищих температур (182°C) у порівнянні із зразком без антипірена (176°C).

Таблиця 6.4 – Результати термогравіметричного аналізу деревинностружкового зразка з використанням модифікованої епоксидної клейової композиції

Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси експ., %
1	20–109	2,9
2	109–182	3,7
3	182–272	17,6
4	272–392	27,8
5	392–571	33,4

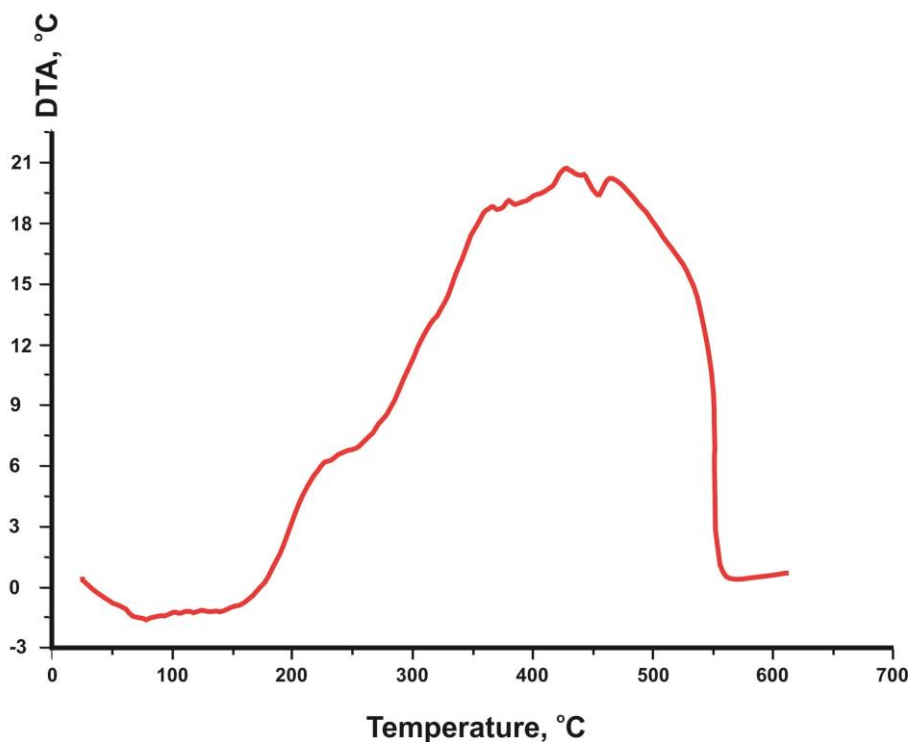


Рисунок 6.7 – Крива DTA деревинностружкового зразка з використанням епоксидної клейової композиції з антипіреном

Деструктивні та термоокисні процеси у зразку з антипіреном на третій стадії термолізу протікають менш інтенсивно у порівнянні із зразком без антипірена. Про це свідчить менша втрата маси зразка з антипіреном (17,6%) у порівнянні із зразком без антипірена (18,5%) та меншим за величиною екзотермічним ефектом.

На четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 272–392°C відбувається згоряння летких продуктів розкладу деревини та органічної складової комплексу. Цьому процесу відповідає екзотермічний ефект з максимумом за температури 373°C.

На п'ятій стадії термоокисної деструкції в температурному інтервалі 392–571°C відбувається згоряння карбонізованого залишку зразка. Цей процес супроводжується появою екзотермічного ефекту з максимумом за температури 435°C. Варто звернути увагу на те, що остання стадія процесу термоокисної деструкції зразка, отриманого на основі епоксіамінної композиції, яка містить антипірен, завершується за більш низьких температур (571°C) у порівнянні із

зразком без антипірена. Максимум екзотермічного ефекту згоряння залишку зразка на основі епоксіамінної композиції, модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом, зміщений в область нижчих температур та є меншим у порівнянні із зразком без антипірену. Це свідчить про самозгасаючий характер горіння матеріалу, отриманого з використанням купрумвмісної епоксіамінної композиції.

Результати експериментального визначення показників групи горючості деревинностружкових зразків з використанням епоксидних клейових композицій наведено в табл. 6.5. Як видно з отриманих результатів максимальний приріст температури деревинностружкового зразка, отриманого з використанням епоксидної клейової композиції, яка не містить антипірену перевищує 60°C . При цьому втрата маси зразка значно перевищує 60% і становить 84%. Це свідчить про те, що за показниками групи горючості така композиція належить до горючих матеріалів. Оскільки поміряна тривалість досягнення максимальної температури дорівнює 100 с, тобто лежить в межах $0,5 \text{ хв.} \leq \tau \leq 4 \text{ хв.}$, то згідно з ДСТУ 8829:2019 епоксиполімер на основі такої композиції можна позиціонувати як матеріал середньої займистості.

Введення антипірену купрум(II) гексафлуорсилікату в епоксіамінну композицію супроводжується зростанням тривалості досягнення максимальної температури газоподібних продуктів згоряння деревинностружкового зразка на 200 с. При цьому втрата маси знижується на 74,6%. Порівняно із зразком, отриманим на основі епоксіамінної композиції без антипірену, максимальна температура газоподібних продуктів згоряння деревинностружкового зразка з вмістом антипірену знижується на 645°C .

Підсумовуючи отримані результати можна зробити висновок про значно вищу стійкість до горіння матеріалу, в якому застосовано епоксидну композицію з антипіреном. Такий матеріал є важкогорючим, тобто не спроможний займатися при дії джерела запалювання низької потужності. Для ініціювання його горіння необхідні більш жорсткі умови – більш високі значення температури, потоку енергії тощо.

Таблиця 6.5 – Результати експериментального визначення показників групи горючості деревинностружкових зразків з використанням епоксидних клейових композицій

Показник властивостей композицій	Епоксидна композиція	
	без антипірену	з антипіреном
Температура реакційної камери до введення зразка, t_0 , °C	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів згоряння, t_{max} , °C	910	265
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	710	65
Тривалість досягнення максимальної температури, τ , с	100	300
Втрата маси, Δm , %	84,0	9,4
Група горючості	горюча, середньої займистості	важкогорюча

Експериментальне визначення стійкості до горіння деревинностружкових зразків показало (табл. 6.6), що при дії полум'я пальника на зразки, отримані з використанням епоксидних клейових композицій, які не містять в своєму складі антипірену, відбувається їх займання та інтенсивне горіння аж до моменту вимушеного гасіння.

Причому лінійна швидкість горіння становить 23,87 мм/хв. Згідно з UL 94 матеріал відноситься до категорії НВ. Важливо зазначити, що в процесі горіння зразків такого матеріалу відбувалося займання підкладеної під зразок вати, що зумовлено падінням палаючих частинок розплавленого матеріалу. В умовах розвинутої пожежі це може слугувати причиною появи нових осередків займання та збільшення масштабів пожежі.

Таблиця 6.6 – Результати експериментального визначення швидкості поширення полум'я по деревинностружкових зразках з використанням епоксидних клейових композицій, розташованих в горизонтальному положенні

Показник властивостей композицій	Епоксидна композиція	
	без антипірену	з антипіреном
Тривалість горіння на довжину 75 мм, с	188,5	не поширює полум'я (полум'я згасає ще до нульової відмітки)
Лінійна швидкість горіння, мм/хв.	23,87	
Тривалість самостійного горіння, с	горить до моменту вимушеного гасіння	19

Зразки композиції, що містять купрум(II) гексафлуорсилікат, під дією полум'я пальника займалися та горіли. Однак після видалення пальника самостійне горіння підтримувалось короткочасно, і зразки самі згасали ще до досягнення полум'ям нульової відмітки. Загальна тривалість горіння та тління зразків такого матеріалу, розташованих в горизонтальному положенні, в середньому становила 19 с.

Досліджувані зразки не відповідають вимогам критерію НВ, оскільки неможливо визначити швидкість поширення полум'я по їх поверхні. Тому для встановлення найвищої категорії стійкості до горіння, до якої можна віднести цей матеріал, визначали тривалість горіння і тління вертикально закріплених зразків (табл. 6.7).

В ході експерименту було встановлено, що тривалість горіння досліджуваних зразків не перевищувала 10 с після кожного піднесення полум'я пальника, а сумарний час горіння серії із п'яти зразків після двократного піднесення полум'я не перевищував 50 с. Жоден із зразків не горів та не тлів до затискача. Падіння палаючих крапель розплаву полімеру не відбувалося, а підкладена вата не займалася. Зразки не горіли та не тліли більш як 30 с після другого видалення полум'я.

Таблиця 6.7 – Результати експериментального визначення швидкості поширення полум'я по деревинностружкових зразках з використанням епоксидних клейових композицій, розташованих в вертикальному положенні

Критерії оцінки	Епоксидна композиція з антипіреном
Сумарний час горіння зразка, с	8
Сумарний час горіння серії із п'яти зразків, с	45
Тривалість горіння і тління зразка після другого піднесення полум'я, с	13
Кількість зразків, які прогоріли до затискача	0
Наявність палаючих крапель, від яких займалася вата	–

Отже, за результатами досліджень деревинностружкові зразки, отримані з використанням епоксидних клейових композицій з антипіреном, згідно з UL 94 можна віднести до категорії стійкості матеріалу до горіння V-0 [335].

6.3. Технологія отримання та нанесення вогнезахисного покриття на основі металкоординованих епоксіамінних композицій

Беручи до уваги результати проведених досліджень, було розроблено принципові технологічні схеми отримання металкоординованих епоксіамінних композицій з ефектом самозгасання в умовах горіння (рис. 6.6, 6.7). Це дасть змогу отримати кінцевий продукт належної якості, мінімізувати капітальні вкладення й експлуатаційні витрати та гарантувати безпечну й безперебійну роботу промислового обладнання.

Технологічний процес виробництва метал координованої епоксіамінної композиції для отримання вогнезахисного покриття за методом А складається з таких основних етапів:

- прийом та вхідний контроль сировини;
- підготовка антипірена;

- дозування антипірена та затвердника;
- отримання антипірена-затвердника;
- дозування та фасування антипірена-затвердника;
- дозування та фасування епоксидної смоли;
- комплектування складових компонентів композиції і відправка на склад готової продукції.

Принципова технологічна схема отримання металкоординованої епоксіамінної композиції за методом А наведена на рис. 6.8. Відповідно до розробленої технологічної схеми окремо отримують два компоненти композиції. Перший компонент (зв'язуюче) – епоксидіанова смола, а другий компонент (затвердник) – хелатний амінокупрокомплекс, який одночасно виконуватиме роль як антипірена, так і затвердника епоксидної смоли. До споживача металкоординована епоксіамінна композиція постачається у вигляді комплекту із двох компонентів, які змішуються безпосередньо перед нанесенням вогнезахисного покриття.

На першому етапі здійснюється прийом та вхідний контроль сировини, який передбачає перевірку кількості та відповідності основних показників вихідних компонентів композиції вимогам супровідної нормативно-технічної документації (сертифікату відповідності). Вихідними компонентами для отримання металкоординованих епоксіамінних композицій є епоксидіанова смола ЕД-20 (ДСТУ 2093-92), поліетиленполіамін (ТУ 2413-214-00203312-2002) та один із запропонованих антиіпренів – купрум(II) сульфат, купрум(II) карбонат, купрум(II) гексафлуорсилікат, купрум(II) хлорид, купрум(II) флуорид.

Підготовка антипірена передбачає його подрібнення, висушування та просіювання. З бункера 1 антипірен поступає у вібраційний млин 2, заповнений фарфоровими кульками діаметром 12–15 мм. Млин оснащений водяною сорочкою для охолодження. Для видалення кристалізаційної води та залишків вологи подрібнений антипірен подається в сушарку 3, в якій впродовж 2 годин просушується за температури 110–120°C. В результаті цього, зазвичай, відбувається зміна його забарвлення. Висушений антипірен просіюється через сито 4,

внаслідок чого відбувається розділення його на крупну та дрібну фракції. Крупна фракція повертається знову на подрібнення, а цільовий продукт зважується ваговим мірником 5 та подається в змішувач 8. Оскільки антипірени, які використовуються для отримання епоксіамінних композицій є гідрофільними матеріалами після просування їх потрібно відразу використати, а для тривалого зберігання помістити в герметичні ємності.

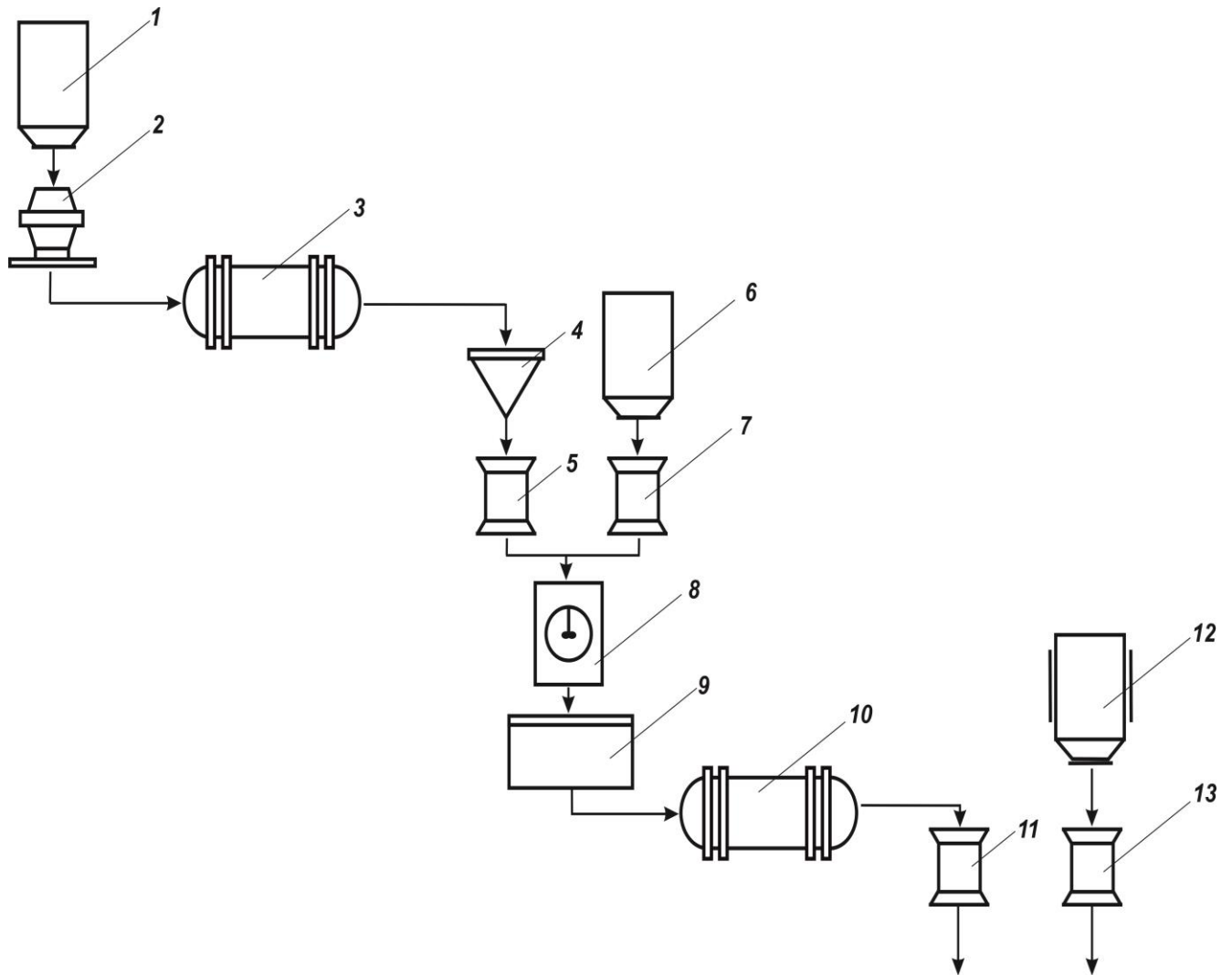


Рисунок 6.8 – Принципова технологічна схема отримання металкоординованих епоксіамінних композицій (метод А): 1 – бункер з антипіреном; 2 – млин; 3 – сушарка; 4 – сито; 5 – ваговий мірник антипірену; 6 – ємність з аміним затвердником; 7 – ваговий мірник затвердника; 8 – змішувач; 9 – відстійник; 10 – сушарка; 11 – ваговий мірник антипірена-затвердника; 12 – ємність з епоксидною смолою; 13 – ваги для епоксидної смоли.

В змішувач 8 з ємності 6 через ваговий мірник 7 подається амінний затвердник епоксидних смол (наприклад, *пера*). Змішувач 8 оснащений лопастною мішалкою. Перемішування проводиться за кімнатної температури до моменту утворення однорідної суспензії. Відтак отримана суспензія подається у відстійник 9, у якому впродовж доби утворюється кристалічний комплекс антипірена-затвердника. Цей процес супроводжується виділенням тепла, тому відстійник оснащений сорочкою для охолодження. Як теплоносіє використовується вода. Антипірен-затвердник висушується в сушарці 10, зважується ваговим мірником 11 та подається на фасування.

З ємності 12, яка обладнана оболонкою для обігрівання з метою зменшення в'язкості епоксидіанового олігомеру, через ваговий мірник 13 зв'язуюче подається на автоматичну лінію для фасування готової продукції, де фасується в ємності об'ємом 1, 5, 10 та 20 л. Розфасовані складові епоксіамінної композиції комплектуються та надходять на склад готової продукції. Зберігати розфасовані компоненти необхідно в щільно закритих ємностях, запобігаючи прямому попаданню сонячних променів та інших видів тепла.

Для реалізації процесу отримання епоксіамінної композиції за розробленою принциповою технологічною схемою передбачені норми технологічного режиму, які наведені в табл. 6.8.

Принципова технологічна схема отримання металкоординованої епоксіамінної композиції за методом Б наведена на рис. 6.9. Антипірен із бункера 1 для подрібнення подається у вібраційний млин 2. Просушування антипірена здійснюється в сушарці 3 протягом 2 годин за температури 110–120°C. Після просушування антипірен просіюється через сито 4, зважується ваговим мірником 5 та поступає в змішувач 8.

З ємності 6, оснащеної оболонкою для обігрівання, через ваговий мірник 7 у змішувач 8 подається епоксидіановий олігомер. За допомогою лопастної мішалки зв'язуюче перемішується з антипіреном за кімнатної температури. Отримана модифікована смола зважується за допомогою вагового мірника 9, надходить на

автоматичну лінію для фасування готової продукції і фасується в ємності об'ємом 1, 5, 10 та 20 л.

Затвердник, який зберігається в ємності 10, зважується за допомогою вагового мірника 11 та фасується. Розфасовані компоненти композиції комплектуються та відправляються на склад готової продукції.

Епоксіамінну композицію для нанесення вогнезахисного покриття отримують безпосередньо перед використанням. Насамперед необхідно здійснити вхідний контроль, що передбачає огляд цілісності упаковки та терміну придатності компонентів композиції. Категорично заборонено використовувати для отримання вогнезахисного покриття непромарковані засоби або засоби з вичерпаним терміном придатності. Надалі в окрему ємність необхідно внести зв'язуюче та додати затвердник. Обидва компоненти композиції треба перемішати за допомогою дреля з гвинтовою насадкою чи електричного міксера впродовж 5–10 хв. за кімнатної температури до моменту гомогенізації.

Таблиця 6.8 – Норми технологічного режиму

№ п/п	Найменування операції	Тривалість, год.	Температура, °С	Тиск, МПа
1.	Підготовка антипірена:			0,1
	а) подрібнення;	0,2–0,25	18–23	
	б) висушування;	2	110–120	
	в) просіювання	0,25-0,5	18–23	
2.	Змішування антипірена та затвердника	0,2–0,3	20–25	0,1
3.	Отримання антипірена-затвердника	24	20–25	0,1
4.	Фасування антипірена-затвердника	0,25	20–25	0,1
5.	Фасування зв'язуючого	0,25	20–25	0,1

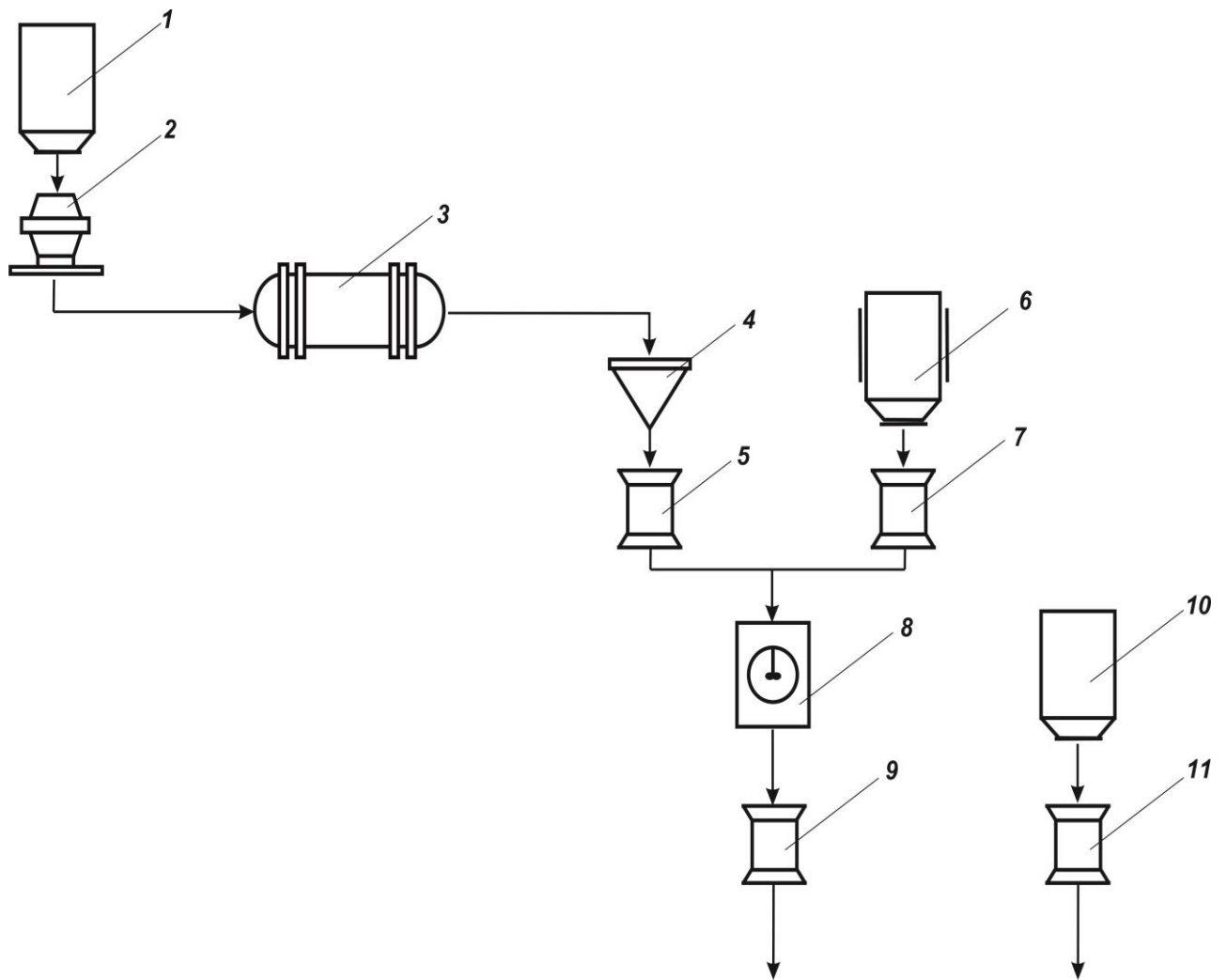


Рисунок 6.9 – Принципова технологічна схема отримання металкоординованих епоксіамінних композицій (метод Б): 1 – бункер з антипіреном; 2 – млин; 3 – сушарка; 4 – сито; 5 – ваговий мірник антипірену; 6 – ємність з епоксидною смолою; 7 – ваговий мірник епоксидної смоли; 8 – змішувач; 9 – ваговий мірник модифікованої епоксидної смоли; 10 – ємність з амінним затвердником; 11 – ваговий мірник амінного затвердника

Якість приготованої композиції оцінюють візуально. Отримана композиція має бути однорідною в'язкою непрозорою рідиною з характерним забарвленням, яке залежить від типу антипірену, що використовувався при отриманні композиції, без сторонніх механічних включень та бульбашок повітря. Для нанесення покриття готову композицію необхідно використати протягом 2–3 годин. Не рекомендовано використовувати розчинники для розбавлення композиції.

Заздалегідь необхідно провести попередню підготовку поверхні матеріалу, на яку наноситиметься вогнезахисне покриття. Деревина не може бути уражена гниллю чи цвілью. Матеріали мають бути сухими, вміст вологи не повинен перевищувати 15–20%. Поверхню деревини і дерев'яних матеріалів ретельно очищують від бруду, жиру, старої фарби за допомогою скребоків та шліфувального паперу.

Для видалення сміття і пилу використовують щітки або обдувають матеріал стисненим повітрям. При наявності на поверхні матеріалів стійких забруднень їх видаляють подаючи струмінь водного розчину будь-якого миючого засобу. Для перевірки чистоти поверхні матеріалу по ній проводять білим фільтрувальним папером або ватним тампоном. Нанесення вогнезахисного покриття на непідготовлені або підготовлені з порушеннями вимог технічної документації поверхні не допустимо.

На підготовлену поверхню деревини наносять композицію вручну за допомогою пензликів, валиків, аплікаторів, шляхом занурення або механізованими способами – пневматичним чи безповітряним пульверизатором. Під час підготовки, нанесення та затверднення покриття температура навколишнього середовища та поверхонь матеріалів, на які наноситься покриття, має бути в межах від $(+15)^{\circ}\text{C}$ до $(+25)^{\circ}\text{C}$, а відносна вологість повітря – від 60% до 70%. Для забезпечення відповідного рівня вогнезахисту покриття необхідно наносити не менше як в 2 шари, при цьому витрата засобу без врахування технологічних втрат повинна становити 100–150 г/м².

Затверднення покриття відбувається впродовж 24 годин за температури 20–25°C. За нижчої температури тривалість затверднення збільшується. Після нанесення покриття необхідно пересвідчитися у відсутності прогалин (непокритих ділянок матеріалу). Нанесення кожного наступного шару покриття можна проводити лише після повного затверднення попереднього. Для цього необхідно візуально оглянути матеріал з нанесеним покриттям. Покриття має бути сухим, не липким, поверхня покриття – чистою, без тріщин, відшарувань і пошкоджень.

Остаточно якість покриття контролюють не раніше, аніж через три доби після нанесення останнього шару покриття. Недоліками вогнезахисної обробки є наявність осередків без покриття, видимих плям, ефекту шагрені, тріщин, підтіквань, відшарувань, здуття, осипання або інших пошкоджень покриття. За допомогою приладів неруйнівного контролю здійснюється контроль товщини покриття. При цьому необхідно виміряти товщину вогнезахисного покриття через кожні 15–20 метрів, але не менше ніж у 10 рівновіддалених точках. Для отримання достовірних даних щодо товщини покриття на усіх поверхні вогнезахисного матеріалу, необхідно обов'язково виміряти товщину покриття у важкодоступних місцях. З метою вимірювання товщини покриття за допомогою гострого ріжучого інструменту треба зрізати шар покриття, площею 1 см² і виміряти товщину зрізаного шару за допомогою мікрометра або штангенциркуля. Для отримання покриття, що відповідає вимогам І групи вогнезахисної ефективності згідно з ГОСТ 16363-98, його товщина має перевищувати 0,3 мм.

Вироби з нанесеним покриттям можуть експлуатуватися в сухих приміщеннях за температур від (–20)°С до (+60)°С та відносній вологості повітря, що не перевищує 80%. Термін придатності покриття залежить від умов його експлуатації і становить 10–25 років. При цьому необхідно періодично обстежувати покриття задля виявлення порушень цілісності шару покриття, не дотримання умов експлуатації, що матиме негативний вплив на стан покриття (відхилення вологості, температури від задекларованих вимог, дія води чи агресивних середовищ). При відсутності відшарувань покриття, здуття, зміни забарвлення, нальоту, відколів покриття зберігає вогнезахисну функцію.

Якщо цілісність покриття пошкоджена на окремих ділянках, площа яких не перевищує 25% від загальної площі покритого матеріалу, то необхідно видалити покриття і нанести нове покриття. При механічному руйнуванні покриття, здутті, відшаруванні, появі наскрізних тріщин, що займають понад 25% площі обробленої поверхні, закінченні строку експлуатації покриття його необхідно повністю замінити. Якщо покриття не має дефектів та пошкоджень навіть після закінчення строку експлуатації, то допустимо на старе покриття нанести нове.

6.4. Висновки

Підтверджено перспективність застосування металкоординованих епоксіамінних композицій для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини. Шляхом регулювання якісного складу та кількісного співвідношення між компонентами отримано композицію для нанесення вогнезахисного покриття на деревину та для виготовлення деревинностружкових плит.

На підставі результатів проведених експериментальних досліджень було встановлено, що покриття для деревини, отримані з використанням епоксіамінних композицій без антипіренів, не забезпечують її вогнезахист. Натомість покриття на основі модифікованих солями перехідних металів епоксіамінних композицій відносяться до I групи вогнезахисної ефективності та можуть використовуватися з метою отримання важкогорючої деревини.

Використання розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій при отриманні деревинностружкових матеріалів сприяє підвищенню їх термічної стійкості, зменшенню максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрати маси зразка в результаті горіння. Такий матеріал є важкогорючим, на відміну від матеріалу без антипірену, який належить до групи горючих матеріалів середньої займистості. Згідно з UL 94 деревинностружкові зразки з вмістом антипірену відповідають вимогам найвищої категорії стійкості до горіння V-0.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено вкрай важливу науково-технічну проблему пожежної безпеки, а саме розроблено нове покоління полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій, які спроможні самозгасати в умовах горіння. За результатами дисертаційних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Розроблено принципово новий спосіб формування металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, суть якого полягає в здійсненні синтезу хелатних амінокупрокомплексів з функцією антипіренів-затвердників та інкорпоруванні отриманих сполук в полімерну матрицю епоксидної смоли.

2. Отримано низку антипіренів-затвердників епоксидних смол у вигляді хелатних комплексів неорганічних солей купруму(II) з поліетиленполіаміном (*пера*) та вивчена їхня кристалічна структура. Відомості щодо рентгеноструктурних досліджень антипіренів-затвердників внесені до Кембриджського Банку Структурних Даних (CCDC).

3. Ґрунтовний кристалохімічний аналіз та системні дериватографічні дослідження, проведені для хелатних амінокупрокомплексів дозволили виявити дві важливі функції, які вони реалізують при формуванні полімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою. Встановлено, що хелатні комплекси неорганічних солей купруму(II) з поліетиленполіаміном можуть одночасно проявляти функцію як антипіренів, так і затвердників епоксидних смол.

4. Здійснюючи інкорпорування антипіренів-затвердників в полімерну матрицю епоксидної смоли, вперше отримано епоксиполімерні зразки нового покоління металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою.

5. За результатами ІЧ-спектроскопії встановлено, що процеси структурування при формуванні металкоординованих епоксіамінних композицій супроводжуються зв'язуванням негорючої неорганічної солі купруму(II) з

горючим нітрогенвмісним затвердником міцними координаційними зв'язками Cu(II)–N.

6. Результати дериватографічних досліджень та визначення температури займання і самозаймання підтвердили, що стійкість модифікованих солями купруму(II) епоксіамінних композицій до термоокисної деструкції, а відтак і до займання визначається, насамперед, міцністю зв'язування солі купруму(II) з амінним затвердником і безпосередньою участю утвореного хелатного амінокупрокомплексу у формуванні каркасу полімерної матриці композицій, з притаманним їм ефектом самозгасання в умовах горіння (температура повного згоряння карбонізованих залишків металкоординованих композицій на 210–320°C нижча, ніж для немодифікованої композиції).

7. Застосування запропонованих антипіренів-затвердників в епоксіамінних композиціях супроводжується зміною показників групи горючості, а саме суттєвим зниженням максимальної температури газоподібних продуктів горіння на 9–647°C, збільшенням тривалості її досягнення на 10–150 с, зменшенням втрати маси зразків в результаті горіння на 7–84% порівняно з немодифікованою композицією та дає змогу отримати важкогорючі матеріали.

8. Епоксіамінні композиції, затверднені запропонованими антипіренами-затвердниками не поширюють полум'я і належать до найвищої категорії стійкості до горіння V-0 при випробуванні пальником Бунзена. Ефективність застосування запропонованих антипіренів-затвердників епоксіамінних композицій проявляється і у зниженні коефіцієнту димоутворення на 9–62% під час горіння та на 7–63% під час тління композицій, що зумовлено збільшенням величини карбонізованого залишку при деструкції полімеру, високою швидкістю вигорання нелетких продуктів деструкції з утворенням максимальної концентрації негорючих газоподібних продуктів.

9. Здійснені квантово-хімічні обчислення процесів комплексоутворення, що відбуваються в системах [ЕД – *пера* – антипірен] під час епоксіамінної полімеризації, виявили особливу властивість утворених зв'язків Cu(II)–N. Встановлено, що електронна густина атомів N молекул *пера* в межах

координаційного вузла амінокупрокомплексів ефективно зміщується до центрального атома Cu(II) завдяки ефекту хелатування. Це посилює поляризацію зв'язків N-H і, як наслідок, сприяє електрофільному приєднанню атома H до атома O оксиранового циклу і, водночас, посилює нуклеофільну атаку атома N на атом C . Отже, обчислення розподілу зарядів на атомах в хелатних амінокупрокомплексах чітко показує, що *пера*, координований на атомі Cu(II) , стає більш ефективним затвердником епоксидних смол, ніж у вільному стані.

10. Здійснене математичне моделювання термічної поведінки зв'язаних у комплекс затвердників епоксидних смол, а також термохімічних перетворень, що відбуваються з металкоординованими епоксіамінними композиціями в умовах горіння дало змогу адекватно інтерпретувати ймовірний механізм впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості отриманих полімерних композицій. Встановлено, що антипіреновий вплив солей купруму(II) зумовлений утворенням координаційних зв'язків $\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$, які, власне, і є відповідальними за зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій (обчислена теплота згоряння модифікованих композицій стосовно немодифікованих знижується на 20–30%).

11. Покриття для деревини на основі розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій належать до I групи вогнезахисної ефективності, що дало змогу практично застосувати їх з метою вогнезахисту деревини. Деревинностружкові матеріали, отримані з використанням розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій, мають підвищену термічну стійкість, є важкогорючими та згідно з UL 94 відповідають вимогам найвищої категорії стійкості до горіння V-0.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Brushlinsky N, Sokolov S., Wagner P., Messerschmidt B. World Fire Statistics. International Association of Fire and Rescue Services (CTIF) Report, 2022. № 27. 65 p.
2. Аналітична довідка про пожежі та їх наслідки в Україні за 3 місяці 2022 року. <https://cutt.ly/iNbnbAA>.
3. Mouritz A.P., Gibson A.G. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Dordrecht, Springer, 2006. 409 p.
4. Lee H., Neville K. Handbook of Epoxy Resins. New York: McGraw-Hill, 1967. 922 p.
5. Lu S.-Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*. 2002. Vol. 27. P. 1661–1712.
6. Мартинюк М.І., Сіренко Г.О., Бойко Л.Я. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд). *Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Серія Хімія*. 2014. Вип. XVIII. С. 115–132.
7. Jin F.-L., Li X., Park S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 29. P. 1–11.
8. Neelakandan R., Patil J.H., Ganesh S. A Review on Synthesis and Application of Epoxy Resins. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2020. Vol. 9 (6). P. 4342–4350.
9. Suzuki T., Oki Y., Numajiri M., Miura T., Kondo K., Shiomi Y., Ito Y. Novolac epoxy resins and positron annihilation. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993. Vol. 49. (11). P. 1921–1929.
10. Wang C.-S., Liao Z.-K. Synthesis of high purity o-cresol formaldehyde novolac epoxy resins. *Polymer Bulletin*. 1991. Vol. 25. P. 559–565.
11. Park S.-J., Kim T.-J., Lee J.-R. Cure behavior of diglycidylether of bisphenol A/trimethylolpropane triglycidylether epoxy blends initiated by thermal latent catalyst. *Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2000. Vol. 38 (16). P. 2114–2123.

12. Kwak G.-H., Park S.-J., Lee J.-R. Thermal stability and mechanical behavior of cycloaliphatic–DGEBA epoxy blend system initiated by cationic latent catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78 (2). P. 290–297.
13. Lee M.-C., Ho T.-H., Wang C.-S. Synthesis of tetrafunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 62 (1). P. 217–225.
14. Голотенко О. Формування полімерної матриці на основі епоксидних смол. *Вісник Тернопільського Державного технічного університету*. 2007. Том 12. № 2. С. 52–56.
15. Кальба Є.М., Савчук П.П., Букетов А.В., Гарматюк Р.Т., Кондратюк В.Л., Андрієвський В.В. Антикоровізне зносостійке покриття. Патент на корисну модель 40405 Україна, № u200812077, МПК С08К 3/18. Заявл. 13.10.2008. Опубл. 10.04.2009, Бюл. № 7, 2009 р.
16. Yoo M.J., Kim S.H., Park S.D., Lee W.S., Sun J.-W., Choi J.-H., Nahm S. Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermalanalysis. *European Polymer Journal*. 2010. Vol. 46 (5). P. 1158–1162.
17. Gao N., Liu W.Q., Yan Z.L., Wang Z.F. Synthesis and properties of transparent cycloaliphatic epoxy–silicone resins for opto-electronic devices packaging. *Optical Materials*. 2013. Vol. 35 (3). P. 567–575.
18. Tao Z., Yang S., Chen J., Fan L. Synthesis and characterization of imide ring and siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins. *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43 (4). P. 1470–1479.
19. Ellis B. (Ed.) *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. London: Springer, 1993. 332 p.
20. May A. (Ed.) *Epoxy resins-chemistry and technology*, 2nd Edition. New York: Clayton Marcel Dekker, 1988. 1288 p.
21. Garcia F.G., Soares B.G., Pita V.J.R.R., Sanchez R., Rieumont J. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106 (3). P. 2047–2055.

22. Pschorr F.E. Effect of Hardener Composition on the Chemical Resistance of Epoxy Resins. *Corrosion*. 1961. Vol. 17 (11). P. 532t–534t.
23. Dammont F.R., Kwei T.K. Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1967. Vol. 5 (4). P. 761–769.
24. Kubouchi M., Tsuda K., Nishiyama T., Hojo H. A Study on an Application of Corrosion Behavior to Glass Fiber Composite Disposal and Recycling. *Advanced Composites Letters*. 1995. Vol. 4 (1). P. 13–15.
25. Nuiiez L., Fraga F., Fraga L., Salgado T., Aiiion J.R. Determination of the optimum epoxy/curing agent ratio: A study of different kinetic parameters. *Pure and Applied Chemistry*. 1995. Vol. 67 (7). P. 1091–1094.
26. Razack N.A., Varghese L.A. The Effect of Various Hardeners on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin. *International Journal of Engineering Research and Technology*. 2014. Vol. 3 (1). P. 2662–2665.
27. Jue C., Juan L., Wantai Y. Curing behavior and thermal properties of trifunctional epoxy resin cured by 4,4'-diaminodiphenylmethane. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 114 (4). P. 1976–1983.
28. Jagadeesh K.S., Gururajarao J., Shashikiran K., Ambekar S.Y. Effect of chlorine substitution in 4,4'-diaminodiphenylmethane hardener on shelf life and mechanical properties of epoxies. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. Vol. 83 (14). P. 3082–3088.
29. Zubkova Z.A., Stetsyuk M.F., Georgitsa T.A. Modified Amine Curing Agents of Epoxy Resins and Materials on Their Basis. *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*. 2010. Vol. 3 (3). P. 177–180.
30. Fomina E.V. Hot-Melt Adhesives Based on Polyamides of Dimerized Fatty Acids and Adhesive Compositions from Oligoamidoamines and Epoxy Resins. *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*. 2012. Vol. 5 (3). P. 164–174.
31. Yiyun C., Dazhu C., Rongqiang F., Pingsheng H. Behavior of polyamidoamine dendrimers as curing agents in bis-phenol A epoxy resin systems. *Polymer International*. 2005. Vol. 54 (3). P. 495–499.

32. Abdelkader A.F., White J.R. Curing characteristics and internal stresses in epoxy coatings: Effect of crosslinking agent. *Journal of Materials science*. 2005. Vol. 40. P. 1843–1854.

33. Abdelkader A.F., White J.R. Water absorption in epoxy resins: The effects of the crosslinking agent and curing temperature. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 98 (6). P. 2544–2549.

34. Букетов А.В., Акімов О.В., Браїло М.В. Дослідження адгезійних властивостей полімерних композитів на основі епоксидної смоли, полімеризованої ізометилтетрагідрофталеvim ангідридом. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2015. № 4. С. 93–98.

35. Montserrat S., Flaque C., Calafell M., Andreu G., Malek J. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. *Thermochimica Acta*. 1995. Vol. 269–270. P. 213–229.

36. Guerrero P., De la Caba K., Valea A., Corcuera M.A., Mondragon I. Influence of cure schedule and stoichiometry on the dynamic mechanical behaviour of tetrafunctional epoxy resins cured with anhydrides. *Polymer*. 1996. Vol. 37 (11). P. 2195–2200.

37. Patel S.R., Patel R.G. Effect of the anhydride structure on the curing kinetics and thermal stability of tetrafunctional epoxy resin. *Thermochimica Acta*. 1992. Vol. 202. P. 97–104.

38. Samper M.D., Fombuena V., Boronat T., Garcia-Sanoguera D., Balart R. Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2012. Vol. 89 (8). P. 1521–1528.

39. Jin F.-L., Han M., Park S.-J. Effect of side-chain length of succinic anhydride on coefficient of thermal expansion behavior of epoxy resins. *Polymer International*. 2006. Vol. 55 (11). P. 1289–1295.

40. Малахова І.В., Шийчук О.В. Оптимальний вміст бензилдиметиламіну для отвердження епоксидного олігомеру. *Полімерний журнал*. 2008. Т. 30. № 1. С. 43–45.

41. Ricciardi F., Romanchick W.A., Joullie M.M. Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1983. Vol. 21 (5). P. 1475–1490.
42. Beckett M.A., Strickland G.C., Holland J.R., Varma K.S. A convenient n.m.r. method for the measurement of Lewis acidity at boron centres: correlation of reaction rates of Lewis acid initiated epoxide polymerizations with Lewis acidity. *Polymer*. 1996. Vol. 37 (20). P. 4629–4631.
43. Irvine D.J., McCluskey J.A., Robinson I.M. Fire hazards and some common polymers. *Polymer Degradation and Stability*. 2000. Vol. 67 (3). P. 383–396.
44. Fristrom R.M. Chemistry, combustion and flammability. *Journal of Fire and Flammability*. 1974. Vol. 5 (4). P. 289–320.
45. Stuetz D.E., Diedwardo A.H., Zitomer F., Barnes B.P. Polymer combustion. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1975. Vol. 13 (3). P. 585–621.
46. Бобрышева С.Н., Подобед Д.Л., Кашлач Л.О. Снижение горючести полимерных материалов. *Пожарна безпека: теорія і практика*. 2013. №15. С. 37–42.
47. Lee L. Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. II. Thermal stability and degradation schemes of epoxy resins. *Journal of Polymer Science: Part A*. 1965. Vol. 3. P. 859–882.
48. Stuart J.M., Smith D.A. Some Aspects of the Degradation of Epoxide Resins. *Journal of Polymer Science*. 1965. Vol. 9. P. 3195–3214.
49. Dyakonov T., Mann P.J., Chen Y., Stevenson W.T.K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems II: Residues of degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 1996. Vol. 54 (1). P. 67–83.
50. Iji M., Kiuchi Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds. *Polymers for Advanced Technologies*. 2001. Vol. 12 (7). P. 393–406.
51. Puglia D., Manfredi L.B., Vazquez A., Kenny J.M. Thermal degradation and fire resistance of epoxy–amine–phenolic blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2001. Vol. 73 (3). P. 521–527.

52. Vogt J. Thermal analysis of epoxy-resins: Identification of decomposition products. *Thermochimica Acta*. 1985. Vol. 85. P. 411–414.
53. Bishop D.P, Smith D.A. Combined pyrolysis and radiochemical gas chromatography for studying the thermal degradation of epoxy resins and polyimides. I. The degradation of epoxy resins in nitrogen between 400°C and 700°C. *Journal of Applied Polymer Science*. 1970. Vol. 14 (1). P. 205–223.
54. Patterson-Jones J.C. The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 1975. Vol. 19 (6). P. 1539–1547.
55. Rakotomalala M., Wagner S., Doring M. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials*. 2010. Vol. 3 (8). P. 4300–4327.
56. Закордонський В., Гнатишин С., Складанюк Р. Деякі аспекти впливу наповнювачів на термічну стійкість епоксидного полімеру ЕД-20. *Праці Наукового товариства ім. Шевченка*. 2007. Т. XVIII: Хемія і біохемія. С. 118–132.
57. Le Huy H.M., Bellenger V., Verdu J., Paris M. Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. I – mechanistic aspects. *Polymer Degradation and Stability*. 1992. Vol. 35 (1). P. 77–86.
58. Zakordonskiy V.P., Hnatyshin S.Y., Soltys M.M. Thermal degradation of epoxy polymers. Method of the evaluation of kinetic parameters on the base of thermogravimetric data. *Polish Journal of Chemistry*. 1998. Vol. 72. P. 2610–2620.
59. Burton B.L. The thermooxidative stability of cured epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993. Vol. 47 (10). P. 1821–1837.
60. Neiman M.B., Kovarskaya B.M., Golubenkova L.I., Strizhkova A.S., Levantovskaya I.I., Akutin M.S. The thermal degradation of some epoxy resins. *Journal of Polymer Science*. 1962. Vol. 56 (164). P. 383–389.
61. Zhorina L.A., Zarkhin L.S., Zelenetskii A.N., Karakozova Y.I., Karmilova L.V., Kumpanenko Y.N., Mel'nikov V.P., Nechvolodova Y.M., Prut E.V. Thermal and thermal oxidative degradation of crosslinked polymers based on epoxides and aromatic amines. *Polymer Science*. 1981. Vol. 23 (12). P. 3040–3054.

62. Zarkhina T.S., Zarkhin L.S., Zelenetskii A.N., Karmilova L.V., Prut E.V. Thermal breakdown mechanism of crosslinked polymers based on diepoxides and aromatic and aliphatic amines. *Polymer Science*. 1983. Vol. 24 (11). P. 2793–2808.
63. Liang H., Ding J., Shi W. Kinetics and mechanism of thermal oxidative degradation of UV cured epoxy acrylate/phosphate triacrylate blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2004. Vol. 86 (2). P. 217–23.
64. Colin X., Marais C., Verdu J. Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2002. Vol. 78 (3). P. 545–553.
65. Aseeva R.M., Zaikov G.E. Flammability of polymeric materials. *Advances in Polymer Science*. 1985. Vol. 70. P. 171–229.
66. Mark H.F., Atlas S.M., Shalaby S.W., Pearce E.M. Combustion of Polymers and Its Retardation. *Flame-Retardant Polymeric Materials*. 1975. P. 1–17.
67. Shaw S. Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Reviews on Environmental Health*. 2010. Vol. 25 (4). P. 261–305.
68. Arada B., Lin S.C., Pearce E.M. Epoxy Resins IV: The Stability of the Epoxy-Triethanolamine Borate System. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 1979. Vol. 7 (3–4). P. 167–184.
69. Lin S.C., Pearce E.M. Epoxy resins. II. The preparation, characterization, and curing of epoxy resins and their copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1979. Vol. 17 (10). P. 3095–3119.
70. Chen C.S., Bulkin B.J., Pearce E.M. New epoxy resins. I. The stability of epoxy–trialkoxymboroxines triaryloxyboroxine system. *Journal of Applied Polymer Science*. 1982. Vol. 27 (4). P. 1177–1190.
71. Iji M., Kiuchi Y. Self-extinguishing epoxy molding compound with no flame-retarding additives for electronic components. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2001. Vol. 12 (12). P. 715–723.
72. Iji M., Kiuchi Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds. *Polymers for Advanced Technologies*. 2001. Vol. 12 (7). P. 393–406.

73. Вахітова Л.М., Плаван В.П., Шологон В.І., Калафат К.В., Таран Н.А., Бессарабов В.І. Підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних епоксидних покриттів сполуками інтеркальованого графіту. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2020. № 6 (152). С. 55–65.

74. Кіреєв О.О. Вогнезахисті властивості силікатних гелеутворюючих систем. *Науковий вісник будівництва*. 2006. Вип. 37. С. 188–192.

75. Лавренюк О.І. Вплив дисперсних наповнювачів на горючість та фізико-механічні властивості епоксидних композицій. *Пожарна безпека: теорія і практика*. 2013. №13. С. 66–70.

76. Лавренюк О.І. Безшовні наливні підлоги пониженої горючості. *Науковий вісник УкрНДПБ*. 2012. №2 (26). С. 187–190.

77. Лавренюк О.І. Застосування мінеральних наповнювачів для зниження горючості епоксиолімерів. *Пожарна безпека*. 2013. №22. С. 163–166.

78. Григоренко О.М., Золкіна Є.С. Дослідження спучування вогнезахисних епоксиамінних покриттів, модифікованих металовмісними добавками. *Проблеми пожарной безопасности*. 2018. Вып. 43. С. 31–37.

79. Levchik S., Weil E. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature. *Polymer International*. 2004. Vol. 53. P. 1901–1929.

80. Саєнко Н.В., Биков Р.О., Муратов У. Оцінка можливості застосування бромвмісних антипіренів для зниження горючості склопластиків із мінімальним зниженням їх фізико-механічних характеристик. *Проблеми пожарной безопасности*. 2016. Вып. 40. С. 174–178.

81. Ushkov V., Figovsky O., Smirnov V., Seleznev V. Fire-Resisting Composites Based on Polymer Matrix. *Chemistry and Chemical Technology*. 2019. Vol. 13 (1). P. 77–84.

82. Wang C.-S., Berman J.R., Walker, L.L., Mendoza A. Meta-bromobiphenol epoxy resins: Applications in electronic packaging and printed circuit board. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991. Vol. 43 (7). P. 1315–1321.

83. Lo J., Pearce E.M. Flame-retardant epoxy resins based on phthalide derivative. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1984. Vol. 22 (7). P. 1707–1715.

84. Al-Issa M.A.J., Ugal J.R., Al-Baiati M.N.B. The synergistic effect of borax and chlorinated paraffin as flame – retardants for epoxy and unsaturated polyester resins. *Um-Salama Science Journal*. 2008. Vol. 5 (1). P. 131–136.

85. Lyons J.W. *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*. Wiley-Interscience, 1970. 462 p.

86. Honda N., Sugiyama T. Patent 5994429 A US, C 08 K 9/08. Halogen-free flame-retardant epoxy resin composition. № 08/737173. Заявл. 10.03.1995. Опубл. 30.11.1999.

87. Osada S., Asano E., Ino Sh., Aoki T., Tomiyoshi K., Shiobara T. Patent 6291556 B1 US, C08K 63/00. Semiconductor encapsulating epoxy resin composition and semiconductor device. № 09/534386. Заявл. 24.03.2000. Опубл. 18.09.2001.

88. Tan Y., Shao Z.-B., Yu L.-X., Xu Y.-J., Rao W.-H., Chen L., Wang Y.-Z. Polyethyleneimine modified ammonium polyphosphate toward polyamine-hardener for epoxy resin: Thermal stability, flame retardance and smoke suppression. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 131. P. 62–70.

89. Яковлєва Р.А., Спїрина О.Ю., Барсуков В.З. та ін. Пат. 94870 Україна, МПК С 08 L 63/02. Спучувана вогнезахисна епоксидна композиція. № а201008312. Заявл. 05.07.2010. Опубл. 10.06.2011.

90. Спїрина О.Ю., Яковлєва Р.А., Попов Ю.В., Обїженко Т.М., Галїчевська О.В., Маладика І.Г., Гончаренко В.Ф. Вплив інтеркальованих графітів на вогнезахисні властивості спучуваних епоксидних покриттів. *Пожежна безпека: теорія і практика*. 2009. № 4. С. 107–111.

91. Derouet D., Morvan F., Brosse J.C. Chemical modification of epoxy resins by dialkyl(or aryl) phosphates: Evaluation of fire behavior and thermal stability. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 62 (11). P. 1855–1868.

92. La Rosa A.D., Recca A., Carter J.T., McGrail P.T. An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems. *Polymer*. 1999. Vol. 40 (14). P. 4093–4098.

93. Xiao W., He P., Hu G., He B. Study on the Flame-retardance and Thermal Stability of the Acid Anhydride-cured Epoxy Resin Flame-retarded by Triphenyl Phosphate and Hydrated Alumina. *Journal Fire Science*. 2001. Vol. 19 (5). P. 369–377.

94. Liu Y.-I., Pearce E.M., Weil E.D. Flame Retardancy of Dicyandiamide-Crosslinked Epoxy Resins Containing Phenolphthalein Structures and/or a Phosphorus-Containing Additive. *Journal of Fire Sciences*. 1999. Vol. 17. P. 240–258.

95. Yang J.-W., Wang Z. Synthesis of aluminum ethylphenylphosphinate flame retardant and its application in epoxy resin. *Fire and Materials*. 2018. Vol. 42. P. 638–644.

96. Gu L., Qiu, J., Sakai E. Thermal stability and fire behavior of aluminum diethylphosphinate-epoxy resin nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. Vol. 28. P. 18–27.

97. Liu X., Liu J., Cai S.-J. Comparative study of aluminum diethylphosphinate and aluminum methylethylphosphinate-filled epoxy flame-retardant composites. *Polymer Composites*. 2012. Vol. 33. P. 918–926.

98. Liu X., Liu J., Chen J., Cai Sh., Hu Ch. Novel flame-retardant epoxy composites containing aluminium β -carboxylethylmethylphosphinate. *Polymer Engineering and Science*. 2014. Vol. 55 (3). P. 657–663.

99. Gentzkow W., Huber J., Kapitza H., Rogler W., Kleiner H.-J., Schönamsgruber U. Phosphorus-Modified Epoxy Resins, Process for the Preparation thereof and use thereof. US Patent 5 756 638. C08G 59/40. Appl. No. 525 531. Pub. Date 29.09.1994.

100. Guido S., Horold S., Wolf-Dieter P. Phosphormodifizierte Überzugsmassen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Intumeszenzbeschichtung. European Patent 0 794 206 A1, C08G 59/40, C09D 5/18. № 97102854.3. Anmeldetag 21.02.1997. Veröffentlichungstag 10.09.1997.

101. Horold S., Kleiner H.-J. Phosphorus-containing dicarboxylic reaction product of Epoxy Resins and Phosphorus Acid (Anhydride) with Hardener. US Patent 5 959 043. CO8G 59/14, CO8L 63/02, CO8L 63/04. Appl. No. 08/827 435. Pub. Date 28.09.1999.

102. Horold S., Schmitz H.-P. Phosphormodifizierte Epoxidharze aus Epoxidharzen und phosphorhaltigen Verbindungen. European Patent 0 799 848 A1, CO8G 59/30, CO8G 59/40. № 97103928.4. Anmeldetag 10.03.1997. Veröffentlichungstag 08.10.1997.

103. Schafer A., Seibold S., Lohstroh W., Walter O., Doring M. Synthesis and Properties of Flame-Retardant Epoxy Resins Based on DOPO and One of Its Analog DPPO. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 105. P. 685–696.

104. Wang C.-S., Shieh J.-Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2)oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol. *Polymer*. 1998. Vol. 39 (23). P. 5819–5826.

105. Shieh J.-Y., Wang C.-S. Effect of the organophosphate structure on the physical and flame-retardant properties of an epoxy resin. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002. Vol. 40 (3). P. 369–378.

106. Wang C.-S., Lee M.-C. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2) oxaphosphorin-6-yl) 1,4-benzenediol (II). *Polymer*. 2000. Vol. 41 (10). P. 3631–3638.

107. Lin C.H., Wu C.Y., Wang C.S. Synthesis and properties of phosphorus-containing advanced epoxy resins. II. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78 (1). P. 228–235.

108. Zhao J., Dong X., Huang S., Tian X., Song L., Yu Q., Wang Z. Performance comparison of flame retardant epoxy resins modified by DPO–PHE and DOPO–PHE. *Polymer Degradation and Stability*. 2018. Vol. 156. P. 89–99.

109. Jin S., Qian L., Qiu Y., Chen Y., Xin F. High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 166. P. 344–352.

110. Nakamura Y., Asano T., Ogasawara K., Ito N. Epoxy resin composition, prepreg and multilayer printed-wiring board. European Patent 1 103 575 B1. C08K 5/5313, C08G 59/14, H05K 1/03. № 00250395.1. Pub. Date 30.05.2001.

111. Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., Lu H., Lv P., Jie G. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer. *Polymer*. 2010. Vol. 51 (11), P. 2435–2445.

112. Wang X., Hu Y., Song L., Yang H., Xing W., Lu H. Synthesis and characterization of a DOPO-substituted organophosphorus oligomer and its application in flame retardant epoxy resins. *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 71 (1). P. 72–82.

113. Peng W., Nie S., Xu Y., Yang, W. A tetra-DOPO derivative as highly efficient flame retardant for epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 193.

114. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Ecological aspects of polymer flame retardancy. Utrecht: VSP, 1999. 159 p.

115. Zhu Z., Lin P., Wang H., Wang L., Yu B., Yang F. A facile one-step synthesis of highly efficient melamine salt reactive flame retardant for epoxy resin. *Journal of Materials Science*. 2020. Vol. 55. P. 12836–12847.

116. Shi Y., Wang Z., Zhou J. Facile synthesis of a flame retardant melamine phenylphosphate and its epoxy resin composites with simultaneously improved flame retardancy, smoke suppression and water resistance. *RSC Advances*. 2018. Vol. 8 (68). P. 39214–39221.

117. Shen D., Xu Y.-J., Long J.-W., Shi X.-H., Chen L., Wang Y.-Z. Epoxy resin flame-retarded via a novel melamine-organophosphinic acid salt: Thermal stability, flame retardance and pyrolysis behavior. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 128. P. 54–63.

118. Zhu Z.-M., Wang L.-X., Lin X.-B., Dong L.-P. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant and its application in epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 169. P. 108981.

119. Hu X., Li M., Yang J., Liu F., Huang H., Pan H., Yang H. In situ fabrication of melamine hydroxy ethylidene diphosphonate wrapped montmorillonite for reducing the fire hazards of epoxy resin. *Applied Clay Science*. 2021. Vol. 201. P. 105934.

120. Lv Q., Huang J.-Q., Chen M.-J., Zhao J., Tan Y., Chen L., Wang Y.-Z. An Effective Flame Retardant and Smoke Suppression Oligomer for Epoxy Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52 (27). P. 9397–9404.

121. Yu H., Xu X., Xia Y., Pan M., Zarshad N., Pang B., Ni H. Synthesis of a novel modified chitosan as an intumescent flame retardant for epoxy resin. *Polymers*. 2020. Vol. 20 (1). P. 303–316.

122. Hu J., Li D., Qin Y., Wang X. Promotion effect of Melamine on Flame Retardancy of Epoxy Resins containing Caged Bicyclic Phosphate. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2007. Vol. 25 (6). P. 581–588.

123. Patrick Lim W.K., Mariatti M., Chow W.S., Mar K.T. Effect of intumescent ammonium polyphosphate (APP) and melamine cyanurate (MC) on the properties of epoxy/glass fiber composites. *Composites Part B: Engineering*. 2012. Vol. 43 (2). P. 124–128.

124. Zhang K., Wu K., Zhang Y.-K., Liu H.-F., Shen M.-M., Hu W. Flammability Characteristics and Performance of Flame-Retarded Epoxy Composite Based on Melamine Cyanurate and Ammonium Polyphosphate. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2013. Vol. 52 (5). P. 525–532.

125. Zhou T., Chen W., Duan W., Liu Y., Wang Q. In situ synthesized and dispersed melamine polyphosphate flame retardant epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. Vol. 136 (11). P. 47194.

126. Tang H., Zhu Z., Chen R., Wang J., Zhou H. Synthesis of DOPO-based pyrazine derivative and its effect on flame retardancy and thermal stability of epoxy resin. *Polymers for Advanced Technologies*. 2019. Vol. 3 (9). P. 2331–2339.

127. Chen R., Hu K., Tang H., Wang J., Zhu F., Zhou H. A novel flame retardant derived from DOPO and piperazine and its application in epoxy resin: Flame retardance, thermal stability and pyrolysis behavior. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 166. P. 334–343.

128. Yang S., Hu Y., Zhang Q. Synthesis of a phosphorus–nitrogen-containing flame retardant and its application in epoxy resin. *High Performance Polymers*. 2019. Vol. 31 (2). P. 186–196.

129. Ai L., Chen S., Zeng J., Liu P., Liu W., Pan Y., Liu D. Synthesis and flame retardant properties of cyclophosphazene derivatives containing boron. *Polymer Degradation and Stability*. 2018. Vol. 155. P. 250–261.

130. Liang W., Zhao B., Zhao P., Zhang C., Liu Y. Bisphenol-S bridged penta(anilino)cyclotriphosphazene and its application in epoxy resins: Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 135. P. 140–151.

131. Xu M.-J., Xu G.-R., Leng Y., Li B. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 123. P. 105–114.

132. Zhao B., Liang W.-J., Wang J.-S., Li F., Liu Y.-Q. Synthesis of a novel bridged-cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 133. P. 162–173.

133. Morgan A.B., Benin V., Klosterman D.A., Sulayman A.B., Mukhtar M., Galaska M.L. Organophosphorus-hydrazides as potential reactive flame retardants for epoxy. *Journal of Fire Sciences*. 2019. Vol. 38 (1). P. 28–52.

134. Wang J., Tang H., Yu X., Xu J., Pan Z., Zhou H. Reactive organophosphorus flame retardant for transparency, low-flammability, and mechanical reinforcement epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. Vol. 138 (23). P. 50536.

135. Gu L., Chen G., Yao Y. Two novel phosphorus–nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 108. P. 68–75.

136. Liu Q., Wang D., Li Z., Li Z., Peng X., Liu C., Zheng P. Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. *Materials*. 2020. Vol. 13 (9). P. 2145.

137. Ding J., Tao Z., Zuo X., Fan L., Yang S. Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes. *Polymer Bulletin*. 2009. Vol. 62 (6). P. 829–841.

138. Murias P., Maciejewski H., Galina H. Epoxy resins modified with reactive low molecular weight siloxanes. *European Polymer Journal*. 2012. Vol. 48 (4). P. 769–773.

139. Qiu Y., Qian L., Feng H., Jin S., Hao J. Toughening Effect and Flame-Retardant Behaviors of Phosphaphenanthrene/Phenylsiloxane Bigroup Macromolecules in Epoxy Thermoset. *Macromolecules*. 2018. Vol. 51 (23). P. 9992–10002.

140. Qiu Y., Qian L., Chen Y., Hao J. Improving the fracture toughness and flame retardant properties of epoxy thermosets by phosphaphenanthrene/siloxane cluster-like molecules with multiple reactive groups. *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 178. P. 107481.

141. Yamamoto K., Yamaya M., Yamamoto A., Kobayashi Y. Flame retardant resin compositions. US Patent 6 184 312 B1. C08G 77/06; C08L 71/02; C08L 63/00; C08L 83/04. Appl. No. 09/193 851. Pub. Date 06.02.2001.

142. Akinari Itagaki Masaaki Yamaya Yoshiteru Kobayashi Flame retardant resin compositions. US Patent 6 326 425 B1. C08K 5/54. Appl. No. 09/440 708. Pub. Date 04.12.2001.

143. Bao Q., Wang B., Liu Y., Wang Q., Yang Z. Epoxy resin flame retarded and toughed via flexible siloxane chain containing phosphaphenanthrene. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 172. P. 109055.

144. Gan H., Seraji S.M., Zhang J., Swan S.R., Issazadeh S., Varley R.J. Synthesis of a phosphorus-silicone modifier imparting excellent flame retardancy and improved mechanical properties to a rapid cure epoxy. *Reactive and Functional Polymers*. 2020. Vol. 157. P. 104743.

145. Zhang L., Wang Y., Cai X. Effect of a novel polysiloxane-containing nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of epoxy resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. Vol. 124 (2). P. 791–798.

146. Kang N., Du Z., Li H., Zhang C. Synthesis of polysiloxane-type multifunctional flame retardant and its application in epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 124 (6). P. 4915–4919.

147. Liu Y., Liu W., Yu D. Thermal Properties and Flame Retardancy of Epoxy Resins Modified with Polysiloxane Containing Epoxy Groups and Redistributed Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) Chains. *Iranian Polymer Journal*. 2009. Vol. 18 (6). P. 445–452.

148. Hartmann-Thompson C. (Ed.). Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Advances in Silicon Science*. 2011. 420 p.

149. Zhang W., Camino G., Yang R. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance. *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 67. P. 77–125.

150. Wu K., Song L., Hu Y., Lu H., Kandola B.K., Kandare E. Synthesis and characterization of a functional polyhedral oligomeric silsesquioxane and its flame retardancy in epoxy resin. *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 65 (4). P. 490–497.

151. Lu T., Chen T., Liang G. Synthesis, thermal properties, and flame retardance of the epoxy-silsesquioxane hybrid resins. *Polymer Engineering and Science*. 2007. Vol. 47 (3), P. 225–234.

152. Lu T., Liang G., Peng Y., Chen T. Blended hybrids based on silsesquioxane-OH and epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106 (6). P. 4117–4123.

153. Franchini E., Galy J., Gerard J.-F., Tabuani D., Medici A. Influence of POSS structure on the fire retardant properties of epoxy hybrid networks. *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94 (10). P. 1728–1736.

154. Qian X., Song L., Bihe Y., Yu B., Shi Y., Hu Y., Yuen R.K.K. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: Preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 143 (3). P. 1243–1252.

155. Zhang W., Li X., Yang R. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2011. Vol. 96 (12). P. 2167–2173.
156. Li J., Wang H., Li S. A novel phosphorus–silicon containing epoxy resin with enhanced thermal stability, flame retardancy and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 164. P. 36–45.
157. Song S., Ma J., Cao K., Chang G., Huang Y., Yang J. Synthesis of a novel dicyclic silicon-/phosphorus hybrid and its performance on flame retardancy of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 99, P. 43–52.
158. Wang X., Kalali E.N., Wan J.-T., Wang, D.-Y. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 69. P. 22–46.
159. Shi Y., Li L.-J. Chemically modified graphene: Flame retardant or fuel for combustion? *Journal of Material Chemistry*. 2011. Vol. 21. P. 3277–3279.
160. Yu B., Shi Y., Yuan B., Qiu S., Xing, W., Hu W., Song L., Lo S., Hu, Y. Enhanced thermal and flame retardant properties of flame-retardant-wrapped graphene/epoxy resin nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3. P. 8034–8044.
161. Liao S.-H., Liu P.-L., Hsiao M.-C., Teng C.-C., Wang C.-A., Ger M.-D., Chiang, C.-L. One-Step Reduction and Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus-Based Compound to Produce Flame-Retardant Epoxy Nanocomposite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 51 (12). P. 4573–4581.
162. Jiang S.-D., Bai Z.-M., Tang G., Song L., Stec A. A., Hull T.R., Zhan J., Hu Y. Fabrication of Ce-doped MnO₂ decorated graphene sheets for fire safety applications of epoxy composites: flame retardancy, smoke suppression and mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2 (41). P. 17341–17351.
163. Wang D., Zhou K., Yang W., Xing W., Hu Y., Gong X. Surface Modification of Graphene with Layered Molybdenum Disulfide and Their Synergistic Reinforcement on Reducing Fire Hazards of Epoxy Resins. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52 (50). P. 17882–17890.

164. Wang X., Zhou S., Xing W., Yu B., Feng X., Song L., Hu Y. Self-assembly of Ni–Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. Vol. 1 (13). P. 4383–4390.

165. Wu Q., Zhu W., Zhang C., Liang Z., Wang B. Study of fire retardant behavior of carbon nanotube membranes and carbon nanofiber paper in carbon fiber reinforced epoxy composites. *Carbon*. 2010. Vol. 48 (6). P. 1799–1806.

166. Kuan C.-F., Chen W.-J., Li Y.-L., Chen C.-H., Kuan H.-C., Chiang C.-L. Flame retardance and thermal stability of carbon nanotube epoxy composite prepared from sol–gel method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. Vol. 71(4). P. 539–543.

167. Yu H., Liu J., Wen X., Jiang Z., Wang Y., Wang L., Zheng Y., Fu S., Tang T. Charing polymer wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin. *Polymer*. 2011. Vol. 52 (21). P. 4891–4898.

168. Xu Z., Deng N., Yan L., Chu Z. Functionalized multiwalled carbon nanotubes with monocomponent intumescent flame retardant for reducing the flammability and smoke emission characteristics of epoxy resins. *Polymers for Advanced Technologies*. 2018. Vol. 29 (12). P. 3002–3013.

169. Chai G.-q., Zhu G.-q., Gao Y., Zhou J., Gao S. Flame Retardancy of Carbon Nanotubes Reinforced Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites. *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9 (16). P. 3275.

170. Yang S., Wang J., Huo S., Wang M., Wang J., Zhang B. Synergistic flame-retardant effect of expandable graphite and phosphorus-containing compounds for epoxy resin: Strong bonding of different carbon residues. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 128. P. 89–98.

171. Chiang C.-L., Hsu S.-W. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy/expandable graphite composites. *Polymer International*. 2010. Vol. 59. P. 119–126.

172. Mamani A., Ebrahimi M., Ataefard M. A study on mechanical, thermal and flame retardant properties of epoxy/expandable graphite composites. *Pigment and Resin Technology*. 2017. Vol. 46(2). P. 131–138.

173. Dogan M., Unlu S.M. Flame retardant effect of boron compounds on red phosphorus containing epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 99. P. 12–17.

174. Tang S., Qian L., Qiu Y., Dong Y. Synergistic flame-retardant effect and mechanisms of boron/ phosphorus compounds on epoxy resins. *Polymers for Advanced Technologies*. 2018. Vol. 29 (1). P. 641–648.

175. Zhang F., Chen P., Wang Y., Li S. Smoke suppression and synergistic flame retardancy properties of zinc borate and diantimony trioxide in epoxy-based intumescent fire-retardant coating. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 123 (2). P. 1319–1327.

176. Mahajan D.S., Deshpande T.D., Bari M.L., Patil U.D., Narkhede J.S. Hydrated and anhydrous zinc borate fillers for tuning the flame retardancy of epoxy nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. Vol. 137 (34). P. 48987.

177. Unlu S.M., Dogan S.D., Dogan M. Comparative study of boron compounds and aluminum trihydroxide as flame retardant additives in epoxy resin. *Polymers for Advanced Technologies*. 2014. Vol. 25 (8). P. 769–776.

178. Zhou Y., Feng J., Peng H., Qu H., Hao J. Catalytic pyrolysis and flame retardancy of epoxy resins with solid acid boron phosphate. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 110. P. 395–404.

179. Ai L., Chen S., Zeng J., Yang L., Liu P. Synergistic Flame Retardant Effect of an Intumescent Flame Retardant Containing Boron and Magnesium Hydroxide. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4 (2). P. 3314–3321.

180. Yang H., Wang X., Yu B., Song L., Hu Y., Yuen R.K.K. Effect of borates on thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins using polyhedral oligomeric silsesquioxane as a curing agent. *Thermochimica Acta*. 2012. Vol. 535. P. 71–78.

181. Zhang T., Liu W., Wang M., Liu P., Pan Y., Liu D. Synthesis of a boron/nitrogen-containing compound based on triazine and boronic acid and its flame retardant effect on epoxy resin. *High Performance Polymers*. 2017. Vol. 29 (5). P. 513–523.

182. Longzhen Q., Jianping L., Rongcai X., Baojun Q. Structural Characteristics and Flame-Retardant properties of nanosized magnesium Hydroxide. *Journal of Semiconductors*. 2016. Vol. 24. P. 81–83.

183. Hornsby P.R. The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers. *Fire and Materials*. 1994. Vol. 18 (5). P. 269–276.

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

185. Chen M.-J., Lin Y.-C., Wang X.-N., Zhong L., Li Q.-L., Liu Z.-G. Influence of Cuprous Oxide on Enhancing the Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resins Containing Microencapsulated Ammonium Polyphosphate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54 (51). P. 12705–12713.

186. Лебедев Є.В., Федорченко Є.І., Іщенко С.С., Денисенко В.Д. Вогнестійка полімерна композиція. Пат. 35427 Україна, МПК С 08 L 63/02. № 99105570. Заявл. 12.10.1999. Опубл. 15.03.2001.

187. Chai G., Zhu G., Gao S., Zhou J., Gao Y., Wang Y. On improving flame retardant and smoke suppression efficiency of epoxy resin doped with aluminum trihydroxide. *Advanced Composites Letters*. 2019. Vol. 28. P. 1–12.

188. Айвазян Г.Б., Халтуринский Н.А., Акопян А.А., Рашидян Л.Г. Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов. *Армянский химический журнал*. 1983. № 5. Т. 36. С. 332–335.

189. 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 Resin. 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.

190. 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.

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

192. Дарбинян Э.Г., Мацоян М.С., Саакян А.А., Элизян М.А. Огнестойкие эпоксидные композиции. *Армянский химический журнал*. 1983. № 4. Т. 36. С. 268–69.

193. Есаян Г.Т., Казарян С.М., Ордян М.Б. Медноаммиачные (аминовые) соли циануровой и диаллилизотиоциануровой кислот в качестве антипирецирующих добавок. *Армянский химический журнал*. 1980. № 4. Т. 33. С. 290–294.

194. Ордян М.Б., Рашидян Л.Г., Айвазян Г.Б. и др. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной смесями ароматических диаминов, комплексами солей некоторых металлов с триэтилентетрамином. *Армянский химический журнал*. 1978. № 10. Т. 31. С. 763–767.

195. Comba P., Hambley T.W., Hitchman M.A., Stratemeier H. Interpretation of Electronic and EPR Spectra of Copper(II) Amine Complexes: A Test of the MM-AOM Method. *Inorganic Chemistry*. 1995. Vol. 34 (15). P. 3903–3911.

196. Selvakumaran B., Murali M. Functional mimic for amine and catechol oxidases: Structural, spectral, electrochemical and catalytic properties of mononuclear copper(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*. 2022. Vol. 534. P. 120819.

197. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2014. 154 p.

198. Kokkoros P.A., Rentzeperis P.J. The crystal structure of the anhydrous sulphates of copper and zinc. *Acta Crystallographica*. 1958. Vol. 11 (5). P. 361–364.

199. Bacon G.E., Titterton D.H. Neutron-diffraction studies of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$. *Zeitschrift Für Kristallographie*. 1975. Vol. 141 (5-6). P. 330–341.

200. NFPA 704. Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response.

201. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R. Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historic Pigments (Routledge Series in Conservation and Museology). Butterworth-Heinemann, 2008. 960 p.

202. 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.

203. Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2003. 1086 p.

204. Weast R.C. Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed. CRC Press, 1987. 2440 p.

205. Zhang J. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Copper Compounds. 2000. P. 1–31.

206. Greedon J.E. Encyclopedia of Inorganic chemistry. Magnetic oxides. 1994. P. 1–45.

207. Parhomenko V.-P., Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Technological peculiarities of the obtaining the epoxyamine composites with suppressed combustibility. *5th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials*. Tbilisi, 2017. P. 94.

208. Lavrenyuk H., Parhomenko V.-P., Mykhalichko B. The effect of preparation technology and the complexing on the service properties of self-extinguishing copper(II) coordinated epoxy-amine composites for pouring polymer floors. *International Journal of Technology*. 2019. Vol. 10(2). P. 290–299.

209. Agilent CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England. Yarnton, England: Oxford Diffraction. 2014.

210. Sheldrick G.M. SHELXS–97 and SHELXL–97. Programs for the solution and refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany. 1997.

211. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica. Section A. Foundations and Advances*. 2008. Vol. 64(1). P. 112–122.

212. Farrugia L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*. 1999. Vol. 32(4). P. 837–838.
213. Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Schneider T.R., Sawaya M.R. Crystal structure refinement: a crystallographer's guide to SHELXL. Oxford University Press: Oxford, New York, 2006. 213 p.
214. Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. Refinement of twinned structures with SHELXL97. *Acta Crystallographica. Section B. Structural Science, Crystal engineering and Materials*. 1998. Vol. 54 (4). P. 443–449.
215. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica. Section A. Foundations and Advances*. 2015. Vol. 71 (1). P. 3–8.
216. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica. Section C. Structural Chemistry*. 2015. Vol. 71 (1). P. 3–8.
217. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42 (2). P. 339–341.
218. Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact. Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
219. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
220. Louër D., Louër M. Méthode d'essais et erreurs pour l'indexation automatique des diagrammes de poudre. *Journal of Applied Crystallography*. 1972. Vol. 5. P. 271–275.
221. Boultif A., Louër D. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*. 1991. Vol. 24. P. 987–993.
222. Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin Yu.N., Pecharsky V.K., Baumgartner B., Wolfel E. Use of the CSD program package for structure determination from powder data. *Materials Science Forum*. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.

223. Boultif A., Louër D. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*. 1991. Vol. 24 (6). P. 987–993.

224. Frank L.P. Elementary Quantum Chemistry. McGraw-Hill Inc., New York. 1990.

225. HyperChem: Molecular modeling system. Hypercube, Inc., Release 8.0.6, Florida. USA. 1995–2009.

226. Hurley M.J. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. Springer, New York. 2016. 603 p.

227. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: Synthesis, crystal and of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate molecular electronic structure and its fire retardant properties. *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1095. P. 34–41.

228. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins. *Journal of Coordination Chemistry*. 2016. Vol. 69 (18). P. 2666–2676.

229. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridesilicate. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13(1). P. 3060–3069.

230. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. A flame retardant-hardener for epoxy resins: Synthesis, structural, and DFT studies of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ complex. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45(6). P. 1865–1872.

231. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Olijnyk V., Mykhalichko B. Stereochemical aspect of influence of $[\text{Cu}(\text{diethylenetriamine})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chelate compound onto

combustibility decrease of epoxy-amine composite materials. *Third EuChemS Inorganic Chemistry Conference "Chemistry over the horizon"*. Wrocław, 2015. P. 231.

232. Desiraju G.R. Hydrogen bonds and other intermolecular interactions in organometallic crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 2000. Vol. 21. P. 3745–3751.

233. Desiraju G.R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders. *Accounts of Chemical Research*. 2002. Vol. 35(7). P. 565–573.

234. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Рентгенофазовий та ІЧ-спекроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксидних композицій за участю антипірену $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Вопросы химии и химической технологии*. 2016. Т 5–6 (109). С. 73–77.

235. Youngme S., Chaichit N., Kongsaree P., van Albada G. A., Reedijk J. Synthesis, structure, spectroscopy, and magnetism of two new dinuclear carbonato-bridged Cu(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*. 2001. Vol. 324(1–2). P. 232–240.

236. Clemente D.A. A study of the 8466 structures reported in *Inorganica Chimica Acta*: 52 space group changes and their chemical consequences. *Inorganica Chimica Acta*. 2005. Vol. 358(6). P. 1725–1748.

237. Marsh R. E. Space group Cc: an update. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 2004. Vol. 60(2). P. 252–253.

238. Пастухов П.В., Петровський В.Л., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Ефективні антипірени епоксидних смол: синтез, будова, властивості. *Пожарна безпека*. 2020. № 36. С. 101–107.

239. Mykhalichko B., Lavrenyuk H. Using the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ chelate complex as an efficient flame retardant-hardener for epoxy resins. *Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference "Prospects and Achievements in Applied and Basic science"*. Budapest, 2021. P. 73–75.

240. Galwey A.K., Brown M.E. Thermal decomposition of ionic solids. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1999. 624 p.

241. Пастухов П.В., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Металокомплекси – як ефективні антипірени-затвердники епоксидних композицій. *Матеріали*

Міжнародної науково-практичної конференції “Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації”. Львів, 2016. С. 324–325.

242. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Фізико-хімічні передумови зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій, модифікованих хелатними купрокомплексами. *Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2017. С.231–232.

243. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Нове покоління самозгасаючих епоксидних композицій затверднених купрум(II) координованими амінами. *Тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії*. Дніпро, 2018. С. 171.

244. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Новий підхід щодо запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, зумовлених горінням полімерів. *Матеріали Науково-практичного семінару “Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація”*. Харків, 2019. С.89–91.

245. Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Technology for producing hardcombustible epoxy-amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *6-th International symposium on polymers and advanced materials*. Batumi, 2019. P. 66.

246. Dannenberg H. Determination of functional groups in epoxy resins by near-infrared spectroscopy. *Polymer Engineering and Science*. 1963. Vol. 3(1). P. 78–88.

247. Cholake S.T., Mada M.R., Singh Raman R.K., Bai Yu, Zhao X.L., Rizkalla S., Bandyopadhyay S. Quantitative Analysis of Curing Mechanisms of Epoxy Resin by Mid- and Near-Fourier Transform Infra Red Spectroscopy. *Defence Science Journal*. 2014. Vol. 64(3). P. 314–321.

248. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites. *Fire Safety Journal*. 2016. Vol. 80. P. 30–37.

249. Лавренюк О.І. Компонентний склад та токсичність продуктів термоокисної деструкції епоксиолімерів. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2013. № 7. С. 189–193.

250. Paterson-Jones J.C., Smith D.A. The Thermal Degradation of a Amine-Cured Epoxide Resin of Temperatures between 200° and 310°C. *Journal of Applied Polymer Science*. 1968. Vol. 12(7). P. 1601–1620.

251. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю. Патент на винахід №109187 Україна: МПК С08L63/00. №а201311816; заявл. 07.10.2013; опубл. 27.07.2015, Бюл. №14. 2с.

252. Лавренюк О., Михалічко Б., Петровський В. Технологія приготування композицій для отримання самогасних епоксиамінних полімерів. *Збірник наукових праць: XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”*. Львів, 2015. С. ТЗ.

253. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Висока опірність до термоокисної деструкції як передумова зниження горючості металумісних епоксиполімерів. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2017. С. 6.

254. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Самозгасаюча епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням. Патент на винахід №114557 Україна: МПК С08L63/00. №а201510072; заявл. 15.10.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. №12. 2с.

255. Пастухов П.В., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Зниження пожежної небезпеки епоксиамінних композицій структурованих хелатним купрокомплексом. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2016. № 13. С. 116–121.

256. Пастухов П.В., Кочубей В.В., Михалічко Б.М., Лавренюк О.І. Термоокисна деструкція модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксиамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2016. №28. С. 101–105.

257. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko V. Metal coordinated epoxy polymers with suppressed combustibility. Preparation technology, thermal degradation, and combustibility test of new epoxy-amine polymers containing

the curing agent with chelated copper(II) carbonate. *Fire and materials*. 2018. Vol. 42. (3). P. 266–277.

258. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Дериватографічні дослідження металкоординованих епоксіамінних композицій. *Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2016. С. 220–222.

259. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пархоменко В.-П.О. Антипірен-отверджувач для епоксидних смол та самозгасаюча епоксіамінна композиція. Патент на винахід № 118709 Україна: МПК C08L63/00. №a201702083; заявл. 06.03.2017; опубл. 25.02.2019, Бюл. №4. 2с.

260. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Kochubei V., Mykhalichko O. Novel CuSiF_6 -coordinated epoxy–amine composites with reduced combustibility: Elaboration, thermal-oxidative behavior, and ignition susceptibility. *Polymer Bulletin*. 2022. Vol. 79(1). P. 157–178.

261. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Development and thermal behavior of a new type of polymer materials with reduced combustibility based on epoxy–amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. Vol. 147(3). P. 2197–2207.

262. Пархоменко В.-П.О., Кочубей В.В., Михалічко Б.М., Лавренюк О.І., Павловський Ю.П. Вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2017. №30. С. 132–136.

263. Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann, 1997. 1341 p.

264. Butler I.S., Harrod J.F. *Inorganic Chemistry: Principles and Applications*. Benjamin-Cummings Pub Co, 1989. 784 p.

265. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2656 p.

266. Hilado C J. *Flammability Handbook for Plastics* (5th edition). Lancaster (UK): Technomic Publishing Co. Inc, 1998. 326 p.

267. Jianjun Li, Yuxiang Ou. Theory of Flame Retardation of Polymeric Materials. Berlin/Munich/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2019.

268. Bradley H.H. Theory of Ignition of a Reactive Solid by Constant Energy Flux. *Combustion Science and Technology*. 1970. Vol. 2(1). P. 11–20.

269. Han D., Zhang J., Huang J., Lian Y., He G. A review on ignition mechanisms and characteristics of magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8(2). P. 329–344.

270. Eckhoff R.K. Measuring hot-surface minimum ignition temperatures of dust clouds – History, present, future. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2019. Vol. 59. P. 63–73.

271. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M. Development of modified self-extinguishing epoxy-amine polymers. *4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials*. Batumi, 2015. P. 81.

272. Пархоменко В.-П., Лавренюк О., Михалічко Б. Виняткова роль комплексоутворення в системі сіль купруму(II) – амінний затвердник – епоксидна смола у зниженні горючості епоксіамінних композицій. *Збірник наукових праць: XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”*. Львів, 2017. С. Н1.

273. Пастухов П., Лавренюк О., Михалічко Б., Петровський В. Особливості впливу купрум(II) карбонату на схильність до займання епоксіамінних композицій. *Пожжежна безпека*. 2018. № 33. С. 73–78.

274. Galwey A.K., Brown M.E. Thermal Decomposition of Ionic Solids. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1999. 597 p.

275. Harris A.D., Kalbus L.H. Decomposition of copper(II) sulfate pentahydrate: A sequential gravimetric analysis. *Journal of Chemical Education*. 1979. Vol. 56(6). P. 417–418.

276. Brown I.W.M., Mackenzie K.J.D., Gainsford G.J. Thermal decomposition of the basic copper carbonates malachite and azurite. *Thermochimica Acta*. 1984. Vol. 75(1–2). P. 23–32.

277. Koga N., Tanaka H. Thermal decomposition of copper(II) and zinc carbonate hydroxides by means of TG-MS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. Vol. 82(3). P. 725–729.

278. Turns R. S. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2012. 754 p.

279. Liberman M. A. *Introduction to Physics and Chemistry of Combustion: Explosion, Flame, Detonation*. 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 365 p.

280. Le Bras M., Wilkie C.A., Bourbigot S. *Fire Retardancy of Polymers New Applications of Mineral Fillers*. 1st ed. The Royal Society of Chemistry, 2005. 436 p.

281. Kiliaris P., Papaspyrides C.D. *Polymers on Fire. Polymer Green Flame Retardants*. 2014. P. 1–43.

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

283. Scharrel 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.

284. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Зниження горючості синтетичних полімерів шляхом введення *in situ* антипіренових композицій на основі солей *d*-металів. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції “Об’єднання теорії та практики – запорука підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів”*. Харків, 2013. С. 292.

285. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В., Петровський В.Л. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксидні композиції: технологія отримання та горючі властивості. *Пожарна безпека*. 2014. № 25. С. 69–73.

286. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Нові антипірени для епоксидних полімерів. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія та практика)”*. Харків, 2014. С. 99.

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

288. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Застосування купрум(II) карбонату як спосіб зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій. *Scientific Journal "Science Rise"*. 2016. №5/2(22). С. 25–29.

289. Пархоменко В.-П., Лавренюк Е., Мыхаличко Б. Трудногорючие эпоксиаминные композиции: принципы формирования и регулирования показателей пожароопасности. *Вестник Кошетауского технического института*. 2018. № 1(29). С. 56–61.

290. Пархоменко В.-П., Лавренюк О., Михалічко Б. Новий підхід у створенні важкогорючих матеріалів на основі епоксіамінних композицій. *Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції "Пожежна безпека: проблеми та перспективи"*. Харків, 2018. С. 195–196.

291. Khalturinskii N.A., Berlin A.A. On Reduction of Combustibility of Polymeric Materials. *International Journal of Polymeric Materials*. 1990. Vol. 14 (1–2). P. 109–125.

292. Van Krevelen D. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. *Polymer*. 1975. Vol. 16 (8). P. 615–620.

293. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Вплив солей перехідних металів на горючість епоксиполімерних матеріалів. *Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення: Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Львів, 2022. С. 23–25.

294. Horrocks A.R. Chapter 1 – Fundamentals: Flammability, ignition, and fire spread in polymers. *Analysis of Flame Retardancy in Polymer Science*, 2022. P. 1–72.

295. Fernández-pello A., Williams F.A. A theory of laminar flame spread over flat surfaces of solid combustibles. *Combustion and Flame*. 1977. Vol. 28. P. 251–277.

296. Пастухов П.В., Кочубей В.В., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Хімічностійкі вогнезахисні покриття на основі модифікованих купрум(II) карбонатом епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2019. № 34. С. 66–71.

297. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Хімічна взаємодія солей *d*-металів з полімерною матрицею як запорука зниження швидкості поширення полум'я при горінні епоксиполімерів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2019. С. 190–191.

298. Seader J.D., Einhorn I.N. Some physical, chemical, toxicological, and physiological aspects of fire smokes. *Symposium (International) on Combustion*. 1977. Vol. 16(1). P. 1423–1445.

299. Einhorn I.N. Physiological and toxicological aspects of smoke produced during the combustion of polymeric materials. *Environmental Health Perspectives*. 1975. Vol. 11. P. 163–189.

300. Prado G., Jagoda J., Lahaye J. Smoke formation by combustion of polymeric materials. *Fire Safety Journal*. 1978. Vol. 1 (4–5). P. 229–235.

301. Григоренко О.М. Теоретичні передумови вибору добавок для зниження димоутворювальної здатності епоксиполімерів. *Проблеми пожежної безпеки*. 2014. Вип. 36. С. 77–82.

302. David C. Chapter 1. Thermal Degradation of Polymers. *Comprehensive Chemical Kinetics*. 1975. Vol. 14. P. 1–173.

303. Яковлева Р.А., Попов Ю.В., Григоренко О.М. Основні шляхи зниження горючості та димоутворюючої здатності епоксидних полімерів. *Проблеми пожежної безпеки*. 2005. Вип. 17. С. 209–214.

304. Lavrenyuk H., Mykhalichko V., Garanyuk P., Mykhalichko O. New copper(II)-coordinated epoxy-amine polymers with flame-self-extinguishment properties: Elaboration, combustibility testing, and flame propagation rate measuring. *Fire and Materials*. 2020. Vol. 44 (6). P. 825–834.

305. Пастухов П.В., Петровський В.Л., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Пожежна небезпека та фізико-хімічні властивості епоксіамінних композицій, що

містять антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{DETA})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Пожжежна безпека*. 2021. № 38. С. 18–23.

306. Лавренюк О., Михалічко Б. Екологічний аспект використання солей *d*-металів для зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. *Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2022. С. 145.

307. Попов Ю.В., Григоренко А.Н., Пономарев В.А. Вплив металовмісних добавок на механізми зниження димоутворення епоксиполімерних композицій *Проблеми пожежної безпеки*. 2012. Вип. 31. С. 155–159.

308. Bryk M.T. Degradation of filled polymers: High temperature and thermal-oxidative processes. Ellis Horwood Limited. 1991. 240 p.

309. Lavrenyuk H., Mykhalichko V. Principles of controlled effects on performance properties of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. Vol. 5 (126). P. 58–64.

310. Пастухов П.В., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Експлуатаційні властивості матеріалів на основі самозгасаючих епоксидних композицій. *Вісник Київського Національного університету технологій та дизайну*. 2016. №3 (98). С. 154–159.

311. Van Vleck J.H. Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group. *Physical Review*. 1932. Vol. 41 (2). P. 208–215.

312. Lavrenyuk H., Mykhalichko V. Cu(II)–(Polyamine) chelation as an efficient way of reducing combustibility of epoxy-amine composites modified by copper(II) inorganic salts. *Матеріали V Міжнародної конференції “Весняні наукові читання”*. Київ, 2020. С. 61–64.

313. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Поліамінові хелатні комплекси неорганічних солей купруму(II) як ефективні антипірени-затвердники для епоксидних смол. *Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції*

“*Science, Society, Education: Topical Issues and Development Prospects*”. Харків, 2020. С.169–173.

314. Лавренюк О.І., Михалічко О.Б., Щербина О.М., Михалічко Б.М. Електронно-молекулярна структура хелатного комплексу купрум(II) сульфату з діетилентриаміном. *Збірник наукових праць: XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”*. Львів, 2015. С. Н1.

315. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Перспективи отримання важкогорючих матеріалів на основі епоксіамінних композицій з ефектом самозгасання в умовах пожежі. *Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*. Дніпро, 2020. С. 31–32.

316. Lavrenyuk H., Mykhalichko V., Parhomenko V.-P. Квантово-хімічне моделювання поведінки хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ – антипірену-затвердника епоксидних смол в умовах горіння. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. Vol. 3 (118). P. 31–36.

317. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Електронно-стереохімічні передумови хелатування купрум(II) гексафлуорсилікату амінними затвердниками епоксидних смол. *Збірник наукових праць XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*. Львів, 2019. С. 317.

318. Lavrenyuk H., Hamerton I., Mykhalichko V. Tuning the properties for the self-extinguishing epoxy-amine composites containing copper-coordinated curing agent: Flame tests and physical–mechanical measurements. *Reactive and Functional Polymers*. 2018. Vol. 129. P. 92–105.

319. Hamerton I., Howlin B., Jepson P. Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins. *Coordination Chemistry Reviews*. 2002. Vol. 224. P. 67–85.

320. Penn L.S., Ciao T.T. Epoxy resins. *Handbook of Composites*. Boston: Springer, 1982. P. 57 – 88.

321. Hamerton I. Recent Developments in Epoxy Resins – Rapra Review Reports, 1996. Vol. 8 (7). 186 p.

322. Lavrenyuk H., Mykhalichko B. DFT study on thermochemistry of the combustion of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) sulfate. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. Vol. 6 (121). P. 42–48.

323. Mykchalitchko O.B., Shcherbyna O.M., Mykchalitchko B.M., Lavreniuk O.I. Quantum-chemical modeling of the quantitative parameters that determine the fire safety of the aniline in bound state with copper(II) chloride. *Пожжежна безпека*. 2013. №23. С. 116–120.

324. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2017. № 15. С. 94–100.

325. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Металокомплекси – як перспективні антипірени епоксиполімерів. *Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку: Матеріали 19 Всеукраїнської науково-практичної конференції*. Київ: ІДУЦЗ, 2017. С. 330–331.

326. Gibson G. Epoxy Resins. *Brydson's Plastics Materials*, 2017. P. 773–797.

327. Chen X.M., Ellis B. Coatings and other applications of epoxy resins. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1993. P. 303–325.

328. Koyuncu M. Experimental investigation of epoxy matrix and pine sawdust reinforced wood-polymer composite materials. *Bioresources*. 2022. Vol. 17 (1). P. 1161–1172.

329. Zhong J., Huang Y., Chen Y., Li L., Guo C. Synthesis of eugenol-modified epoxy resin and application on wood flame retardant coating. *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 183. P. 114979.

330. Sethurajaperumal A., Manohar A., Banerjee A., Varrla E., Wang H., Ostrikov K. (Ken). A thermally insulating vermiculite nanosheet–epoxy nanocomposite paint as a fire-resistant wood coating. *Nanoscale Advances*. 2021. Vol. 3 (14). P. 4235–4243.

331. Пархоменко В.-П.О., Борисяк П.Б., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Технологія вогнезахисту деревини покриттями на основі модифікованих

епоксіамінних композицій. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. 2022. № 1 (13). Р. 80–87.

332. Mykhalichko B., Lavrenyuk H. Flame Protection Technologies for Wood: Developing and Testing for Fire of Timbers with a Flame-retardant Coating Based on the Epoxy-amine Composite Modified by Copper(II) Hexafluorosilicate. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2022. Vol. 66 (2). P. 304–312.

333. Лавренюк Е.И., Мыхаличко Б.М. Эпоксидные покрытия – как эффективные средства огнезащиты древесины. *Материалы IX Международного научного семинара “Пожарная безопасность объектов хозяйствования”*. Кокшетау, 2020. С. 42–43.

334. Kochubei V., Mykhalichko B., Lavrenyuk H. Elaboration, thermogravimetric analysis, and fire testing of a new type of wood-sawdust composite materials based on epoxy-amine polymers modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Fire and Materials*. 2022. Vol. 46 (3). P. 587–594.

335. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Дерево-стружкові композиційні матеріали зі зниженою пожежною небезпекою на основі модифікованих епоксидних смол. *V Всеукраїнська наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*. Дніпро, 2021. С. 30–31.

ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях, включених до категорії «А» Переліку наукових фахових видань України, або у закордонних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection:

1. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Рентгенофазовий та ІЧ-спекроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксиамінних композицій за участю антипірену $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2016. Vol. 5–6 (109). С. 73–77. (Scopus Q4)

2. **Lavrenyuk H.**, Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites. *Fire Safety Journal*. 2016. Vol. 80. P. 30–37. (Scopus Q1).

3. **Lavrenyuk H.**, Hamerton I., Mykhalichko B. Tuning the properties for the self-extinguishing epoxy-amine composites containing copper-coordinated curing agent: Flame tests and physical-mechanical measurements. *Reactive and functional polymers*. 2018. Vol. 129. P. 95–102. (Scopus Q1).

4. **Lavrenyuk H.**, Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Metal coordinated epoxy polymers with suppressed combustibility. Preparation technology, thermal degradation, and combustibility test of new epoxy-amine polymers containing the curing agent with chelated copper(II) carbonate. *Fire and materials*. 2018. Vol. 42. (3). P. 266–277. (Scopus Q2).

5. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Parhomenko V.-P. Квантово-хімічне моделювання поведінки хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ – антипірену-затвердника епоксидних смол в умовах горіння. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. Vol. 3 (118). P. 31–36. (Scopus Q4).

6. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. DFT study on thermochemistry of the combustion of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II)

sulfate. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. Vol. 6 (121). P. 42–48. (Scopus Q4).

7. **Lavrenyuk H.**, Parhomenko V.-P., Mykhalichko B. The effect of preparation technology and the complexing on the service properties of self-extinguishing copper (II) coordinated epoxy-amine composites for pouring polymer floors. *International Journal of Technology*. 2019. Vol. 10 (2). P. 290–299. (Scopus Q1).

8. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. Principles of controlled effects on performance properties of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. Vol. 5 (126). P. 58–64. (Scopus Q3).

9. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Garanyuk P., Mykhalichko O. New copper(II)-coordinated epoxy-amine polymers with flame-self-extinguishment properties: Elaboration, combustibility testing, and flame propagation rate measuring. *Fire and Materials*. 2020. Vol. 44 (6). P. 825–834. (Scopus Q2).

10. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Kochubei V., Mykhalichko O. Novel CuSiF_6 -coordinated epoxy–amine composites with reduced combustibility: Elaboration, thermal-oxidative behavior, and ignition susceptibility. *Polymer Bulletin*. 2022. Vol. 79 (1). P. 157–178. (Scopus Q2).

11. **Lavrenyuk H.**, Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Development and thermal behavior of a new type of polymer materials with reduced combustibility based on epoxy–amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. Vol. 147 (3). P. 2197–2207. (Scopus Q2).

12. Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.** Flame Protection Technologies for Wood: Developing and Testing for Fire of Timbers with a Flame-retardant Coating Based on the Epoxy-amine Composite Modified by Copper(II) Hexafluorosilicate. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2022. Vol. 66 (2). P. 304–312. (Scopus Q3).

13. Kochubei V., Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.** Elaboration, thermogravimetric analysis, and fire testing of a new type of wood-sawdust composite materials based on epoxy–amine polymers modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Fire and Materials*. 2022. Vol. 46 (3). P. 587–594. (Scopus Q2).

Статті в наукових періодичних виданнях інших держав:

14. Пархоменко В.-П., Лавренюк Е., Мыхаличко Б. Трудногорючие эпоксиаминные композиции: принципы формирования и регулирования показателей пожароопасности. *Вестник Кокшетауского технического института*. 2018. № 1 (29). С. 56–61.

15. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Застосування купрум(II) карбонату як спосіб зниження пожежної небезпеки епоксиамінних композицій. *Scientific Journal "Science Rise"*. 2016. №5/2 (22). С. 25–29.

Статті у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України:

16. Лавренюк О.І. Безшовні наливні підлоги пониженої горючості. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2012. №2 (26). С. 187–190.

17. Лавренюк О.І. Вплив дисперсних наповнювачів на горючість та фізико-механічні властивості епоксидних композицій. *Пожежна безпека: теорія і практика*. 2013. №13. С. 66–70.

18. Лавренюк О.І. Компонентний склад та токсичність продуктів термоокисної деструкції епоксиолімерів. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2013. № 7. С. 189–193.

19. Лавренюк О.І. Застосування мінеральних наповнювачів для зниження горючості епоксиолімерів. *Пожежна безпека*. 2013. №22. С. 163–166.

20. Мукчалітчко О.В., Shcherbyna O.M., Мукчалітчко В.М., Лавреніук О.І. Quantum-chemical modeling of the quantitative parameters that determine the fire safety of the aniline in bound state with copper(II) chloride. *Пожежна безпека*. 2013. №23. С. 116–120.

21. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В., Петровський В.Л. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксиамінні композиції: технологія отримання та горючі властивості. *Пожежна безпека*. 2014. № 25. С. 69–73.

22. Пастухов П.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій структурованих хелатним купрокомплексом. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2016. № 13. С. 116–121.

23. Пастухов П.В., Кочубей В.В., Михалічко Б.М., **Лавренюк О.І.** Термоокисна деструкція модифікованих купрум(II) карбонатом самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2016. №28. С. 101–105.

24. Пастухов П.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Експлуатаційні властивості матеріалів на основі самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Вісник Київського Національного університету технологій та дизайну*. 2016. №3 (98). С. 154–159.

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

26. 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.

27. Пархоменко В.-П.О., Кочубей В.В., Михалічко Б.М., **Лавренюк О.І.**, Павловський Ю.П. Вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2017. №30. С. 132–136.

28. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2017. № 15. С. 94–100.

29. Пастухов П., **Лавренюк О.**, Михалічко Б., Петровський В. Особливості впливу купрум(II) карбонату на схильність до займання епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2018. № 33. С. 73–78.

30. Пастухов П.В., Кочубей В.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Хімічності вогнезахисні покриття на основі модифікованих купрум(II) карбонатом епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*. 2019. № 34. С. 66–71.

31. Пастухов П.В., Петровський В.Л., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Ефективні антипірени епоксидних смол: синтез, будова, властивості. *Пожежна безпека*. 2020. № 36. С. 101–107.

32. Пастухов П.В., Петровський В.Л., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Пожежна небезпека та фізико-хімічні властивості епоксіамінних композицій, що містять антипірен-затвердник $[\text{Cu}(\text{DETA})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Пожежна безпека*. 2021. № 38. С. 18–23.

33. Пархоменко В.-П.О., Борисяк П.Б., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Технологія вогнезахисту деревини покриттями на основі модифікованих епоксіамінних композицій. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. 2022. № 1(13). Р. 80–87.

Патенти на винахід:

34. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю. Патент на винахід №109187 Україна: МПК С08L63/00. №а201311816; заявл. 07.10.2013; опубл. 27.07.2015, Бюл. №14. 2с.

35. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Самозгасаюча епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням. Патент на винахід №114557 Україна: МПК С08L63/00. №а201510072; заявл. 15.10.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. №12. 2с.

36. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пархоменко В.-П.О. Антипірен-отверднувач для епоксидних смол та самозгасаюча епоксіамінна композиція. Патент на винахід № 118709 Україна: МПК С08L63/00. №а201702083; заявл. 06.03.2017; опубл. 25.02.2019, Бюл. №4. 2с.

Статті, які додатково відображають наукові результати дисертації:

37. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylene-triamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties. *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1095. P. 34–41. (Scopus Q3).

38. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins. *Journal of Coordination Chemistry*. 2016. Vol. 69 (18). P. 2666–2676. (Scopus Q2).

39. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridosilicate. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13 (1). P. 3060–3069. (Scopus Q1).

40. Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko O. A flame retardant-hardener for epoxy resins: Synthesis, structural, and DFT studies of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ complex. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45 (6). P. 1865–1872. (Scopus Q3).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

41. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Зниження горючості синтетичних полімерів шляхом введення *in situ* антипіренових композицій на основі солей *d*-металів. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції “Об’єднання теорії та практики – запорука підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів”*. Харків, 2013. С. 292.

42. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Нові антипірени для епоксидних полімерів. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія та практика)”*. Харків, 2014. С. 99.

43. **Лавренюк О.**, Михалічко Б., Петровський В. Технологія приготування композицій для отримання самогасних епоксiamінних полімерів. *Збірник наукових праць: XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”*. Львів, 2015. С. Т3.

44. **Лавренюк О.І.**, Михалічко О.Б., Щербина О.М., Михалічко Б.М. Електронно-молекулярна структура хелатного комплексу купрум(II) сульфату з діетилентриаміном. *Збірник наукових праць: XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”*. Львів, 2015. С. Н1.

45. **Lavrenyuk O.I.**, Mykhalichko V.M. Development of modified self-extinguishing epoxy-amine polymers. *4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials*. Batumi, 2015. P. 81.

46. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko O., Olijnyk V., Mykhalichko B. Stereochemical aspect of influence of $[\text{Cu}(\text{diethylenetriamine})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chelate compound onto combustibility decrease of epoxy-amine composite materials. *Third EuCheMS Inorganic Chemistry Conference “Chemistry over the horizon”*. Wrocław, 2015. P. 231.

47. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Дериватографічні дослідження металкоординованих епоксiamінних композицій. *Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2016. С. 220–222.

48. Пастухов П.В., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Металокомплекси – як ефективні антипірени-затвердники епоксидних композицій. *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації”*. Львів, 2016. С. 324–325.

49. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Фізико-хімічні передумови зниження пожежної небезпеки епоксiamінних композицій, модифікованих хелатними купрокомплексами. *Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2017. С.231–232.

50. Пархоменко В.-П., **Лавренюк О.**, Михалічко Б. Виняткова роль комплексоутворення в системі сіль купруму(II) – амінний затвердник – епоксидна

смола у зниженні горючості епоксіамінних композицій. *Збірник наукових праць: XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”*. Львів, 2017. С. Н1.

51. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Металокомплекси – як перспективні антипірени епоксиполімерів. *Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку: Матеріали 19 Всеукраїнської науково-практичної конференції*. Київ: ІДУЦЗ, 2017. С. 330–331.

52. Пархоменко В.-П.О., **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Висока опірність до термоокисної деструкції як передумова зниження горючості металумісних епоксиполімерів. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2017. С. 6.

53. Parhomenko V.-P., **Lavrenyuk O.**, Mykhalichko B. Technological peculiarities of the obtaining the epoxyamine composites with suppressed combustibility. *5th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials*. Tbilisi, 2017. P. 94.

54. Пархоменко В.-П., **Лавренюк О.**, Михалічко Б. Новий підхід у створенні важкогорючих матеріалів на основі епоксіамінних композицій. *Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції “Пожезна безпека: проблеми та перспективи”*. Харків, 2018. С. 195–196.

55. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Нове покоління самозгасаючих епоксидних композицій затверднених купрум(II) координованими амінами. *Тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії*. Дніпро, 2018. С. 171.

56. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Новий підхід щодо запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, зумовлених горінням полімерів. *Матеріали Науково-практичного семінару “Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація”*. Харків, 2019. С.89–91.

57. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Хімічна взаємодія солей *d*-металів з полімерною матрицею як запорука зниження швидкості поширення полум'я при горінні епоксиполімерів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації*

надзвичайних ситуацій: *Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2019. С. 190–191.

58. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Електронно-стереохімічні передумови хелатування купрум(II) гексафлуорсилікату амінними затвердниками епоксидних смол. *Збірник наукових праць XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*. Львів, 2019. С. 317.

59. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. Technology for producing hardcombustible epoxy-amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *6-th International symposium on polymers and advanced materials*. Batumi, 2019. P. 66.

60. **Lavrenyuk H.**, Mykhalichko B. Cu(II)–(Polyamine) chelation as an efficient way of reducing combustibility of epoxy-amine composites modified by copper(II) inorganic salts. *Матеріали V Міжнародної конференції “Весняні наукові читання”*. Київ, 2020. С. 61–64.

61. **Лавренюк Е.И.**, Мыхаличко Б.М. Эпоксидные покрытия – как эффективные средства огнезащиты древесины. *Материалы IX Международного научного семинара “Пожарная безопасность объектов хозяйствования”*. Кокшетау, 2020. С. 42–43.

62. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Перспективи отримання важкогорючих матеріалів на основі епоксіамінних композицій з ефектом самозгасання в умовах пожежі. *Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*. Дніпро, 2020. С. 31–32.

63. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Поліамінові хелатні комплекси неорганічних солей купруму(II) як ефективні антипірени-затвердники для епоксидних смол. *Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції “Science, Society, Education: Topical Issues and Development Prospects”*. Харків, 2020. С.169–173.

64. Mykhalichko B., **Lavrenyuk H.** Using the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ chelate complex as an efficient flame retardant-hardener for epoxy resins. *Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference “Prospects and Achievements in Applied and Basic science”*. Budapest, 2021. P. 73–75.

65. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Дерево-стружкові композиційні матеріали зі зниженою пожежною небезпекою на основі модифікованих епоксидних смол. *V Всеукраїнська наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*. Дніпро, 2021. С. 30–31.

66. **Лавренюк О.**, Михалічко Б. Екологічний аспект використання солей d-металів для зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. *Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”*. Черкаси, 2022. С. 145.

67. **Лавренюк О.І.**, Михалічко Б.М. Вплив солей перехідних металів на горючість епоксиполімерних матеріалів. *Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення: Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Львів, 2022. С. 23–25.

ДОДАТОК Б

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Всеукраїнська науково-практична конференція “Об’єднання теорії та практики – запорука підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів”

м. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 21 березня 2013 р., форма участі – заочна.

2. Всеукраїнська науково-практична конференція “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія та практика)”

м. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 12 березня 2014 р., форма участі – заочна.

3. XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”

м. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 25 травня 2015 р., форма участі – очна (усна доповідь).

4. XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”

м. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 25 травня 2015 р., форма участі – очна (стендова доповідь).

5. 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials
Batumi, Georgia: Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Shota Rustaveli
Batumi State University, 1 – 4 липня 2015 р., форма участі – заочна.

6. Third EuCheMS Inorganic Chemistry Conference “Chemistry over the horizon”

Wrocław, Poland: University of Wrocław, 28 червня – 1 липня 2015 р., форма участі – заочна.

7. VII Міжнародна науково-практична конференція “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”

м. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 19 – 20 травня 2016 р., форма участі – очна.

8. Міжнародна науково-практична конференція “Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації”

м. Львів: Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, 20 жовтня 2016 р., форма участі – очна.

9. VIII Міжнародна науково-практична конференція “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”

м. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 18 – 19 травня 2017 р., форма участі – заочна.

10. XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”

м. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 28 – 31 травня 2017 р., форма участі – очна.

11. 19 Всеукраїнська науково-практична конференція “Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку”

м. Київ: Інститут державного управління у сфері цивільного захисту, 10 – 11 жовтня 2017 р., форма участі – заочна.

12. VII Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”

м. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 20 – 21 жовтня 2017 р., форма участі – очна.

13. 5th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials.

Tbilisi, Georgia: Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, 2 – 5 липня 2017 р., форма участі – заочна.

14. Всеукраїнська науково-практична конференція “Пожежна безпека: проблеми та перспективи”

м. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 1–2 березня 2018 р., форма участі – заочна.

15. XX Українська конференція з неорганічної хімії

м. Дніпро: ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, 17–20 вересня 2018 р., форма участі – заочна.

16. Науково-практичний семінар “Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація”

м. Харків, Національний університет цивільного захисту України, 1 – 21 лютого 2019 р., форма участі – заочна.

17. X Міжнародна науково-практична конференція “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”

м. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 11 – 12 квітня 2019 р., форма участі – заочна.

18. XVII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019”

м. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 2 – 5 червня 2019 р., форма участі – очна.

19. 6-th International symposium on polymers and advanced materials

Batumi, Georgia: Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Batumi Shota Rustaveli State University, 17 – 20 липня 2019 р., форма участі – заочна.

20. V Міжнародна конференція “Весняні наукові читання”

м. Київ: Центр наукових публікацій, 30 квітня 2020 р., форма участі – заочна.

21. IX Международный научный семинар “Пожарная безопасность объектов хозяйствования”

Кокшетау, Казахстан: Кокшетауский технический институт Комитета по чрезвычайным ситуациям МВД Республики Казахстан, 22 травня 2020 р., форма участі – заочна.

22. IV Всеукраїнська наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”

м. Дніпро: Дніпровський державний аграрно-економічний університет, 10 квітня 2020 р., форма участі – дистанційна (онлайн).

23. VI Міжнародна науково-практична конференція “Science, Society, Education: Topical Issues and Development Prospects”

м. Харків, 10 – 12 травня 2020 р., форма участі – дистанційна (онлайн).

24. IV International Scientific and Practical Conference “Prospects and Achievements in Applied and Basic science”

Budapest, Hungary, 9 – 12 лютого 2021 р., форма участі – заочна.

25. V Всеукраїнська наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”

м. Дніпро: Дніпровський державний аграрно-економічний університет, 10 квітня 2021 р., форма участі – дистанційна (онлайн).

26. XIII Міжнародна науково-практична конференція “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”

м. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 26 квітня 2022 р., форма участі – дистанційна (онлайн).

27. Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю “Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення”

м. Львів: Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, 12 – 13 жовтня 2022 р., форма участі – очна.

ДОДАТОК В

ІЧ СПЕКТРИ СИНТЕЗОВАНИХ В РОБОТІ СПЛУК І МАТЕРІАЛІВ

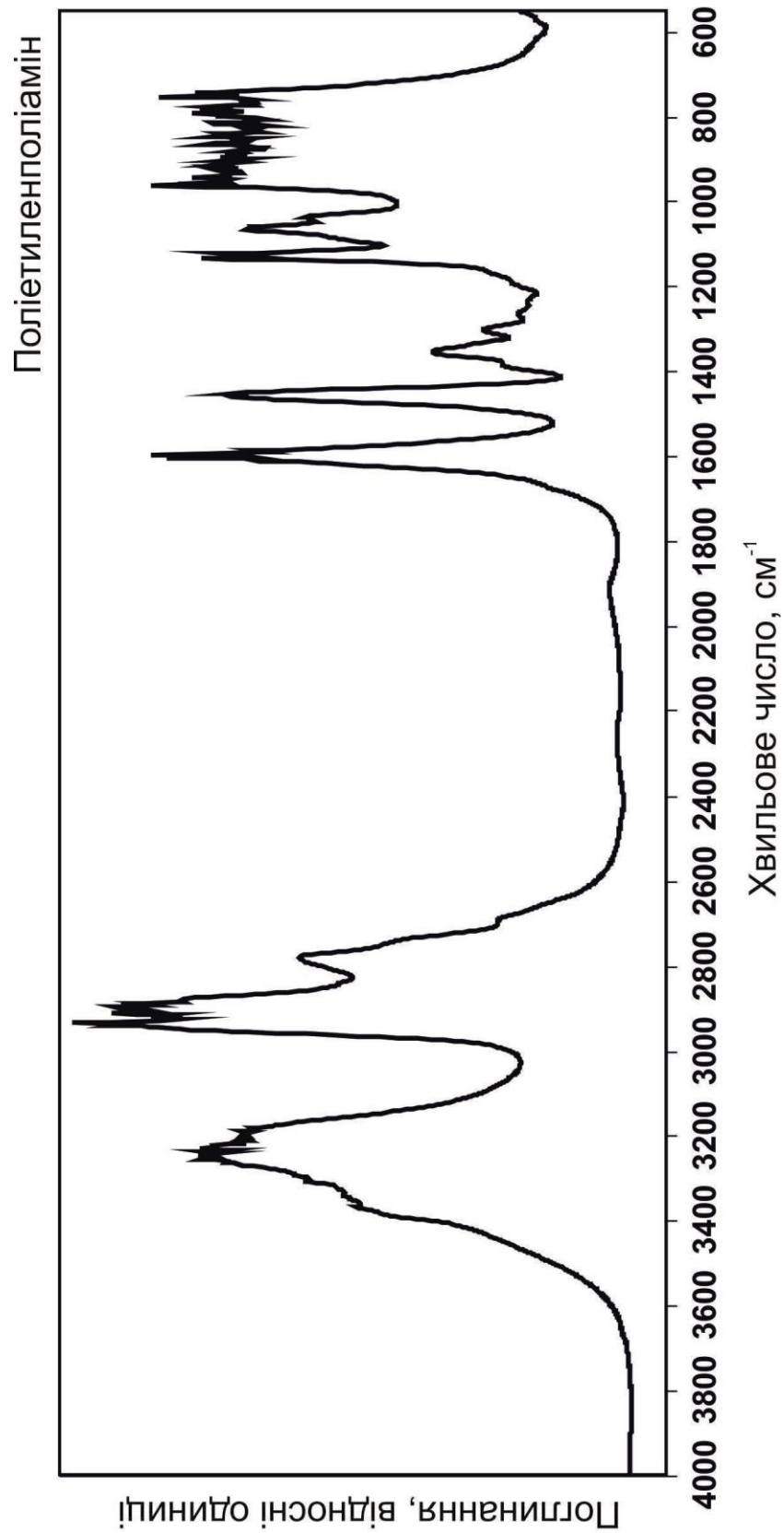


Рисунок В.1 – ІЧ спектр затвердника епоксидних смол – поліетиленполіаміну

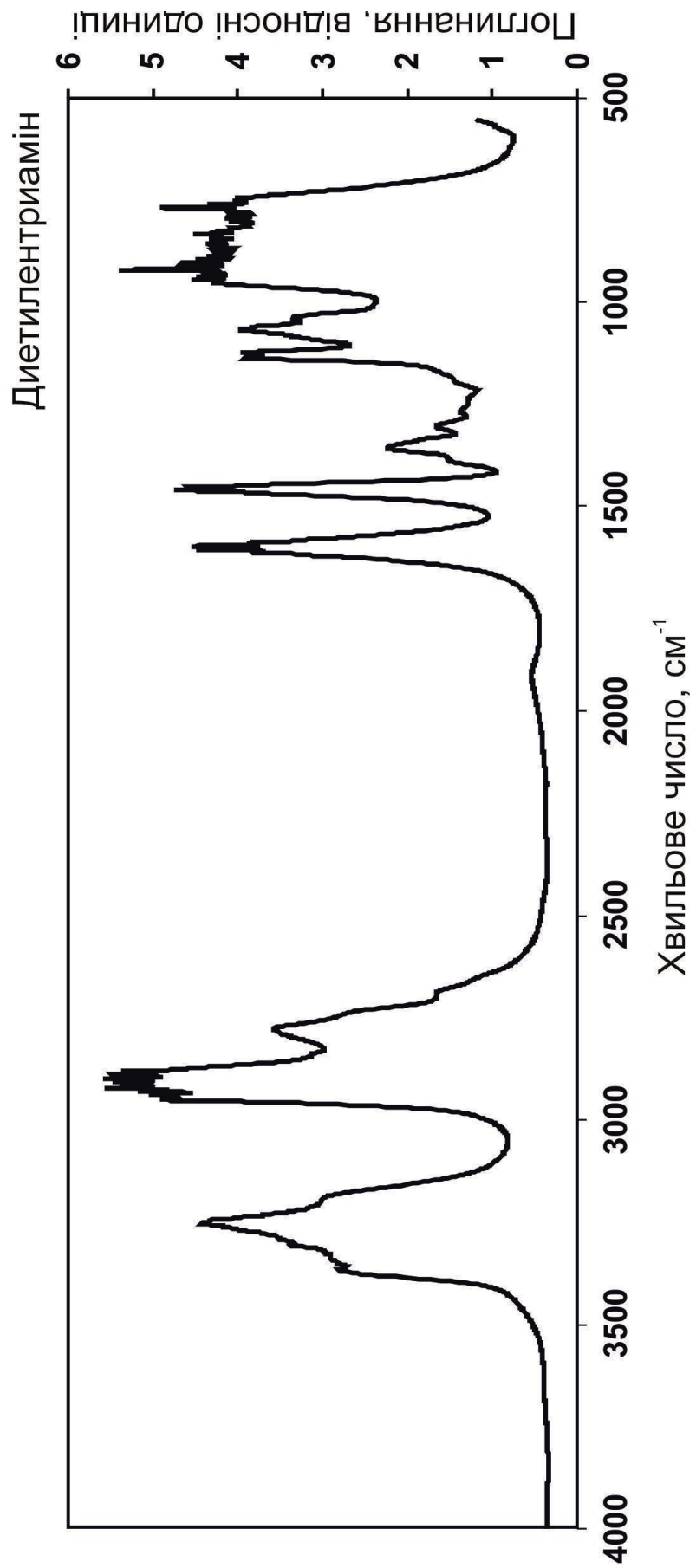


Рисунок В.2 – ІЧ спектр затвердника епоксидних смол – діетилентриаміну

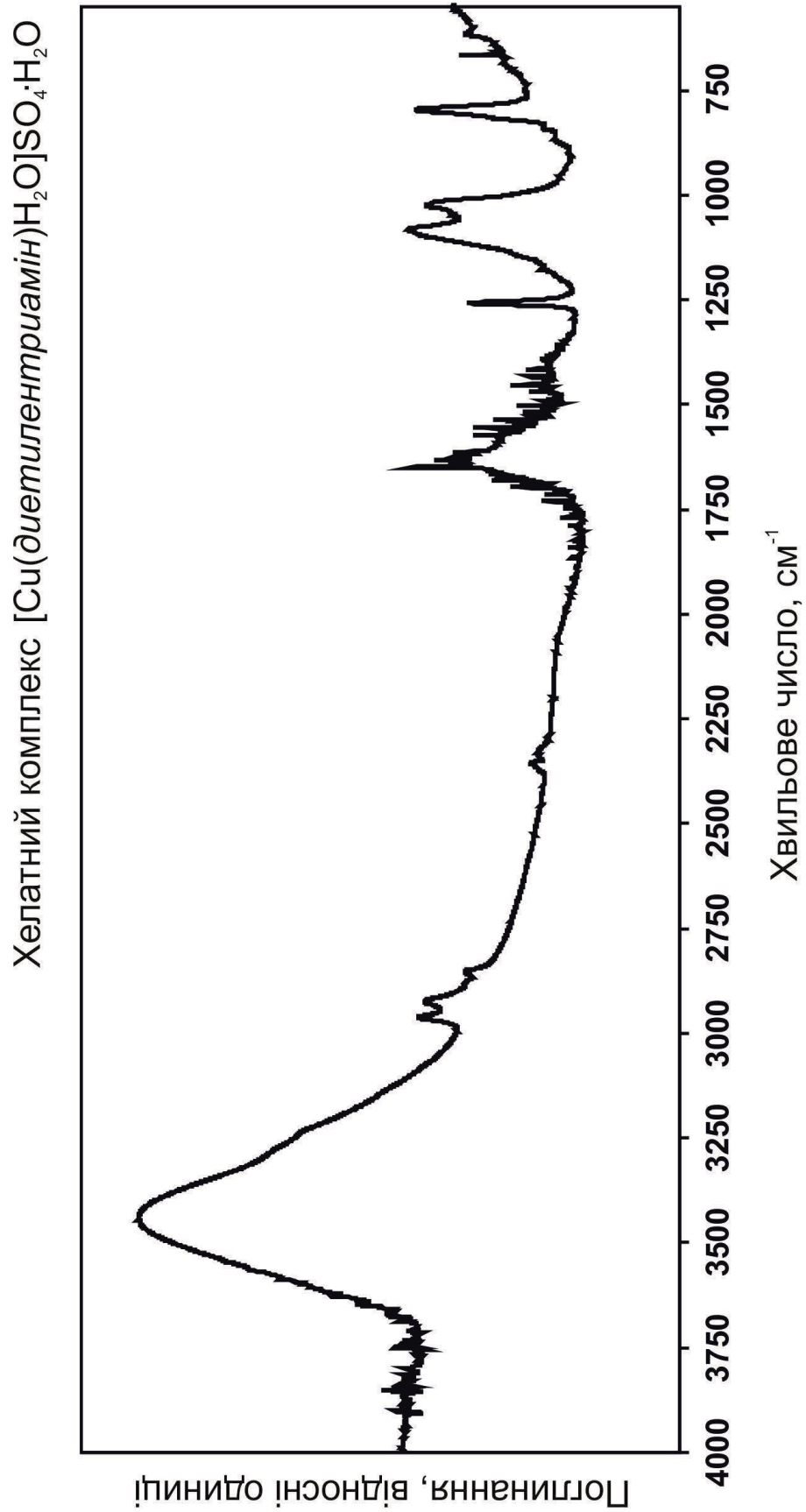


Рисунок В.3 – ІЧ спектр антипірена-затвердника епоксидних смол – хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{диетилентриамін})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

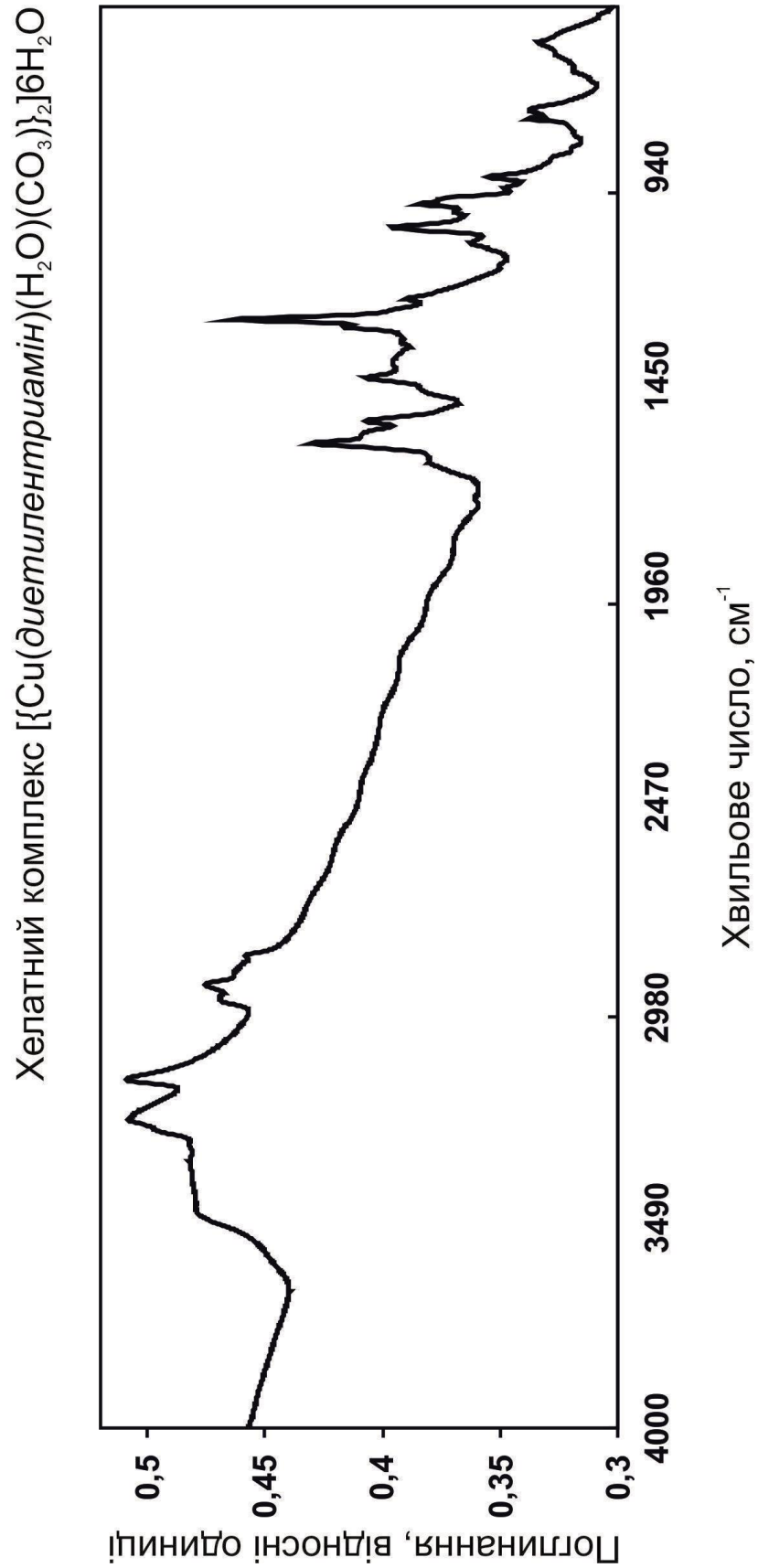


Рисунок В.4 – ІЧ спектр антипірена-затвердника епоксидних смол – хелатного комплексу $[\{\text{Cu}(\text{діетилентриамін})(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_3)\}_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

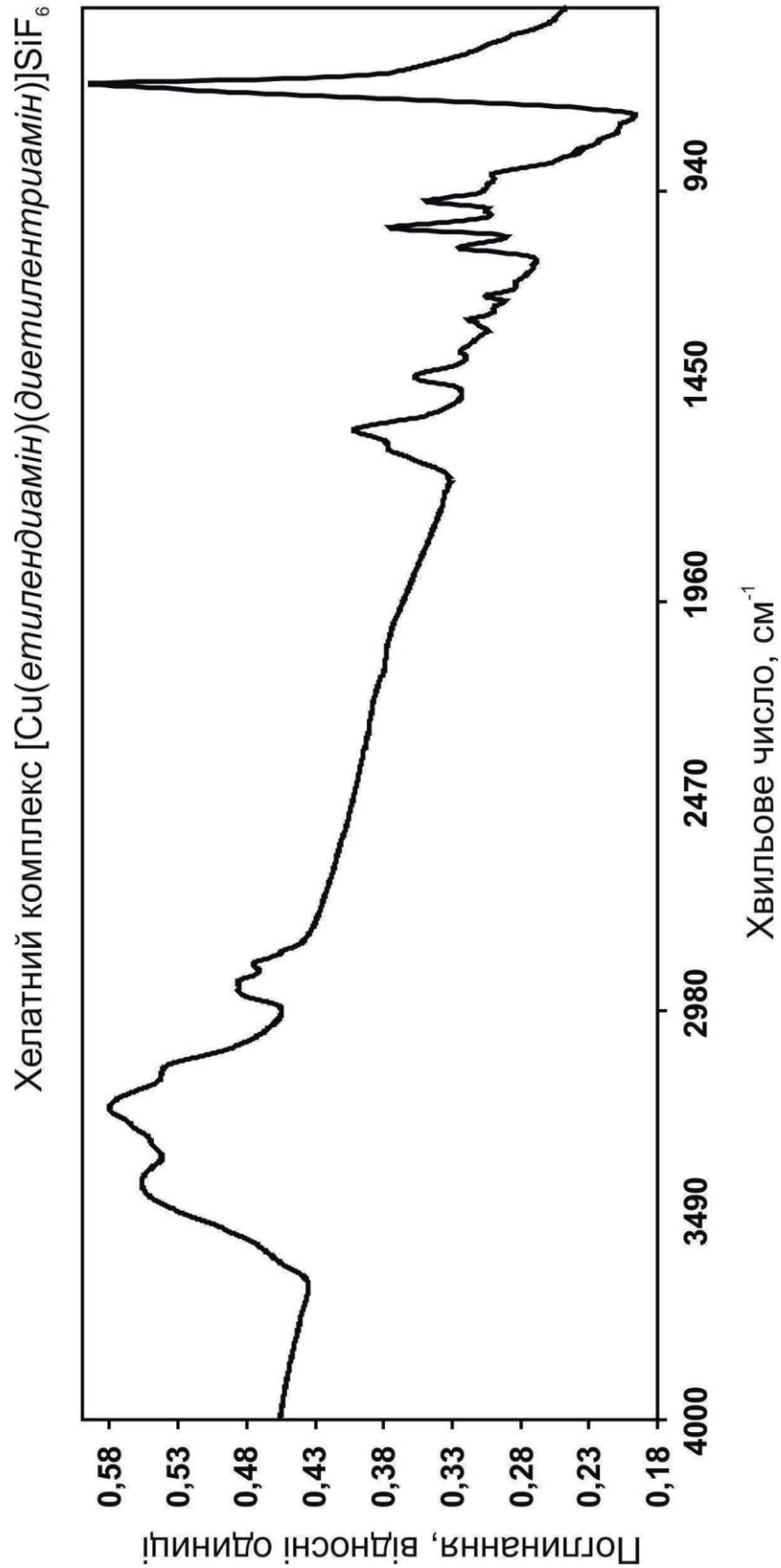


Рисунок В.5 – ІЧ спектр антипірена-затвердника епоксидних смол – хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{етїлетдїамїн})(\text{дїетїлєнтрїамїн})]\text{SiF}_6$

Хелатний комплекс $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})](\text{ОН})_2$

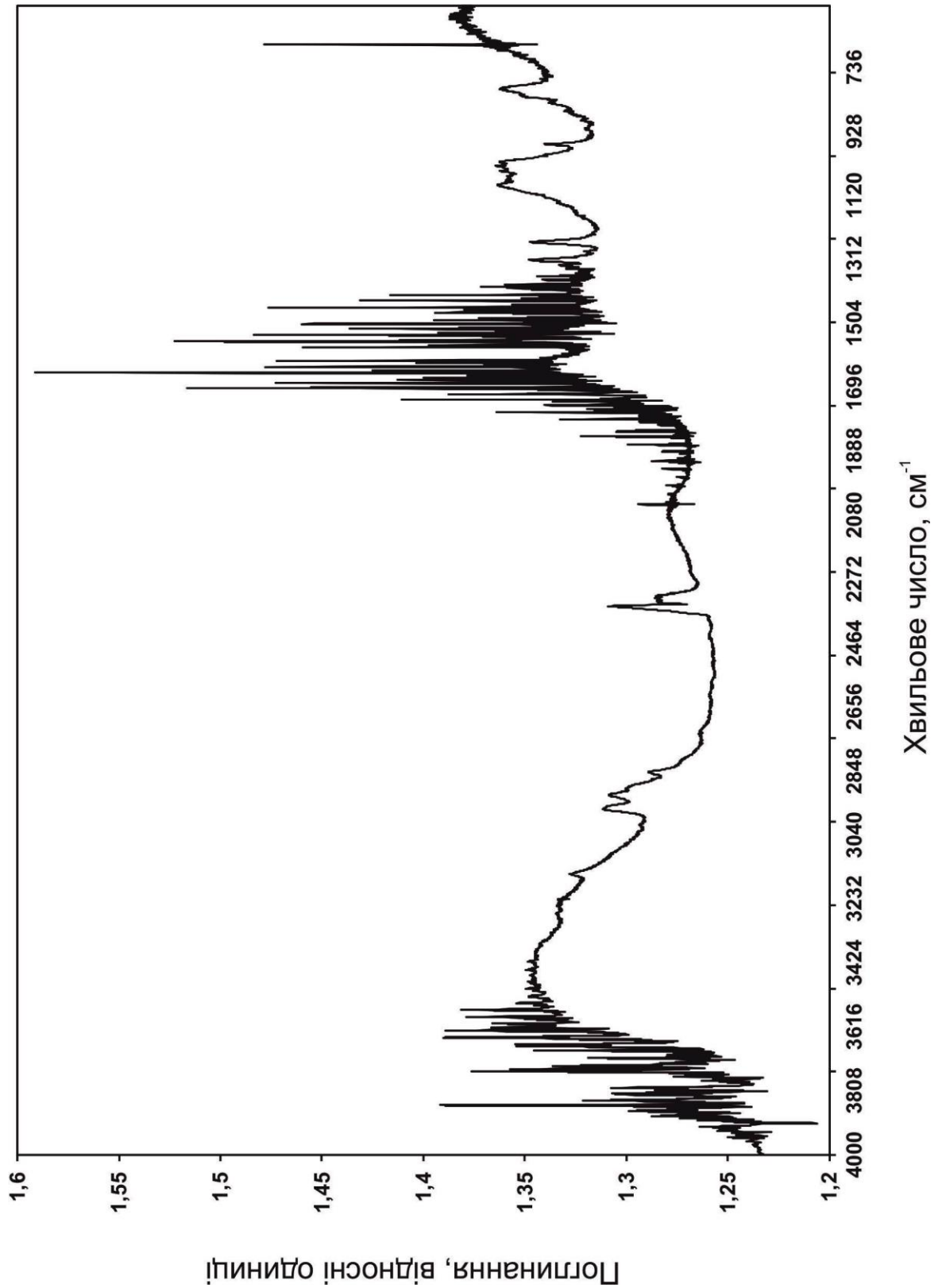


Рисунок В.6 – ІЧ спектр антипірена-затвердника епоксидних смол – хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})](\text{ОН})_2$

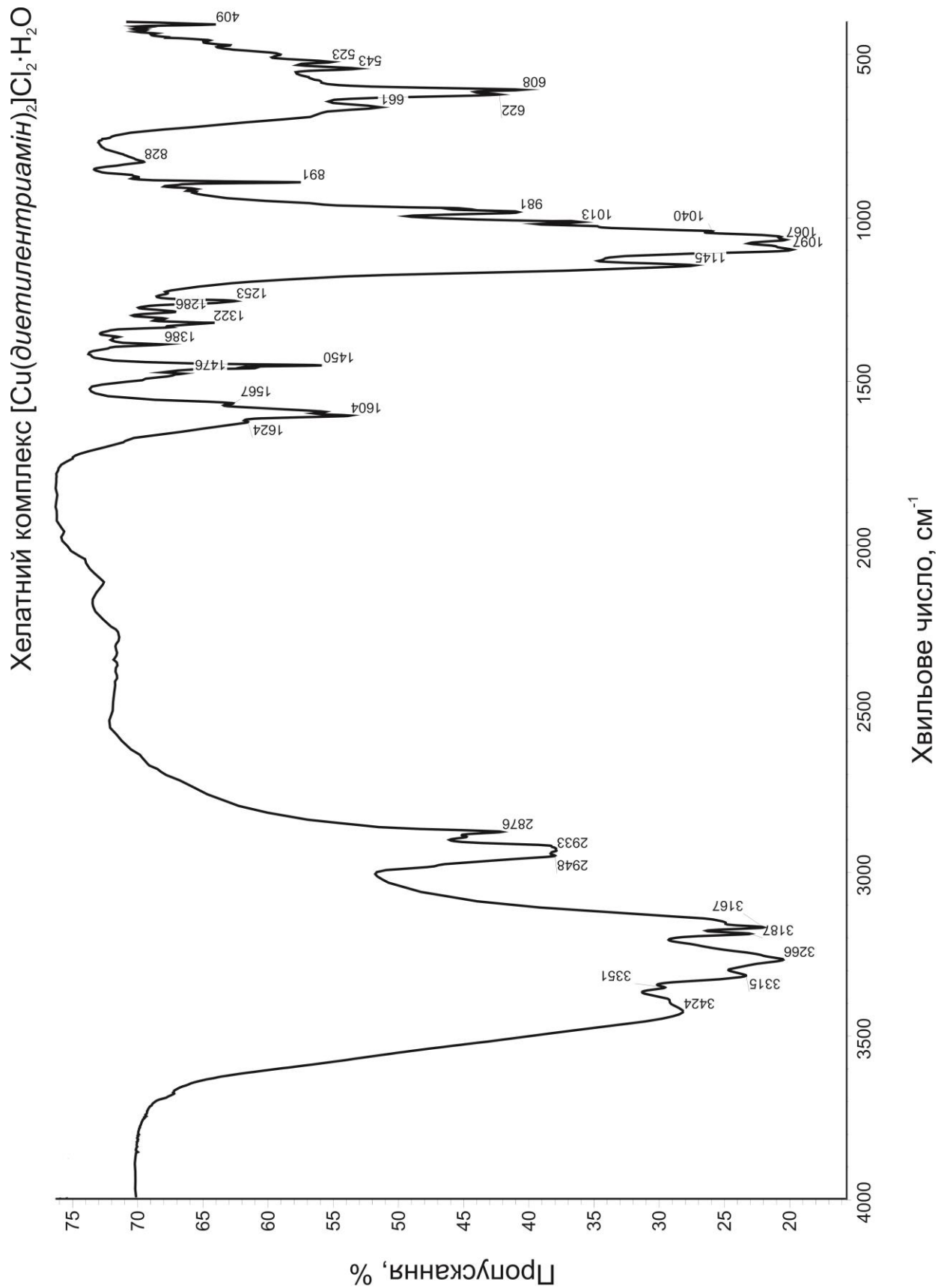


Рисунок В.7 – ІЧ спектр антипірена-затвердника епоксидних смол – хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

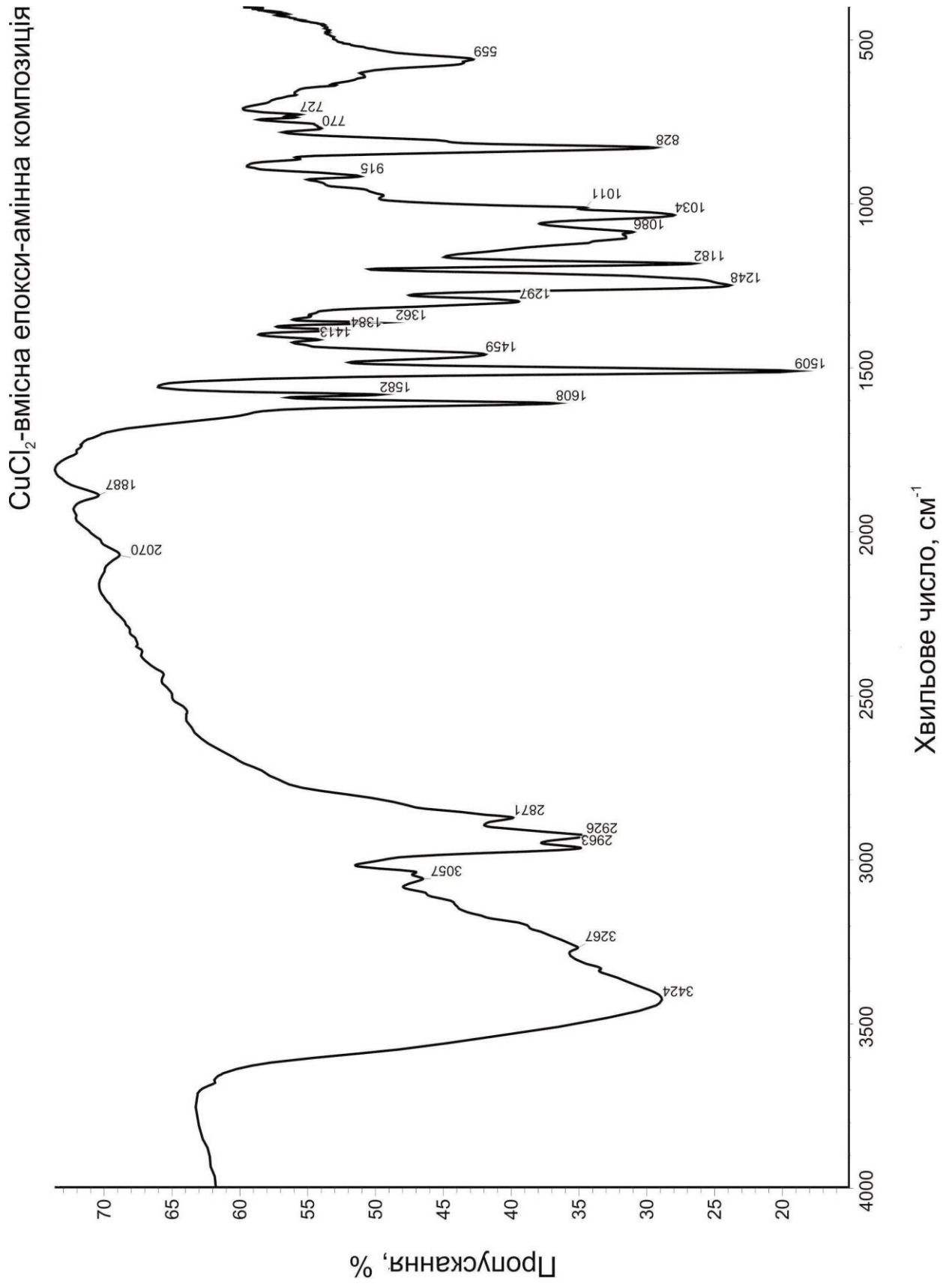


Рисунок В.8 – ІЧ спектр CuCl₂-вмісної епоксіаміної композиції

CuSO₄-вмісна епоксидно-аміна композиція

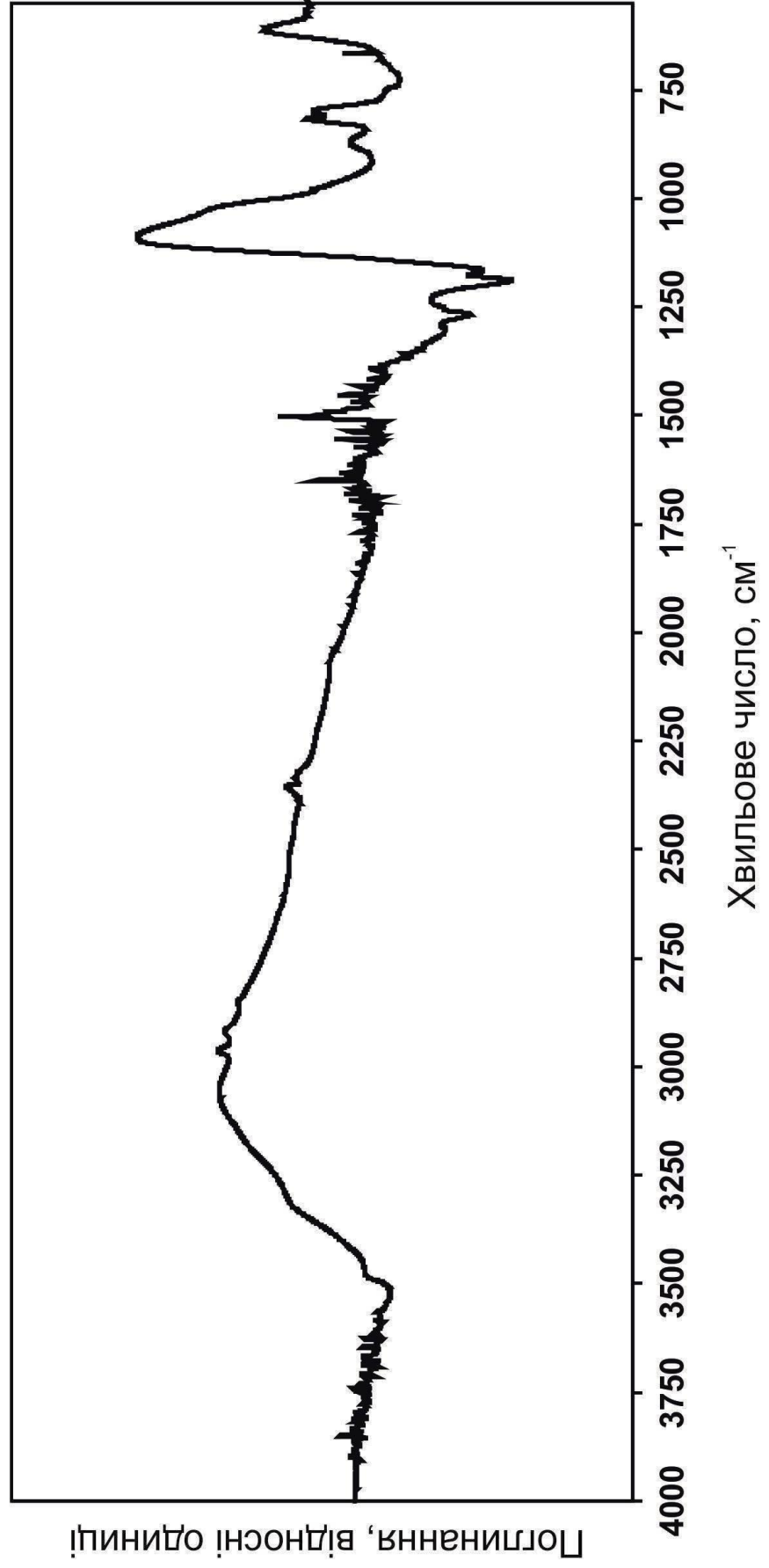
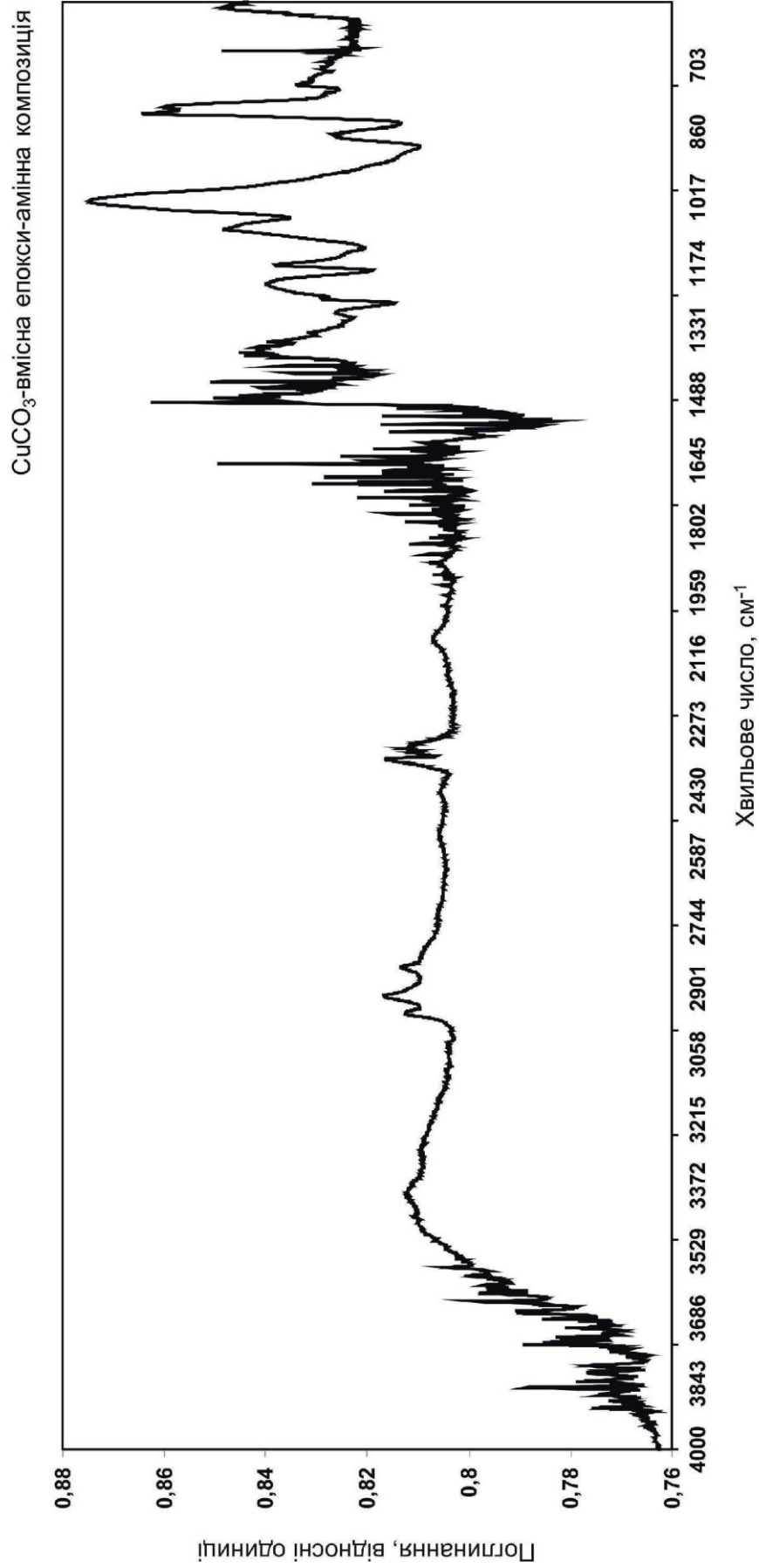


Рисунок В.9 – ІЧ спектр CuSO₄-вмісної епоксидно-амінової композиції

Рисунок В.10 – ІЧ спектр CuSO_3 -вмісної епоксиамінної композиції

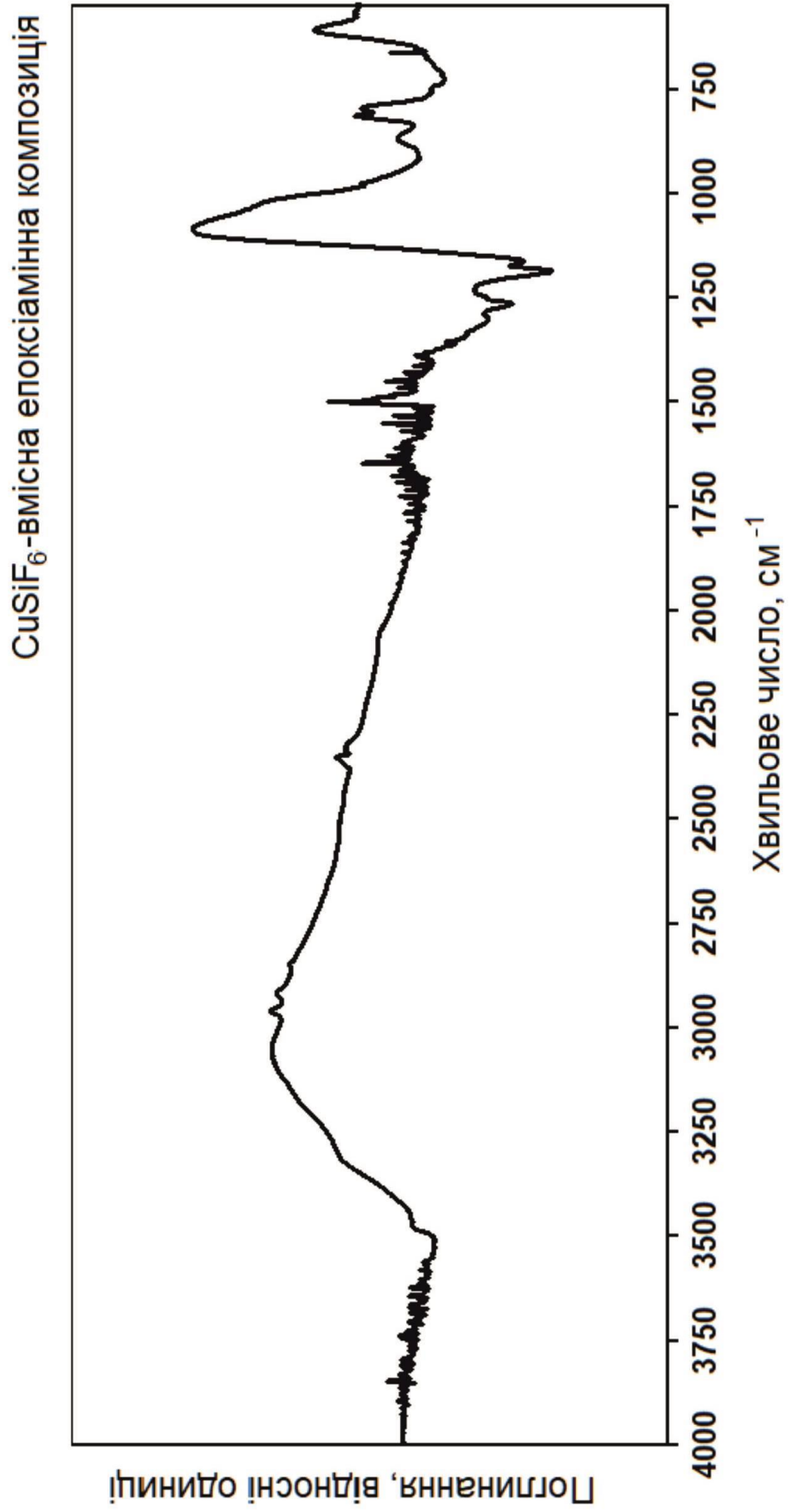


Рисунок В.11 – ІЧ спектр CuSiF₆-вмісної епоксіамінної композиції

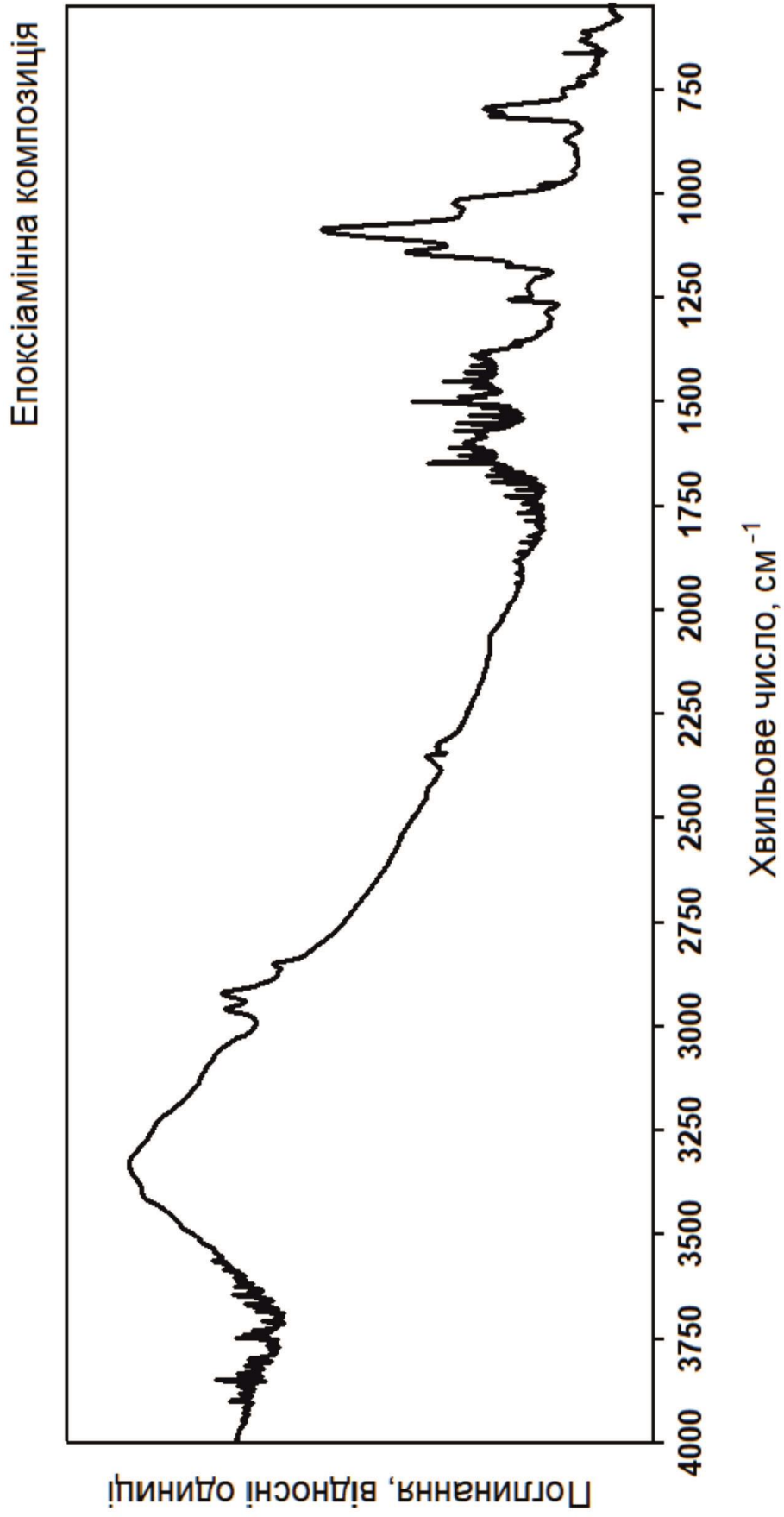


Рисунок В.12 – ІЧ спектр немодифікованої епоксіамінної композиції

ДОДАТОК Г
ДИФРАКТОГРАМИ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ЗРАЗКІВ ХЕЛАТНИХ
АМІНОКУПРОКОМПЛЕКСІВ ТА УТОЧНЕНІ ПАРАМЕТРИ
ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОМІРКИ

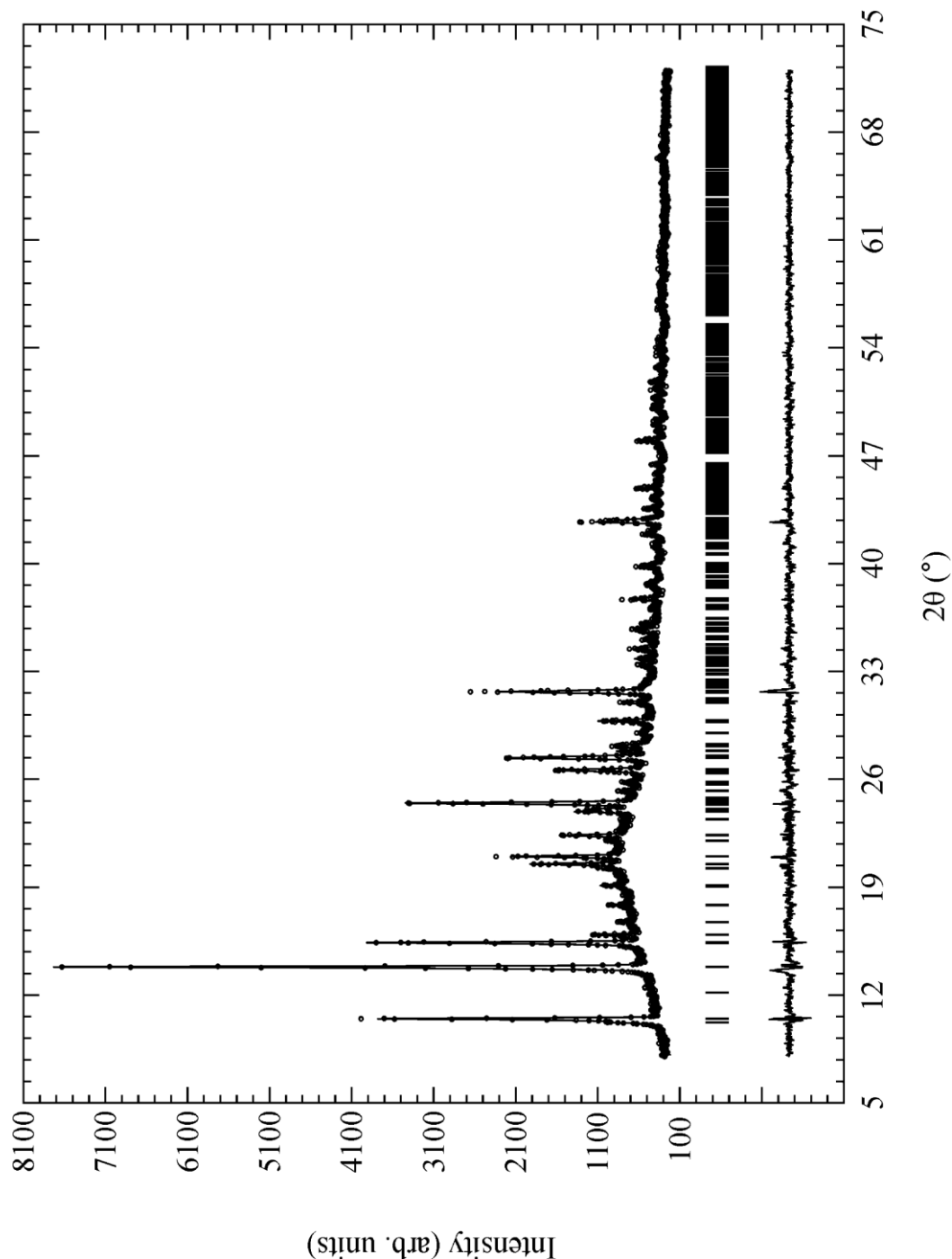


Рисунок Г.1 – Дифрактограма полікристалічного зразка хелатного комплексу

[Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O. Уточнені параметри елементарної комірки:

$$a = 7,3043(2), b = 8,5456(3), c = 8,7152(3) \text{ \AA}, \alpha = 83,789(3), \beta = 89,433(5),$$

$$\gamma = 85,064(5)^\circ \text{ (Пр. гр. } P \bar{1}\text{)}$$

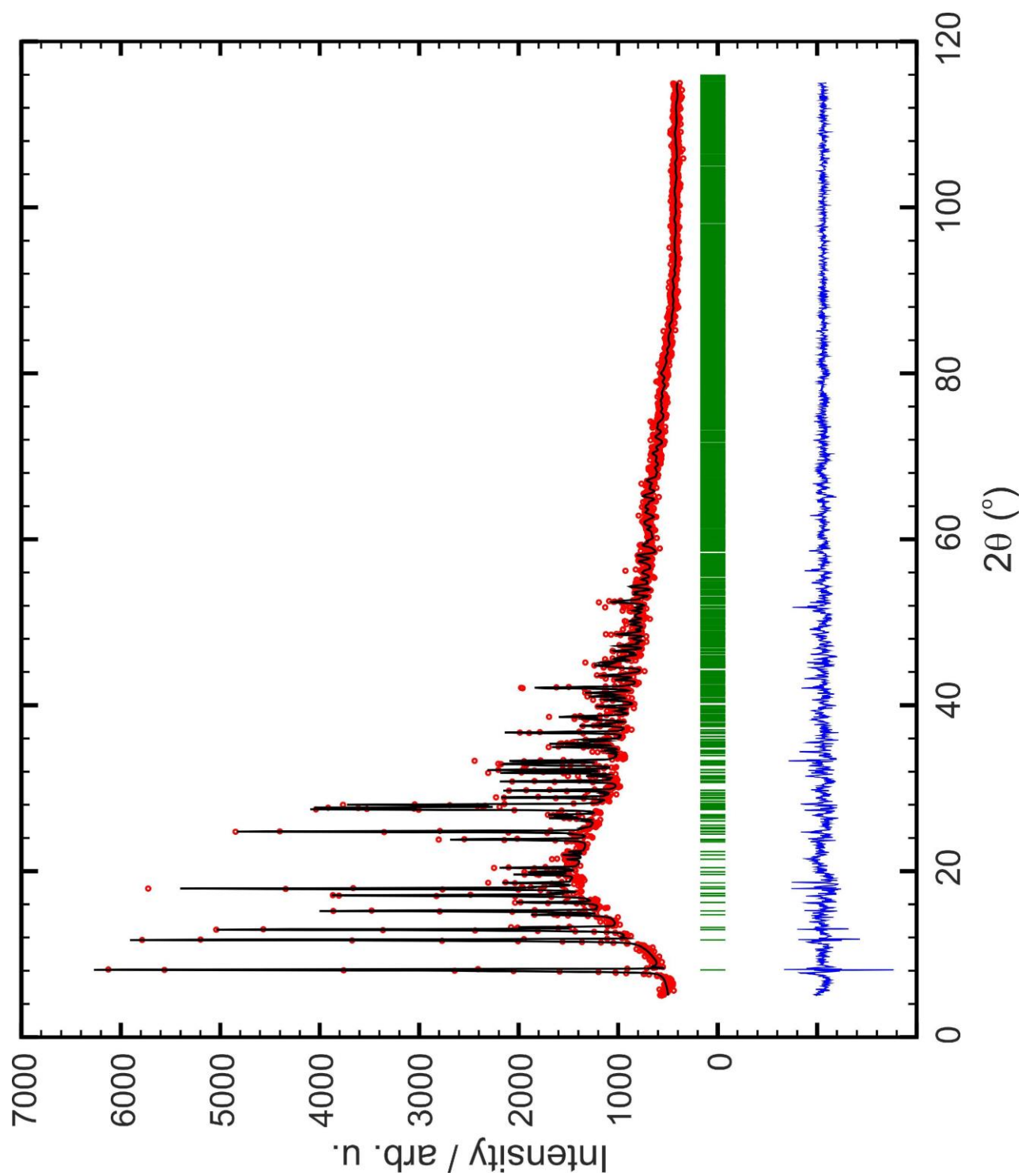


Рисунок Г.2 – Дифрактограма полікристалічного зразка хелатного комплексу $[\{\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Уточнені параметри елементарної комірки:
 $a = 7.6504(4)$, $b = 7.1991$, $c = 22.088 \text{ \AA}$, $\beta = 98.493(5)^\circ$ (Пр. гр. $P2_1/c$)

ДОДАТОК Д
КООРДИНАТИ ТА ІЗОТРОПНІ ПАРАМЕТРИ ТЕПЛОВИХ ЗМІЩЕНЬ
АТОМІВ У СТРУКТУРАХ ХЕЛАТНИХ АМІНОКУПРОКОМПЛЕКСІВ

[Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O, рентгенографічні параметри: Пр. гр. $P \bar{1}$, $a = 7.2819(4)$, $b = 8.4669(4)$, $c = 8.7020(3)$ Å, $\alpha = 83.590(3)$, $\beta = 89.620(4)$, $\gamma = 84.946(4)^\circ$, $Z = 2$.

Таблиця Д.1 – Координати та параметри ізотропних теплових зміщень атомів у структурі [Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2^*$
Cu1	0.71960(2)	0.85961(2)	0.69058(2)	0.00646(6)
S1	1.20306(4)	0.80561(4)	0.76287(4)	0.00597(8)
O1	0.6571(2)	1.0949(1)	0.6436(1)	0.0089(2)
O2	0.9187(2)	1.1939(1)	0.8136(1)	0.0127(2)
O3	1.0415(1)	0.9101(1)	0.6965(1)	0.0124(2)
O4	1.1591(1)	0.6397(1)	0.7881(1)	0.0119(2)
O5	1.3620(1)	0.8226(1)	0.6555(1)	0.0100(2)
O6	1.2548(1)	0.8613(1)	0.9121(1)	0.0141(2)
N1	0.7688(2)	0.6233(1)	0.7361(1)	0.0075(2)
N2	0.7452(2)	0.8218(1)	0.4671(1)	0.0080(2)
N3	0.6590(2)	0.8546(1)	0.9167(1)	0.0092(2)
C1	0.8010(2)	0.6503(2)	0.4598(2)	0.0117(3)
C2	0.7153(2)	0.5552(2)	0.5964(2)	0.0098(3)
C3	0.6716 (2)	0.5728(2)	0.8805(2)	0.0092(3)
C4	0.7079(2)	0.6908(2)	0.9941(2)	0.0113(3)
H011	0.736(3)	1.137(3)	0.690(3)	0.021(5)
H012	0.665(4)	1.117(3)	0.550(3)	0.040(7)
H021	0.978(4)	1.117(3)	0.804(3)	0.026(6)
H022	0.879(3)	1.188(3)	0.891(3)	0.024(6)
HN11	0.887(3)	0.605(3)	0.752(2)	0.017(5)
HN21	0.644(3)	0.844(2)	0.421(2)	0.012(5)
HN22	0.830(3)	0.877(3)	0.427(3)	0.023(6)
HN31	0.537(3)	0.873(3)	0.915(2)	0.019(5)
HN32	0.712(3)	0.927(3)	0.970(2)	0.017(5)

Закінчення таблиці Д.1

H1A	0.934	0.631	0.464	0.014
H1B	0.759	0.618	0.363	0.014
H2A	0.582	0.564	0.586	0.012
H2B	0.760	0.443	0.602	0.012
H3A	0.718	0.466	0.922	0.011
H3B	0.540	0.574	0.861	0.011
H4A	0.634	0.672	1.086	0.014
H4B	0.837	0.678	1.024	0.014

* $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$, for H atoms - U_{iso} .

$[\{\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-CO}_3)\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, рентгенографічні параметри: Пр. гр. $P2_1/c$,
 $a = 7.4793(1)$, $b = 7.1731(1)$, $c = 21.8567(3)$ Å, $\beta = 98.129(2)^\circ$, $Z = 2$.

Таблиця Д.2 – Координати та параметри ізотропних теплових зміщень атомів у структурі $[\{\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-CO}_3)\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2^*$
Cu1	0.47753(2)	0.92778(2)	0.569079(7)	0.00823(7)
N1	0.70758(15)	1.01804(17)	0.62130(5)	0.0109(2)
N2	0.35222(15)	1.04852(15)	0.63406(5)	0.0092(2)
N3	0.24362(15)	0.78842(16)	0.54640(5)	0.0104(2)
O1	0.58623(13)	0.83521(13)	0.49956(4)	0.01194(18)
O2	0.68843(14)	0.57706(13)	0.54905(5)	0.0151(2)
O4	0.52537(17)	0.60152(16)	0.65113(5)	0.0186(2)
O5	0.73147(13)	0.62514(13)	0.45057(4)	0.01197(18)
O6	0.94227(14)	0.32641(14)	0.58201(5)	0.01209(19)
O7	0.85719(17)	0.70801(16)	0.71241(5)	0.0184(2)
O8	0.13605(17)	0.46135(16)	0.69070(5)	0.0214(2)
C1	0.66970(16)	0.67512(17)	0.49985(6)	0.0094(2)
C11	0.65819(18)	1.14917(19)	0.66850(6)	0.0133(2)
C12	0.48440(19)	1.08195(19)	0.68981(6)	0.0127(3)
C13	0.19443(18)	0.93459(18)	0.64360(6)	0.0116(2)
C14	0.10424(18)	0.86956(19)	0.58042(6)	0.0126(2)
H1A	0.752(3)	0.921(3)	0.6389(9)	0.016(5)
H1B	0.785(3)	1.061(3)	0.6025(10)	0.024(5)
H2	0.316(2)	1.152(3)	0.6172(8)	0.013(4)
H3A	0.257(2)	0.666(3)	0.5539(9)	0.018(4)
H3B	0.214(3)	0.788(3)	0.5090(10)	0.028(5)
H3B	0.214(3)	0.788(3)	0.5090(10)	0.028(5)
H4A	0.440(3)	0.550(3)	0.6540(10)	0.031(6)
H4B	0.559(3)	0.584(3)	0.6203(11)	0.028(6)
H6A	1.032(3)	0.348(3)	0.5667(9)	0.021(5)
H6B	0.879(3)	0.401(3)	0.5716(11)	0.029(6)
H7A	0.774(3)	0.656(3)	0.7012(9)	0.025(6)
H7B	0.930(3)	0.635(3)	0.7071(9)	0.021(5)

Закінчення таблиці Д.2

H8A	0.083(3)	0.417(3)	0.6624(12)	0.028(6)
H8B	0.132(3)	0.389(3)	0.7167(11)	0.033(6)
H11A	0.753(3)	1.161(3)	0.7048(9)	0.024(5)
H11B	0.644(3)	1.272(3)	0.6497(8)	0.018(4)
H12A	0.440(2)	1.164(2)	0.7175(7)	0.008(4)
H12B	0.504(2)	0.971(2)	0.7125(8)	0.007(4)
H13A	0.115(2)	1.009(3)	0.6631(8)	0.015(4)
H13B	0.235(2)	0.833(2)	0.6674(7)	0.008(4)
H14A	0.007(2)	0.784(3)	0.5848(8)	0.012(4)
H14B	0.056(3)	0.975(3)	0.5596(9)	0.021(5)

* $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$, for H atoms - U_{iso} .

$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$, рентгенографічні параметри: Пр. гр. $P2_1/n$, $a = 8.9945(4)$, $b = 9.6067(3)$, $c = 15.7357(8)$ Å, $\beta = 91.460(4)$, $Z = 4$.

Таблиця Д.3 – Координати та параметри ізотропних теплових зміщень атомів у структурі $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2^*$
Cu	0.97256(6)	0.77929(6)	0.78457(4)	0.0136(2)
Si	0.5055(1)	0.7511(1)	0.70334(9)	0.0142(3)
F1	0.5199(3)	0.8570(2)	0.7903(2)	0.0203(7)
F2	0.6602(3)	0.6665(2)	0.7368(2)	0.0169(7)
F3	0.3992(3)	0.6412(2)	0.7596(2)	0.0195(7)
F4	0.3521(3)	0.8390(2)	0.6720(2)	0.0208(7)
F5	0.4912(3)	0.6454(3)	0.6185(2)	0.0190(7)
F6	0.6109(3)	0.8644(3)	0.6482(2)	0.0229(7)
N1	0.9901(4)	0.6499(4)	0.8874(2)	0.018(1)
N2	1.1760(4)	0.8737(4)	0.8434(2)	0.015(1)
N3	0.8242(4)	0.8847(4)	0.8528(2)	0.015(1)
N4	0.9288(4)	0.8938(4)	0.6797(2)	0.017(1)
N5	1.0669(4)	0.6459(4)	0.7028(2)	0.017(1)
C1	0.8396(6)	0.8428(5)	0.9421(3)	0.021(1)
C2	0.8706(5)	0.6883(5)	0.9469(3)	0.019(1)
C3	1.2045(5)	0.8057(5)	0.9255(3)	0.020(1)
C4	1.1439(5)	0.6568(5)	0.9226(3)	0.021(1)
C5	1.0043(5)	0.6781(5)	0.6170(3)	0.018(1)
C6	1.0040(5)	0.8359(5)	0.6063(3)	0.018(1)
H11	0.973(5)	0.559(5)	0.869(3)	0.022
H21	1.256(5)	0.861(5)	0.809(3)	0.018
H22	1.162(5)	0.968(5)	0.851(3)	0.018
H31	0.729(5)	0.866(5)	0.833(3)	0.018
H32	0.841(5)	0.979(5)	0.848(3)	0.018

Закінчення таблиці Д.3

H41	0.828(5)	0.895(5)	0.669(3)	0.020
H42	0.960(5)	0.984(5)	0.689(3)	0.020
H51	1.168(5)	0.657(5)	0.704(3)	0.020
H52	1.046(5)	0.555(5)	0.717(3)	0.020
H1A	0.747(5)	0.864(5)	0.972(3)	0.025
H1B	0.922(5)	0.895(5)	0.970(3)	0.025
H2A	0.902(5)	0.663(5)	1.006(3)	0.023
H2B	0.779(5)	0.636(5)	0.932(3)	0.023
H3A	1.156(5)	0.859(5)	0.971(3)	0.025
H3B	1.313(5)	0.804(5)	0.938(3)	0.025
H4A	1.209(5)	0.599(5)	0.887(3)	0.025
H4B	1.146(5)	0.618(5)	0.981(3)	0.025
H5A	0.902(5)	0.641(5)	0.611(3)	0.022
H5B	1.066(5)	0.634(5)	0.573(3)	0.022
H6A	1.107(5)	0.871(5)	0.604(3)	0.021
H6B	0.950(5)	0.862(5)	0.553(3)	0.021

* $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$, for H atoms – U_{iso} .

$[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, рентгенографічні параметри: Пр. гр. $P2_1/n$, $a = 6.193(5)$,
 $b = 15.214(7)$, $c = 11.82(1)$ Å, $\beta = 98.5(1)$, $Z = 4$.

Таблиця Д.4 – Координати та параметри ізотропних теплових зміщень атомів у
структурі $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$

Атом	x	y	z	U_{eq}^* , Å ²
Cu	0.26440(9)	0.22821(3)	0.08533(4)	0.0304(2)
Cl(1)	-0.15275(17)	0.20728(7)	-0.04648(10)	0.0418(2)
Cl(2)	0.2537(2)	0.07007(9)	0.75006(11)	0.0537(3)
N(1)	0.3520(5)	0.2846(3)	-0.0534(2)	0.0377(7)
N(2)	0.1816(5)	0.1699(2)	0.2243(3)	0.0353(6)
N(3)	0.2200(5)	0.3529(2)	0.1384(3)	0.0360(6)
N(4)	0.3375(6)	0.1054(2)	0.0382(3)	0.0420(7)
C(1)	0.1988(8)	0.4087(3)	0.0353(5)	0.0465(9)
C(2)	0.3716(7)	0.3800(3)	-0.0357(4)	0.0492(9)
C(3)	0.2270(9)	0.0439(3)	0.1087(5)	0.0518(10)
C(4)	0.2558(9)	0.0784(3)	0.2285(5)	0.0509(10)
O	0.6775(6)	0.2352(3)	0.1859(3)	0.0514(7)
H(1A)	0.472(14)	0.262(5)	-0.070(6)	0.045
H(1B)	0.226(16)	0.257(7)	-0.115(7)	0.045
H(2A)	0.217(12)	0.196(6)	0.281(8)	0.042
H(2B)	0.030(13)	0.180(4)	0.219(7)	0.042
H(3A)	0.091(13)	0.358(5)	0.169(7)	0.043
H(3B)	0.333(13)	0.372(5)	0.185(7)	0.043
H(4A)	0.291(15)	0.088(6)	-0.033(9)	0.050
H(4B)	0.490(15)	0.096(5)	0.055(9)	0.050
H(1C)	0.219578	0.470002	0.056819	0.056
H(1D)	0.054428	0.402097	-0.008587	0.056
H(2C)	0.350584	0.410193	-0.108761	0.059
H(2D)	0.515847	0.394412	0.003908	0.059

Закінчення таблиці Д.4

H(3C)	0.290704	-0.014308	0.107412	0.062
H(3D)	0.072905	0.039773	0.078535	0.062
H(4C)	0.170862	0.043679	0.274845	0.061
H(4D)	0.408190	0.075190	0.262262	0.061
H(1E)	0.715(14)	0.229(7)	0.118(3)	0.048(18)
H(1F)	0.721(9)	0.2874(19)	0.210(6)	0.034(12)

$$*U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\vec{a}_i \vec{a}_j), \text{ for H atoms} - U_{iso}.$$

$[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рентгенографічні параметри: Пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.5036(2)$,
 $b = 8.63870(10)$, $c = 13.8853(2)$ Å, $\beta = 102.184(2)^\circ$, $Z = 4$.

Таблиця Д.5 – Координати та параметри ізотропних теплових зміщень атомів у
 структурі $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	U_{eq}^* , Å ²
Cu	0.236023(10)	0.119147(15)	0.931430(9)	0.01025(5)
Cl1	0.45866(2)	-0.22414(3)	0.86737(2)	0.01605(7)
Cl2	0.08933(2)	0.45211(4)	0.70169(2)	0.01606(7)
N11	0.30331(8)	0.08479(13)	1.11100(8)	0.0152(2)
N12	0.25213(8)	-0.11556(11)	0.94178(7)	0.0124(2)
N13	0.16002(10)	0.04788(14)	0.76749(8)	0.0214(2)
N21	0.38150(8)	0.15982(12)	0.91428(8)	0.0147(2)
N22	0.22286(8)	0.35153(12)	0.92041(7)	0.0129(2)
N23	0.09346(8)	0.36722(12)	0.46629(8)	0.0131(2)
C11	0.33097(10)	-0.08010(15)	1.11647(9)	0.0178(2)
C12	0.25403(9)	-0.17223(14)	1.04263(9)	0.0162(2)
C13	0.17504(9)	-0.19095(14)	0.86436(9)	0.0164(2)
C14	0.17767(10)	-0.12025(14)	0.76490(9)	0.0190(3)
C21	0.39074(9)	0.32476(15)	0.88818(9)	0.0168(2)
C22	0.32554(9)	0.41997(14)	0.94228(9)	0.0159(2)
C23	0.15589(10)	0.39905(14)	0.98577(10)	0.0174(2)
C24	0.06204(9)	0.29728(14)	0.96134(10)	0.0190(3)
O1	0.39044(9)	0.03736(14)	0.70413(8)	0.0264(2)
H1	0.4334(15)	0.075(2)	0.6938(15)	0.037(6)
H2	0.4215(16)	-0.040(2)	0.7303(16)	0.050(6)
H111	0.3530(13)	0.1369(18)	1.1329(12)	0.022(4)
H112	0.2589(13)	0.0983(17)	1.1482(12)	0.021(4)
H121	0.3064(12)	-0.1361(17)	0.9321(11)	0.018(4)
H131	0.0961(14)	0.0651(19)	0.7528(12)	0.023(4)

Закінчення таблиці Д.5

H132	0.1919(15)	0.092(2)	0.7282(16)	0.046(6)
H211	0.4238(12)	0.1423(17)	0.9666(11)	0.015(4)
H212	0.3969(13)	0.100(2)	0.8725(13)	0.028(4)
H221	0.1946(12)	0.3746(16)	0.8592(12)	0.019(4)
H231	0.0487(12)	0.4172(19)	0.4285(12)	0.020(4)
H232	0.0989(12)	0.3991(18)	0.5263(12)	0.019(4)
H11A	0.3329	-0.1185	1.1825	0.021
H11B	0.3978	-0.0928	1.1023	0.021
H12A	0.2720	-0.2811	1.0472	0.019
H12B	0.1874	-0.1611	1.0575	0.019
H13A	0.1083	-0.1770	0.8787	0.020
H13B	0.1886	-0.3011	0.8631	0.020
H14A	0.2430	-0.1398	0.7488	0.023
H14B	0.1259	-0.1675	0.7144	0.023
H21A	0.3683	0.3388	0.8176	0.020
H21B	0.4608	0.3576	0.9071	0.020
H22A	0.3534	0.4177	1.0126	0.019
H22B	0.3230	0.5267	0.9203	0.019
H23A	0.1374	0.5072	0.9751	0.021
H23B	0.1897	0.3855	1.0542	0.021
H24A	0.0191	0.3166	1.0079	0.023
H24B	0.0237	0.3213	0.8958	0.023

$$* U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j), \text{ for H atoms} - U_{iso}.$$

ДОДАТОК Е
ЗОВНІШНІЙ ВИГЛЯД МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ
КОМПОЗИЦІЙ З ПОНИЖЕНОЮ ПОЖЕЖНОЮ НЕБЕЗПЕКОЮ



Рисунок Е.1 – Немодифікована епоксіамінна композиція



Рисунок Е.2. – CuSO_4 -вмісна епоксіамінна композиція



Рисунок Е.3 – CuCO_3 -вмісна епоксіамінна композиція



Рисунок Е.4 – CuSiF_6 -вмісна епоксіамінна композиція



Рисунок Е.5 – CuCl_2 -вмісна
епоксіамінна композиція



Рисунок Е.6 – CuF_2 -вмісна
епоксіамінна композиція



Рисунок Е.7 – CuO -вмісна
епоксіамінна композиція



Рисунок Е.8 – Fe_2O_3 -вмісна
епоксіамінна композиція



Рисунок Е.9 – Деревинностружковий епоксіамінний композиційний матеріал



Рисунок Е.10 – Деревинностружковий епоксіамінний композиційний матеріал, модифікований CuSiF_6



Рисунок Е.11 – Епоксіамінне композиційне покриття деревини



Рисунок Е.12 – CuSiF_6 -вмісне епоксіамінне композиційне покриття деревини

ДОДАТОК Є
ОБЧИСЛЕНІ ЗНАЧЕННЯ ЗАРЯДІВ НА АТОМАХ
В СТРУКТУРАХ ХЕЛАТНИХ АМІНОКУПРОКОМПЛЕКСІВ
(ab-initio метод Хартрі-Фока з базисом 6-31G*)

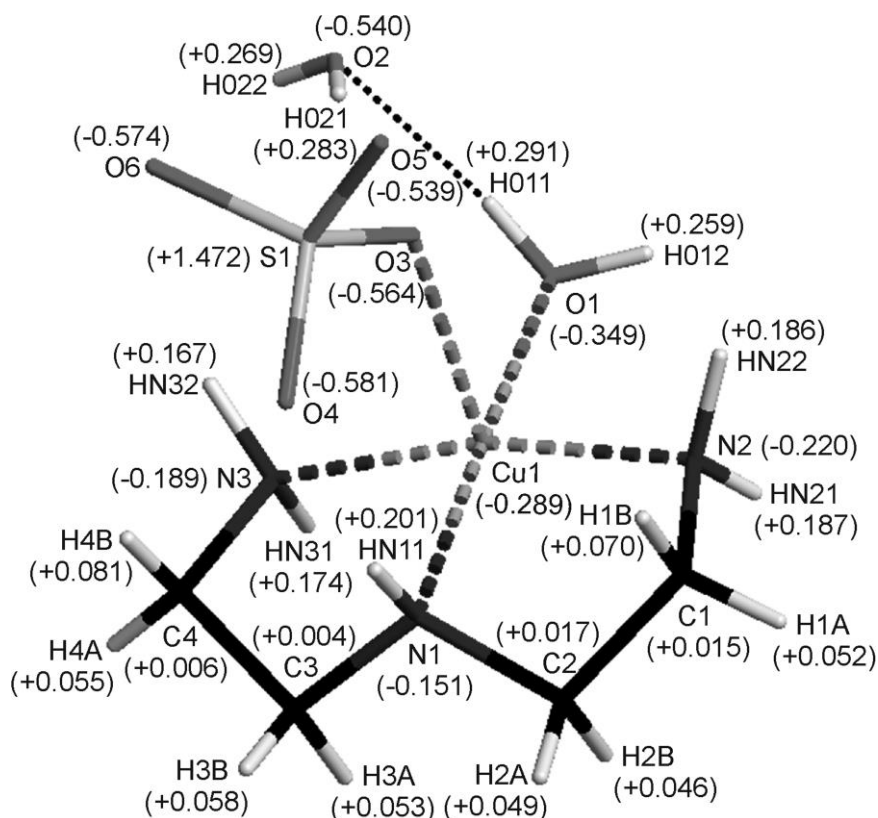


Рисунок Є.1 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, e) на атомах в [Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O

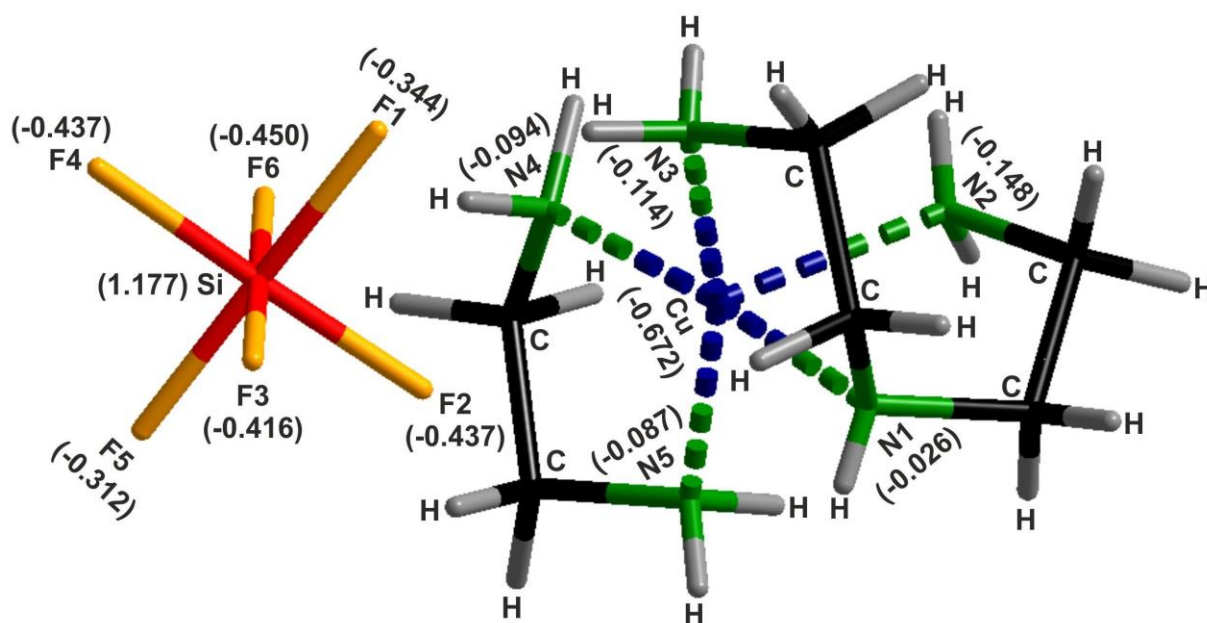


Рисунок Є.2 – Розподіл зарядів ($\pm\delta$, e) на атомах в [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆

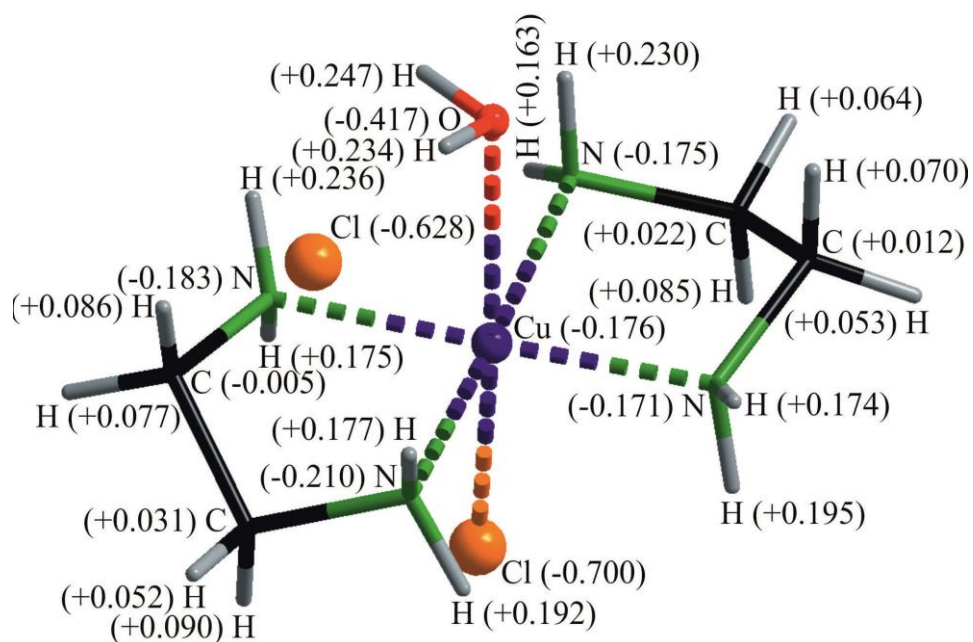


Рисунок Є.3 – Розподіл зарядів ($\pm\delta, e$) на атомах в $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$

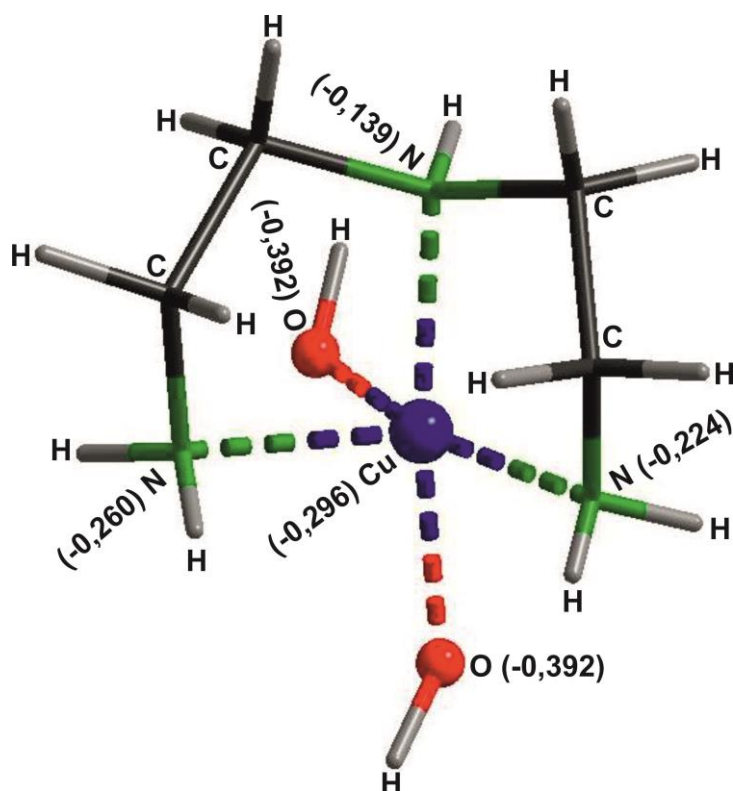


Рисунок Є.4 – Розподіл зарядів ($\pm\delta, e$) на атомах в $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{OH})_2]$

ДОДАТОК Ж
DFT АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОННИХ СТРУКТУР
ХЕЛАТНИХ АМІНОКУПРОКОМПЛЕКСІВ
(обмежений формалізм методу B3LYP з базисом 6-31G*)

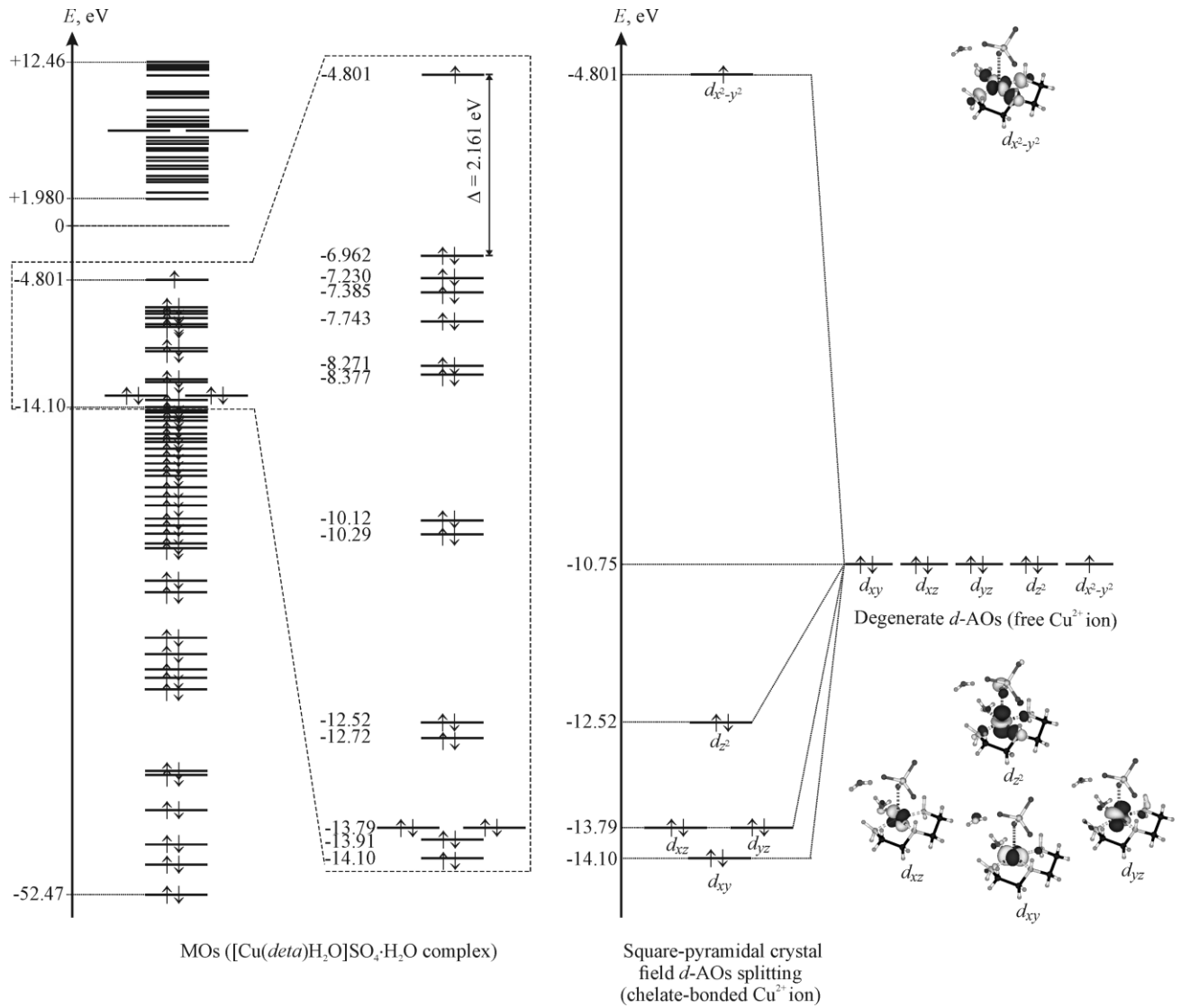


Рисунок Ж.1 – Енергетична діаграма молекулярних орбіталей, побудована для комплексу [Cu(deta)H₂O]SO₄·H₂O

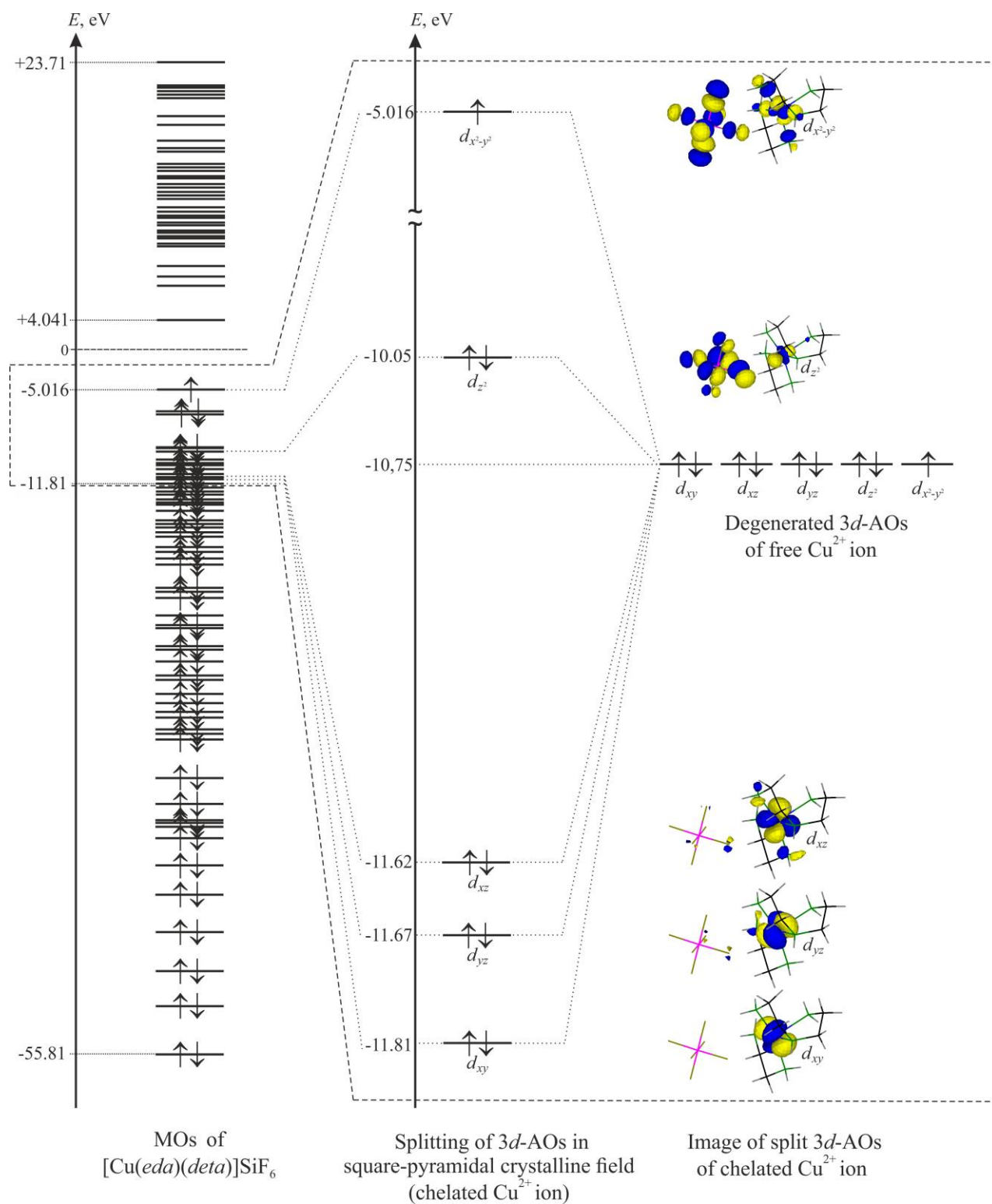


Рисунок Ж.2 – Енергетична діаграма молекулярних орбіталей, побудована для комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$

ДОДАТОК 3
ПАТЕНТИ НА ВИНАХІД ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ



Рисунок 3.1 – CuSO_4 -вмісна епоксіамінна композиція зі зниженою горючістю



Рисунок 3.2 – Самозгасаюча CuCO_3 -вмісна епоксіамінна композиція



Рисунок 3.3 – CuSiF_6 -вмісна епоксіамінна композиція зі зниженою горючістю

ДОДАТОК К

В додаток внесено акти впровадження результатів дисертаційних досліджень в роботу компаній ТзОВ “Рубікон-інтер”, ТзОВ “БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ” та в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

ЗАТВЕРДЖУЮ



Директор ТзОВ "Рубікон-інтер"

В.Романчак

2023 р.

Акт

впровадження результатів дисертаційної роботи ЛАВРЕНЮК Олени Іванівни
на тему: **“Розвиток наукових основ створення металкоординованих
епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою”**

Комісія у складі:

голови комісії – директора ТзОВ "Рубікон-інтер" Володимира Романчака

членів комісії – завідувача науково-дослідної лабораторії екологічної
безпеки Віталія ПЕТРОВСЬКОГО, наукового співробітника науково-дослідної
лабораторії пожежної безпеки Павла ПАСТУХОВА склала акт про те, що
результати дисертаційної роботи, а саме:

- методика синтезу антипіренів на основі солей перехідних металів та органічних поліамінів;
 - алгоритм інкорпорування антипіренів в полімерну матрицю
- були використані при вдосконаленні рецептур композицій на основі епоксидних смол.

Акт не є підставою для отримання Оленою ЛАВРЕНЮК матеріальних винагород, премій чи інших виплат від ТзОВ "Рубікон-інтер" за використання результатів цих дисертаційних досліджень.

Голова комісії:

Члени комісії:

Володимир Романчак

Віталій ПЕТРОВСЬКИЙ

Павло ПАСТУХОВ

**ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
“БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ”**
м. Львів, вул. Сихівська, 16, код ЄДРПОУ 44018750

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТзОВ “БУДІВЕЛЬНА
КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ”


Богдан ПРОКОП
2023 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
Лавренюк Олени Іванівни на тему: “Розвиток наукових основ створення
металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною
небезпекою” на ТзОВ “БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ”

Комісія у складі: голови комісії – директора ТзОВ “БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ” Богдан ПРОКОПА та членів комісії – завідувача науково-дослідної лабораторії екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Віталія ПЕТРОВСЬКОГО, наукового співробітника науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Павла ПАСТУХОВА склала акт про те, що результати дисертаційних досліджень Олени ЛАВРЕНЮК апробовано та впроваджено в роботу ТзОВ “БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ”.

На основі епоксидних смол, модифікованих за висвітленою в дисертаційній роботі методикою, отримано дослідну партію епоксіамінних композицій, які були використані для вогнезахисту дерев’яних елементів горючих конструкцій та покрівлі при будівництві складського приміщення. Проведені лабораторні випробування засвідчили, що нанесені на поверхню деревини покриття відповідають вимогам І групи вогнезахисної ефективності.

Голова комісії:



Богдан ПРОКОП

Члени комісії:

Віталій ПЕТРОВСЬКИЙ
Павло ПАСТУХОВ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з навчальної та методичної
роботи Львівського державного

університету безпеки життєдіяльності,
кандидат технічних наук, доцент

Дмитро ЧАЛИЙ

2023 р.



Акт

впровадження результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека
Лавренюк Олени Іванівни на тему: “Розвиток наукових основ
створення металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою
пожежною небезпекою”

Комісія у складі: голови комісії – заступника начальника навчально-наукового інституту пожежної та техногенної безпеки з навчально-наукової роботи, к.т.н., доц. Івана ПАСНАКА та членів комісії – начальника відділу організації науково-дослідної діяльності, к.т.н., ст. досл. Сергія ЄМЕЛЬЯНЕНКА, наукового співробітника науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки, к.т.н. Павла ПАСТУХОВА склала акт про те, що результати дисертаційної роботи, а саме:

- класифікація та характеристика основних типів антипіренів, які використовують для зниження горючості полімерних матеріалів;
- принципи створення нових синтетичних полімерів органічної будови зі зниженою пожежною небезпекою;
- методика отримання та нанесення покриттів для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини,

впроваджені в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності при проведенні викладачами кафедри фізики та хімії горіння лекційних та лабораторних занять з дисципліни “Теорія розвитку та припинення горіння” (спеціальність 261 – пожежна безпека, освітньо-професійні програми пожежна безпека та аудит пожежної та техногенної безпеки, перший (бакалаврський) рівень вищої освіти) та з дисципліни “Теорія горіння та вибуху” (спеціальність 263 – цивільна безпека, освітньо-професійна програма цивільний захист, перший (бакалаврський) рівень вищої освіти). Це дає змогу підвищити ефективність навчального процесу та сприяє досягненню заявлених у освітніх програмах цілей та програмних результатів навчання.

Голова комісії:

Іван ПАСНАК

Члени комісії:

Сергій ЄМЕЛЬЯНЕНКО

Павло ПАСТУХОВ

ДОДАТОК Л

В додаток внесені окремі протоколи випробувань епоксіамінних композицій.

**ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ**

Свідоцтво про атестацію № РЛ 031/21 чинне до 27 травня 2025 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

**ПРОТОКОЛ № 28/8/211015
ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ ТА
ТЕМПЕРАТУРИ САМОЗАЙМАННЯ ТВЕРДИХ
РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО З ДСТУ 8829:2019**

Львів-2021

ПРОТОКОЛ № 28/8/211015

1. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ ЗА ДСТУ 8829:2019

**Дата проведення
випробування:** 15.10.2021 р.

Умови в приміщенні:
температура, °С 20
атм.тиск, кПа 99.6
відносна вологість, % 60

МІСЦЕ ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ: Теплофізична лабораторія науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

Адреса: м. Львів, вул. Клепарівська, 35.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій.

ЗРАЗКИ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ: Випробуванням піддавалися зразки епоксі-полімерних матеріалів на основі немодифікованої епоксіамінної композиції та композицій з різним вмістом антипірену. Зразки циліндричної форми діаметром (45 ± 1) мм.

МЕТОДИКА ВИПРОБУВАНЬ: за ДСТУ 8829:2019 «Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація»

7.8. Метод експериментального визначення температури займання твердих речовин і матеріалів.

Метод реалізується в діапазоні температур від 25°C до 600°C і не застосовується для випробування металевих порошків.

Для випробування готують 10–15 зразків досліджуваної речовини (матеріалу) масою $(3,0 \pm 0,1)$ г. Зразки матеріалів повинні мати циліндричну форму діаметром (45 ± 1) мм. Плівкові і листові матеріали набирають у стопку діаметром (45 ± 1) мм, накладаючи шари один на одного до досягнення зазначеної маси.

Перед випробуванням зразки кондиціонують при відносній вологості 50%, температурі 23°C протягом 4 год. згідно вимог ДСТУ EN ISO 291:2017 «Пластмаси. Стандартні атмосферні умови для кондиціонування й випробувань».

Якщо при температурі випробування зразок займається, то випробування припиняють. Якщо протягом 20 хв. зразок не займається, або раніше цього часу цілком припиниться димовидалення, то випробування припиняють і в протоколі відзначають відмову.

За температуру займання приймають покази термоелектричного перетворювача, що вимірює температуру зразка. Методом послідовних наближень визначають мінімальну температуру зразка, при якій за час витримки в печі не більше 20 хв. зразок займається і буде горіти більше 5 с після віддалення пальника, а при температурі на 10°C менше займання відсутнє.

За температуру займання досліджуваної речовини (матеріалу) приймають середнє арифметичне двох температур, що відрізняються не більше ніж на 10°C, при одній з яких спостерігається займання 3 зразків, а при іншій – три відмови. Отримане значення температури округлюють з точністю до 5°C.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПРИЛАДІВ:

Таблиця 1

№ п/п	Найменування приладу чи пристрою	Заводський номер	Границя вимірювання	Клас точності або похибка вимірювання
1	Установка ОТП	б/н	Від 20 до 600°C	-
2	Секундомір СОП	8625	Від 0 до 3600 с	Клас точн. 2
3	Термопара ТХА	15	Від 0 до 1200°C	Клас точн. 0,8
4	Регулятор-вимірювальний блок РТ 0102	10.385	Від мінус 50 до 1200°C	±2°C
5	Ваги ВТУ 210/ С3	1826	Від 0 до 210г	Клас точн. 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ:

Таблиця 2

№ зразка	Температура випробування, °С	Результат випробування
<i>ЕД/рера</i>		
1	315	відмова
2	315	відмова
3	315	відмова
4	325	займання
5	325	займання
6	325	займання
<i>ЕД/рера-CuCO₃(40)</i>		
1	363	відмова
2	363	відмова
3	363	відмова
4	373	займання
5	373	займання
6	373	займання
<i>ЕД/рера-CuCO₃(80)</i>		
1	366	відмова
2	366	відмова
3	366	відмова
4	376	займання
5	376	займання
6	376	займання

ВИСНОВОК: Згідно з 7.8 ДСТУ 8829:2019 температура займання матеріалу зразка *ЕД/рера* становить 320°C, *ЕД/рера-CuCO₃(40)* 368°C, *ЕД/рера-CuCO₃(80)* 371°C.

2. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ САМОЗАЙМАННЯ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ ЗАДСТУ 8829:2019

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій.

ЗРАЗКИ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ: Випробуванням піддавалися зразки епоксі-полімерних матеріалів на основі немодифікованої епоксіамінної композиції та композицій з різним вмістом антипірену. Зразки циліндричної форми діаметром (45 ± 1) мм.

МЕТОДИКА ВИПРОБУВАНЬ: за ДСТУ 8829:2019 «Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація»

7.10 Метод експериментального визначення температури самозаймання твердих речовин і матеріалів.

Метод реалізується в діапазоні температур від 25°C до 600°C і не застосовується для випробування металевих порошків.

Для випробування готують 10–15 зразків досліджуваної речовини (матеріалу) масою $(3,0\pm 0,1)$ г. Зразки матеріалів повинні мати циліндричну форму діаметром (45 ± 1) мм. Плівкові і листові матеріали набирають у стопку діаметром (45 ± 1) мм, накладаючи шари один на одного до досягнення зазначеної маси.

Методом послідовних наближень визначають мінімальну температуру робочої камери, при якій вірець самозаймається і горить більше 5 с, а при температурі на 10°C менше – спостерігається відмова.

За температуру самозаймання досліджуваної речовини (матеріалу) приймають середнє арифметичне двох температур, що відрізняються не більше ніж на 10°C , при одній з яких спостерігається займання 3 зразків, а при іншій – три відмови. Отримане значення температури округлюють з точністю до 5°C .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ:

Таблиця 3

№ зразка	Температура випробування, $^{\circ}\text{C}$	Результат випробування
<i>ЕД/пера</i>		
1	540	відмова
2	540	відмова
3	540	відмова
4	550	займання
5	550	займання
6	550	займання
<i>ЕД/пера-CuCO₃(40)</i>		
1	556	відмова
2	556	відмова
3	556	відмова
4	566	займання

Закінчення таблиці 3

5	566	займання
6	566	займання
ЕД/рера-CuCO ₃ (80)		
1	558	відмова
2	558	відмова
3	558	відмова
4	568	займання
5	568	займання
6	568	займання

ВИСНОВОК: Згідно з 7.8 ДСТУ 8829:2019 температура самозаймання матеріалу зразка ЕД/рера становить 545°C, ЕД/рера-CuCO₃(40) 561°C, ЕД/рера-CuCO₃(80) 563°C.

Примітки:

1. Протокол № 28/8/211015 стосується тільки матеріалів на основі епоксіамінних композицій.
2. Всього листів 5.

Завідувач
НДЛ ПБ ІДУ БЖД
науковий співробітник
НДЛ ПБ ІДУ БЖД, к.т.н.



Віталій ПЕТРОВСЬКИЙ

Павло ПАСТУХОВ

**ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ
НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ
ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ**

Свідоцтво про атестацію № РЛ 031/21 чинне до 27 травня 2025 р.
Ліцензія ДДПБ МНС України серія АГ № 506341 від 11.02.2011 р.

**ПРОТОКОЛ № 29/8/211016
ВИЗНАЧЕННЯ ГРУПИ ВАЖКОГОРЮЧИХ
І ГОРЮЧИХ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ
ЗА 7.3 ДСТУ 8829:2019.**

Львів-2021

ПРОТОКОЛ № 29/8/211116
ВИЗНАЧЕННЯ ГРУПИ ВАЖКОГОРЮЧИХ
І ГОРЮЧИХ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ,
ЗА 7.3 ДСТУ 8829:2019

Дата проведення випробувань: 16 листопада 2021 р.	Умови в приміщенні:	
	температура, °С	20
	атм.тиск, кПа.	97,8
	відносна вологість, %	58

МІСЦЕ ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ: Теплофізична лабораторія науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

Адреса: м. Львів, вул. Клепарівська, 35.

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ: Зразки полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій.

ЗРАЗКИ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ:

Випробуванням піддавалися зразки епоксиолімерних матеріалів розміром 150×60×5 мм. Перед випробуванням зразки кондиціоновані при температурі 60±5°С не менше 20 годин, охолоджують до температури навколишнього середовища.

МЕТОДИКА ВИПРОБУВАНЬ: За ДСТУ 8829:2019 «Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація».

7.3 Метод експериментального визначення групи важкогорючих і горючих твердих речовин і матеріалів.

Метод застосовують для оцінювання горючості неметалевих матеріалів, що містять у своєму складі більше 3% мас. органічних речовин. Метод не застосовують для випробування матеріалів, що мають одностороннє вогнезахисне або негорюче покриття.

Суть методу випробувань експериментального визначення важкогорючих та горючих твердих речовин та матеріалів полягає у впливі на зразок, розташований в керамічній трубі установки ОТМ, полум'я пальника з заданими параметрами (температура газоподібних продуктів горіння на виході з керамічної труби становить 200±5°С). Під час проведення експериментальних досліджень фіксується максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння (ΔT) та втрата маси зразка (Δm). За результатами випробувань матеріали класифікуються:

важкогорючі – $\Delta T < 60^\circ\text{C}$ та $\Delta m < 60\%$;

горючі – $\Delta T \geq 60^\circ\text{C}$ чи $\Delta m \geq 60\%$.

Горючі матеріали поділяються в залежності від часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння на:

важкозаймисті – $\tau > 4$ хвилини;

середньої займистості – $0,5 \leq \tau \leq 4$ хвилини;

легкозаймисті – $\tau < 0,5$ хвилини.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПРИЛАДІВ:

Таблиця 1

№ п/п	Найменування приладу чи пристрою	Заводський номер	Границя вимірювання	Клас точності або похибка вимірювання	Дата наступної повірки
1	Прилад ОТМ	б/н	Від 20 до 800 $^\circ\text{C}$	-	05.23 р.
2	Регулятор-вимірювач РТ 0102	05-387	Від 0 до 1200 $^\circ\text{C}$	$\pm 2^\circ\text{C}$	05.22 р.
3	Термопара ТХА		Від 0 до 1200 $^\circ\text{C}$		05.22 р.
4	Секундомір СОП	8625	Від 0 до 3600 с	Клас точн. 2	05.22 р.
5	Ваги ВТУ 210/ СЗ	1826	Від 0 до 210 г	Кл. точн. 3	07.22 р.
6	Лінійка вимірювальна	б/н	Від 0 до 1000 мм	$\pm 0,5$ мм	04.22 р.
7	Штангенциркуль ШЦ-I-200-0,02	0805174	Від 0 до 200 мм	$\pm 0,02$ мм	07.22 р.

Експериментальні дані наведені в таблиці 2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ:

Таблиця 2

№ п/п	Температура в камері до введення зразка, $^\circ\text{C}$	Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, $^\circ\text{C}$	Час досягнення максимальної температури, с	Маса зразка, г		Втрата маси зразка, г	Втрата маси зразка, %	Тривалість самостійного горіння, с
				до випробувань	після випробувань			
<i>ЕД/пера</i>								
1.	200	868	148	39,45	4,38	35,07	88,9	73
2.	202	853	146	39,13	4,50	34,63	88,5	75
3.	200	882	156	40,34	4,21	36,13	89,6	70
<i>ЕД/пера-CuSiF₆(66)</i>								
1.	201	225	303	42,74	40,43	2,31	5,4	3
2.	200	219	295	40,98	39,00	1,98	4,8	5
3.	200	217	302	41,56	39,68	1,88	4,5	0

ВИСНОВОК: Матеріал ЕД/рера згідно з п.7.3. ДСТУ 8829:2019 ($\Delta T \geq 60^\circ\text{C}$ чи $\Delta m \geq 60\%$, $\tau = 2,5$ хв.) відноситься до групи горючих середньої займистості, матеріал ЕД/рера-CuSiF₆(66) ($\Delta T < 60^\circ\text{C}$ чи $\Delta m < 60\%$) до групи важкогорючих.

Примітки:

1. Протокол № 29/8/211116 стосується тільки матеріалів на основі епоксидних смол.
2. Всього листів 4.

Завідувач

НДЛ ПБ

Науковий співробітник

НДЛ ПБ



(Handwritten signature of Vitaliy Petrovskiy)

(Handwritten signature of Pavlo Pastukhov)

Віталій ПЕТРОВСЬКИЙ

Павло ПАСТУХОВ