

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ  
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ**

**ЛАВРЕНЮК Олена Іванівна**



УДК 614.841.41+536.468+541.64+544.332.3546.562

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

21.06.02 – пожежна безпека  
(261 – пожежна безпека)

**РЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Львів – 2023

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Львівському державному університеті безпеки життєдіяльності.

Опоненти: доктор технічних наук, професор  
**КИРИЧЕНКО Оксана В'ячеславівна**  
Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля  
Національного університету цивільного захисту України,  
завідувач кафедри пожежно-профілактичної роботи

доктор технічних наук, професор  
**НІЖНИК Вадим Васильович**  
Інститут державного управління та наукових досліджень з  
цивільного захисту, начальник науково-дослідного центру  
протипожежного захисту

доктор технічних наук, професор  
**ШНАЛЬ Тарас Миколайович**  
Національний університет “Львівська політехніка”, професор  
кафедри будівельних конструкцій та мостів

Захист відбудеться “02” листопада 2023 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.874.01 Львівського державного університету безпеки життєдіяльності: вул. Клепарівська, 35, м. Львів, 79007.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Львівського державного університету безпеки життєдіяльності за адресою: вул. Клепарівська, 35, м. Львів, 79007, а також на сайті спеціалізованої вченої ради Д 35.874.01, за електронною адресою: <https://ldubgd.edu.ua/content/zahisti-disertaciy-2>

Реферат розіслано “15” вересня 2023 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат технічних наук



Дмитро КОБИЛКІН

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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. 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.

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. 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, високій 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 органопластиків в будівництві, радіотехніці, виробництві транспортних засобів, авіа-, ракето- та суднобудуванні. 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 зміні 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 епоксиолімерних 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.

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 безпекою, 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 пальника, вогнезахисну ефективність визначено з допомогою повірених засобів вимірювання та метрологічно атестованого обладнання за стандартними методиками.

Для моделювання параметрів пожежної безпеки 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 безпекою 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 застосовування 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 аміних 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 МИХАЛПЧКОМ 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 МИХАЛПЧКОМ 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, 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 епоксіамінних 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  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{CuSiF}_6$ , досліджено вплив антипірену на показники пожежної небезпеки епоксиполімерів; [10] – отримано епоксіамінні композиції, модифіковані  $\text{CuSiF}_6$ , опрацьовано результати ІЧ-спектроскопічних та дериватографічних досліджень, визначено вплив вмісту антипірену на показники пожежної небезпеки епоксиполімерів; [11] – отримано епоксіамінні композиції, модифіковані  $\text{CuSiF}_6$ , 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  $\text{CuSiF}_6$  епоксіамінних композицій розроблено деревинностружкові матеріали, визначено показники пожежної небезпеки, опрацьовано результати дериватографічних досліджень; [14] – досліджено вплив вмісту  $\text{CuSiF}_6$  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  $\text{CuCl}_2$  знижувати горючість амінів, поміряно температури спалаху та займання; [21] – розроблено технологію отримання модифікованих  $\text{CuSO}_4$  епоксіамінних композицій та проведена комплексна оцінка їх горючості; [22] – синтезовано антипірен-затвердник на основі  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  та *pера*, 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 *pера* та  $\text{CuSiF}_6$ , визначено температури займання, самозаймання та швидкість поширення полум'я; [27] – отримано антипірен-затвердник епоксіамінних композицій на основі *pера* та  $\text{CuSiF}_6$ , 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  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{CuSiF}_6$ , 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  $\text{CuSiF}_6$  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 pp.), VII, VIII та XIII Міжнародних науково-практичних конференціях “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (м. Черкаси, 2016, 2017, 2022 pp.), IV та V Всеукраїнських наукових конференціях “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів” (м. Дніпро, 2020, 2021 pp.), 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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об’єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Описано структуру та короткий зміст дисертації. Наведено відомості щодо апробації та опублікування основних результатів досліджень.

**У першому розділі** проаналізовано будову, властивості основних типів епоксидних смол, особливості поведінки матеріалів на їх основі в умовах термічної, термоокисної деструкції та горіння. Розглянуто основні методи зниження пожежної небезпеки епоксиполімерних матеріалів. Зважаючи на органічну будову епоксиполімерів, 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 епоксиполімерних матеріалів.

Як свідчить огляд літературних джерел, одним із найперспективніших шляхів вирішення цієї проблеми є зміна елементного складу, хімічної структури епоксиполімерів шляхом використання реакційноздатних антипіренів. В цьому аспекті дедалі частіше викликають зацікавленість антипірени багатofункціональної 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 металумісні 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, можуть екстрагуватися з матеріалу водою, миючими засобами, жирами, тощо 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.

**У другому розділі** наведені основні характеристики вихідних речовин, використаних в роботі, описана технологія отримання металкоординованих епоксіамінних композицій. Відповідно до розробленої в дисертаційній роботі технології епоксіамінні композиції, модифіковані солями *d*-металів, отримували двома методами, які відрізняються між собою способом та формою введення антипірену в реакційне середовище. Перший – загальноприйнятий метод, який передбачає безпосередню взаємодію усіх компонентів системи [зв'язуюче – затвердник – антипірен]. Другий – розроблений нами оригінальний метод, суть якого полягає в інкорпоруванні синтезованих заздалегідь антипірена-затвердника, у вигляді хелатного амінокупрокомплекса в епоксиполімерну матрицю. Для виявлення ефективності застосування запропонованих антипіренів паралельно

готували композицію без додавання антипірену, так звану вихідну композицію (ЕД/*пера*), шляхом змішування відповідної кількості зв'язуючого та затвердника.

З метою дослідження кристалічної структури синтезованих антипіренів-затвердників для встановлення взаємозв'язку між їх просторовою будовою та фізико-хімічними властивостями, серед яких спроможність синтезованих амінокупрокомплексів пригнічувати горіння, використовували рентгеноструктурний аналіз. Для ідентифікації кристалічних фаз деяких хелатних амінокупрокомплексів були проведені рентгенодифрактометричні дослідження.

Процеси взаємодії, які відбуваються між антипіреном та компонентами полімерної композиції, вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопічних досліджень. Термічну поведінку антипіренів (неорганічних солей *d*-металів), затвердників (*пера*, *deta*), антипіренів-затвердників (хелатних амінокупрокомплексів) та отриманих на їх основі металкоординованих епоксіамінних композицій досліджували 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 DTA).

Основні показники пожежовибухонебезпечності (температури займання та самозаймання, показники групи горючості та групу горючості, коефіцієнт димоутворення в режимі тління та горіння) отриманих металкоординованих епоксіамінних композицій визначали за стандартними методиками згідно з ДСТУ 8829:2019. Стійкість металкоординованих епоксіамінних композицій до горіння при дії полум'я газового пальника та категорію стійкості їх до горіння оцінювали за UL 94, вогнезахисні властивості розроблених композицій – згідно з ГОСТ 16363-98.

За допомогою обчислень Density Functional Theory здійснювали квантово-хімічне моделювання впливу процесів хелатування, що відбуваються в системах [амінний 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., використовуючи обмежений формалізм методу B3LYP з набором орбітальних базисів 6-31G\*. Квантово-хімічний аналіз включав також обчислення енергій зв'язування складових частин металкоординованих епоксіамінних композицій та побудову діаграм розподілу за енергіями молекулярних орбіталей хелатних амінокупрокомплексів.

Ґрунтуючись 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 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.

У третьому розділі 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 була вивчена будова усіх отриманих комплексів. В табл. 1 представлений їх хімічний склад та кристалографічні параметри.

Таблиця 1 – Кристалографічні характеристики досліджених автором хелатних комплексів солей купруму(II) з поліаміновими лігандами

№	Комплекс	Пр. гр.	$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$	Z
1	$[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	7,2819(4) 83,590(3)	8,4669(4) 89,620(4)	8,7020(3) 84,946(4)	2
2	$[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	7,4793(1)	7,1731(1) 98,129(2)	21,8567(3)	2
3	$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$	$P2_1/n$	8,9945(4)	9,6067(3) 91,460(4)	15,7357(8)	4
4	$[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$	$P2_1/n$	6,193(5)	15,214(7) 98,5(1)	11,82(1)	4
5	$[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	13,5036(2)	8,6387(1) 102,184(2)	13,8853(2)	4

Наприклад, при використанні як антипірену купрум(II) хлориду було ідентифіковано два хелатні комплекси  $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$  та  $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , структура яких наведена на рис. 1, 2. Варто зауважити, що у всіх випадках процес хімічного зв'язування антипірену – неорганічної солі купруму(II) з аміним затвердником епоксидних смол *pepa* в хелатний амінокупрокомплекс супроводжується появою міцних координаційних зв'язків  $\text{Cu}(\text{II})-\text{N}$ .

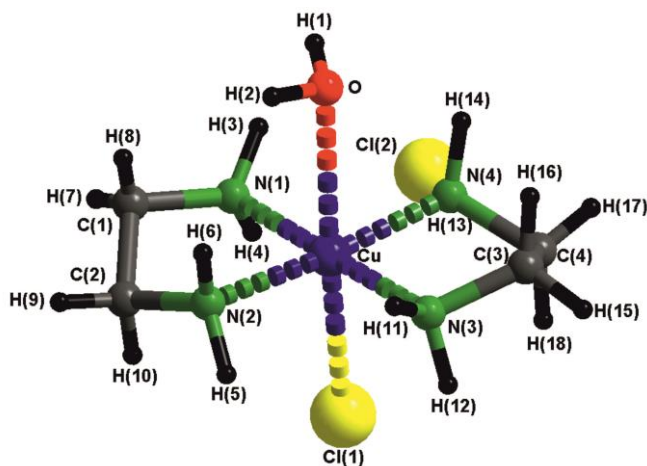


Рисунок 1 – Фрагмент незалежної частини комплексу  $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

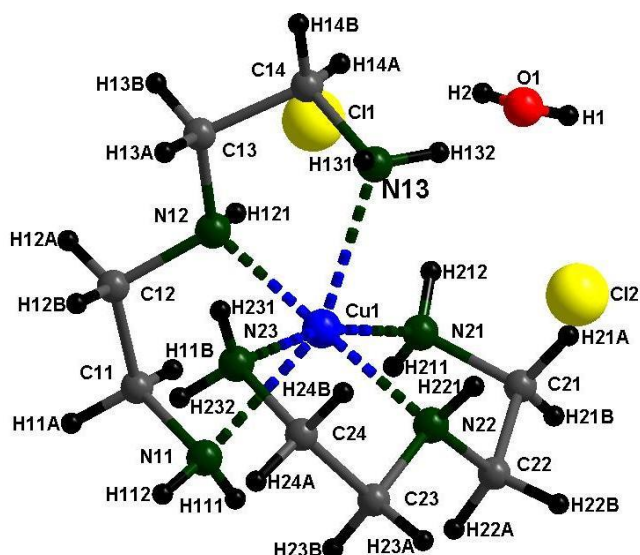


Рисунок 2 – Фрагмент незалежної частини комплексу  $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Згідно з результатами проведених дериватографічних досліджень (рис. 3, 4) випаровування *пера*, яке супроводжується повною втратою маси зразка, відбувається в інтервалі температур 20–170°C. Натомість термічне розкладання хелатних амінокупрокомплексів протікає в ширшому діапазоні температур за складнішим механізмом (наприклад,  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 20–780°C,  $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 20–520°C та  $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$  при 20–544°C). Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що молекули *пера* у вільному стані утримуються лише слабкими водневими зв'язками. Це обумовлює легкий перехід *пера* з конденсованої фази в газоподібну і, як наслідок цього, можливість швидкого виникнення займання та горіння при досягненні відповідної концентрації пари. Після зв'язування *пера* в хелатний купрокомплекс між атомом металу неорганічної солі і поліаміновим лігандом виникають координаційні зв'язки, які міцно утримують *пера* в комплексі, утруднюючи, тим самим, його миттєве випаровування.

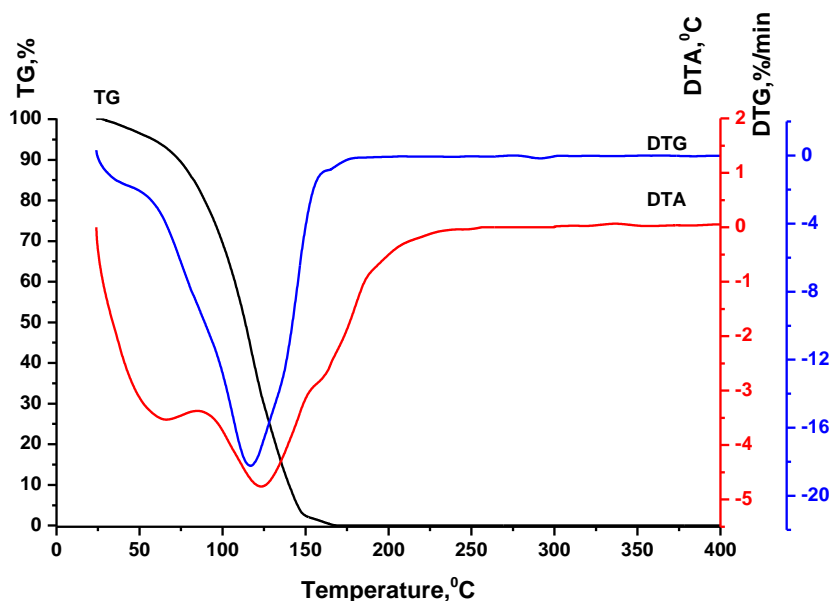


Рисунок 3 – Термограма *пера*

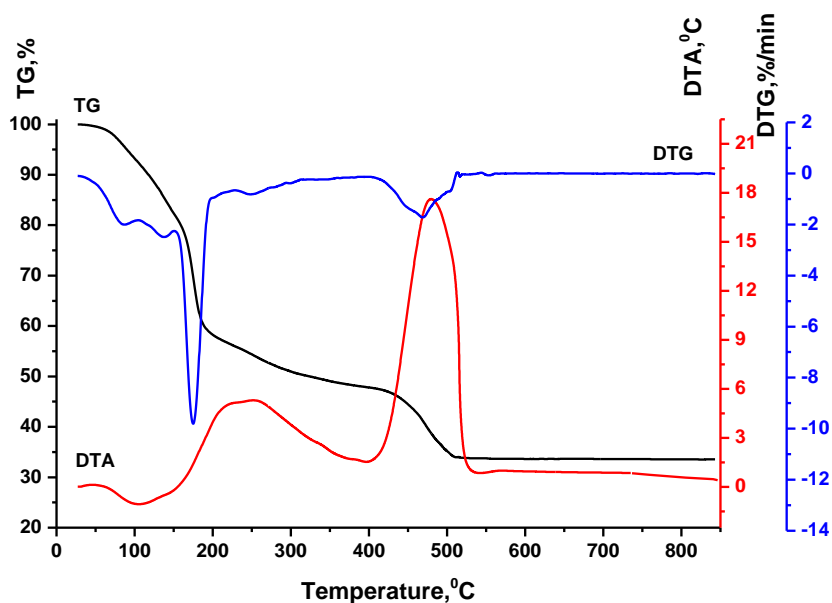


Рисунок 4 – Термограма  $[\{CuCO_3(deta)(H_2O)\}_2] \cdot 6H_2O$

Наведені дані дериватографічного аналізу добре корелюють з результатами експериментального визначення температур займання та самозаймання (табл. 2). Експериментально визначені температури займання та самозаймання амінного затвердника епоксидних смол *perа* у незв'язаному стані становлять 136°C та 393°C відповідно. Натомість було виявлено, що отримані амінокупрокомплекси ( $[Cu(deta)H_2O]SO_4 \cdot H_2O$ ,  $[\{CuCO_3(deta)(H_2O)\}_2] \cdot 6H_2O$  та  $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$ ) взагалі не спроможні займатися чи самозайматися при нагріванні їх до температур 450°C та 600°C відповідно. Необхідною умовою для виникнення займання та горіння хелатних амінокупрокомплексів є утворення газоповітряної суміші, в якій концентрація летких горючих продуктів розкладу *perа* 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. Отже, *perа* після взаємодії з неорганічними солями *d*-металів стає фактично негорючою речовиною.

Таблиця 2 – Результати експериментального визначення температури займання та самозаймання за ДСТУ 8829:2019

Речовина, матеріал	Параметр	
	Температура займання, °C	Температура самозаймання, °C
<i>perа</i>	136	393
$[Cu(deta)H_2O]SO_4 \cdot H_2O$	займання не відбувалося до 450°C	самозаймання не відбувалося до 600°C
$[\{CuCO_3(deta)(H_2O)\}_2] \cdot 6H_2O$	займання не відбувалося до 450°C	самозаймання не відбувалося до 600°C
$[Cu(eda)(deta)]SiF_6$	займання не відбувалося до 450°C	самозаймання не відбувалося до 600°C



Цей факт можна пояснити додатковими хімічними зв'язками, які виникають між органічними молекулами горючого *пера* та неорганічними солями перехідних металів в процесі формування хелатних амінокупрокомплексів. Адже саме на руйнування цих додаткових зв'язків ( $\text{Cu(II)}\leftarrow\text{N}$ ) необхідно затратити значну частку теплової енергії, яка надходить від джерела запалювання.

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. А стійкість до займання та горіння полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій, модифікованих неорганічними сполуками *d*-металів, очевидно, залежатиме від міцності утримування амінного затвердника в комплексі.

Відтак внаслідок інкорпорування хелатних комплексів (антипіренів-затвердників) в епоксиполімерну матрицю, вперше отримано зразки нового покоління полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій – ЕД/*пера*- $\text{CuSO}_4$ , ЕД/*пера*- $\text{CuCO}_3$ , ЕД/*пера*- $\text{CuSiF}_6$ , ЕД/*пера*- $\text{CuCl}_2$ , ЕД/*пера*- $\text{CuF}_2$ .

Спираючись на результати ІЧ-спектроскопічних досліджень (рис. 5) виявлено, що процес затверднення епоксидної смоли за участю *пера* 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  $3336\text{ см}^{-1}$ , які, очевидно, відповідають за валентні коливання OH-груп. Ці дослідження підтвердили той факт, що процес затверднення епоксидної смоли за допомогою *пера* відбувається завдяки взаємодії між епоксидною групою епоксидіанового олігомеру та аміногрупою затвердника за відомим механізмом.

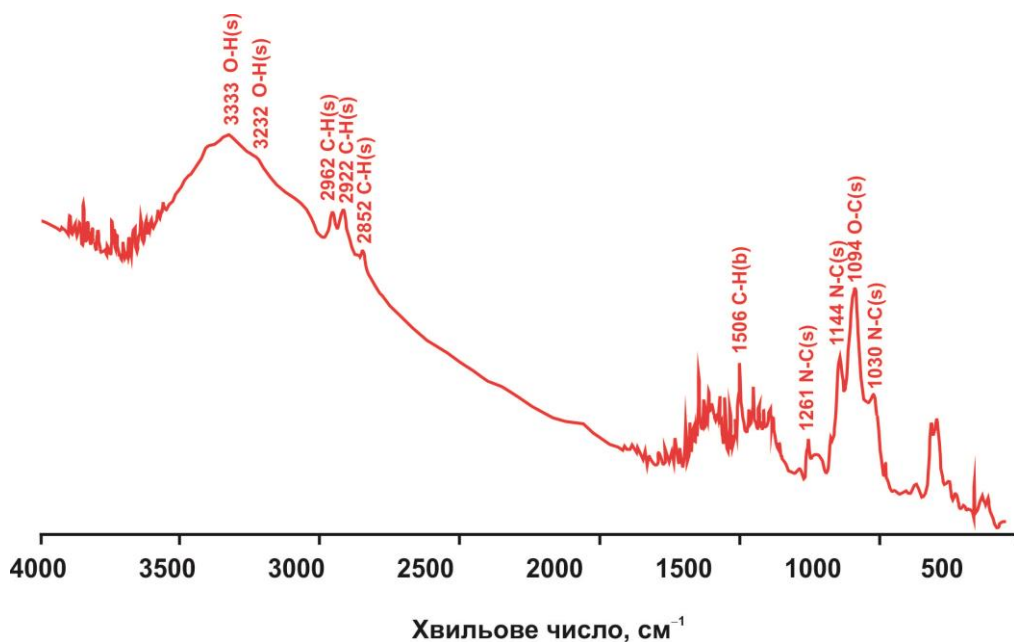


Рисунок 5 – ІЧ-спектри епоксіамінної композиції ЕД/*пера*

Процеси структурування в системі зв'язуюче (епоксидановий 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. Зокрема, аналіз ІЧ-спектроскопічних досліджень епоксіамінної композиції ЕД/*пера*-CuSO<sub>4</sub> (рис. 6) вказує на те, що внаслідок взаємодії хелатного амінокупрокомплексу [Cu(*deta*)H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>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, після затверднення може посісти група OH (схема 1). Смуги поглинання, які характеризують валентні коливання координованих NH<sub>2</sub> і NH груп (3455 см<sup>-1</sup>) проявляються при 3331 см<sup>-1</sup> і описують валентні коливання OH групи, яка завдяки Cu(II)–OH координуванню суттєво послаблюється.

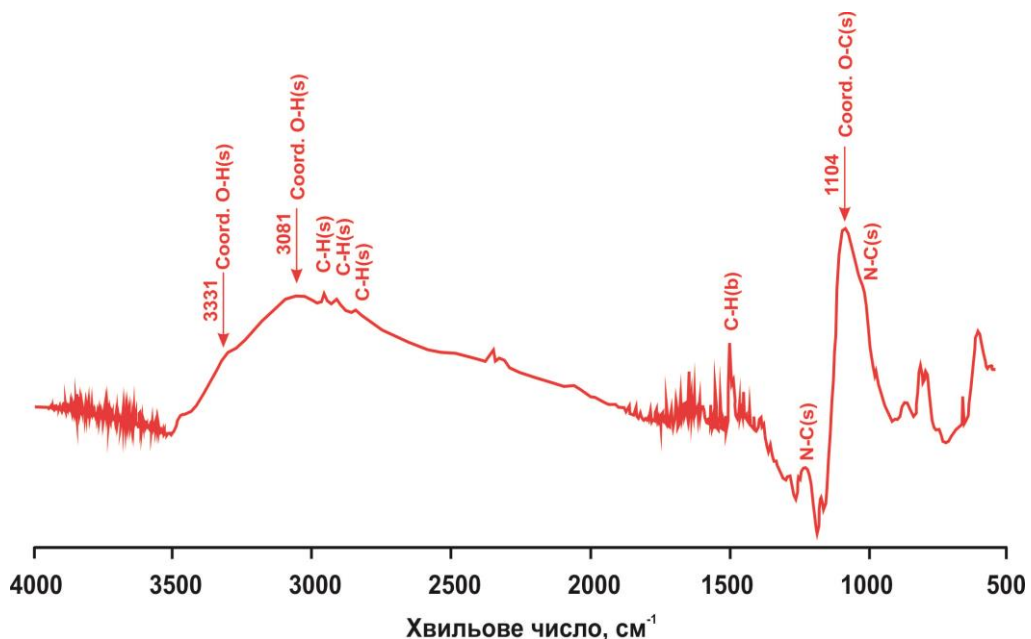


Рисунок 6 – ІЧ-спектри епоксіамінної композиції ЕД/*пера*-CuSO<sub>4</sub>

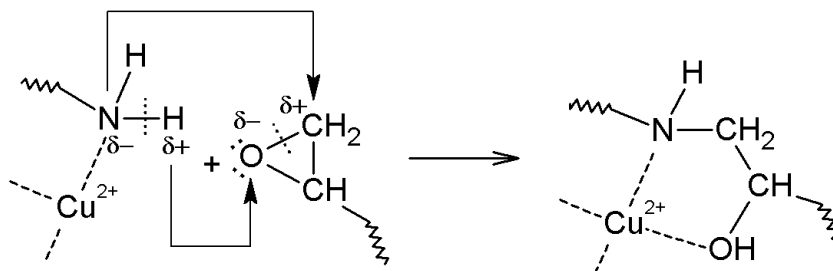


Схема 1 – Структурування епоксіамінних композицій за участі антипіренів-затвердників

Результати впливу солей перехідних металів на перебіг термоокисної деструкції епоксіамінних композицій (рис. 7, 8) свідчать про те, що металкоординовані епоксіамінні композиції мають значно вищу стійкість до термоокиснення, і, як наслідок, до займання, ніж немодифікована композиція. Такий яскраво виражений стабілізуючий вплив запропонованих антипіренів зумовлений їх винятковою

схильністю до комплексоутворення. Інкорпорування антипіренів-затвердників 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. Про це свідчить менш інтенсивна втрата маси зразків купрумвмісних композицій під час термоокисної деструкції порівняно з немодифікованою композицією. Окрім того, початок інтенсивної втрати маси та максимуми екзотермічних ефектів цього процесу для модифікованих композицій зміщені в область вищих температур порівняно з композицією, яка не містить антипірену. Так, початок інтенсивної втрати маси композиції ЕД/репа-CuSiF<sub>6</sub> порівняно з композицією ЕД/репа зміщений в область вищих температур на 13°C, а температура, за якої проявляється максимальний екзотермічний ефект, – на 94°C.

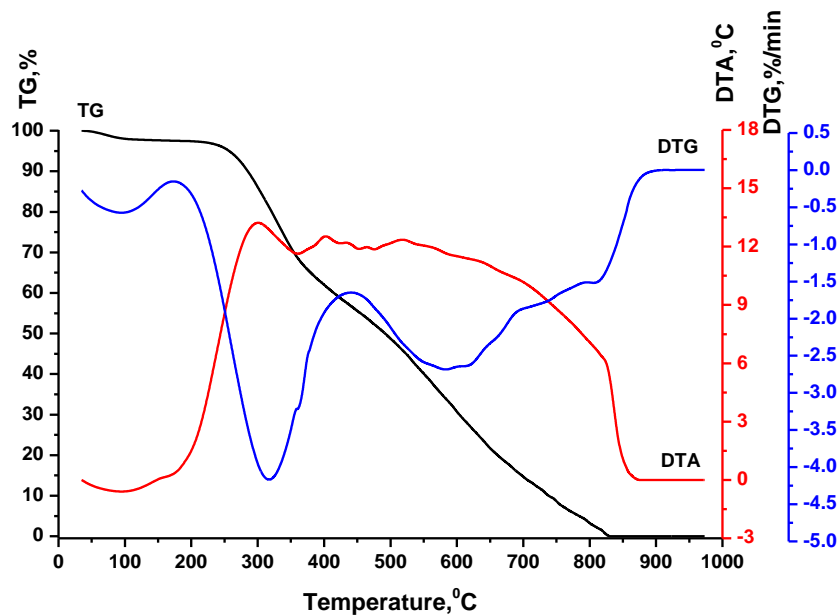


Рисунок 7 – Термограма епоксіамінної композиції ЕД/репа

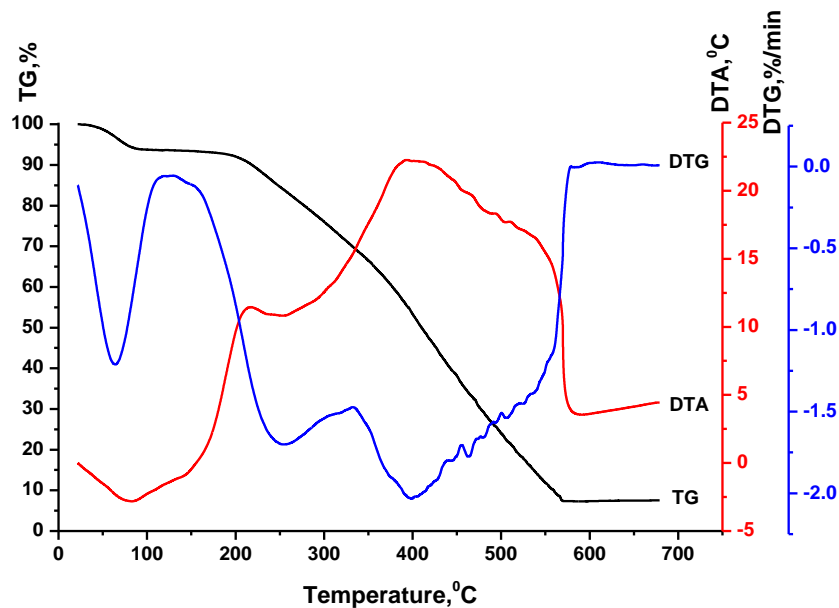


Рисунок 8 – Термограма епоксіамінної композиції ЕД/репа-CuSiF<sub>6</sub>

Згоряння піролітичних залишків органічної складової зразків металкоординованих епоксіамінних композицій протікає у значно вужчому інтервалі температур порівняно із зразком немодифікованої композиції. В той час, коли згоряння карбонізованого залишку зразка епоксіамінної композиції без додавання антипірену завершується за температури 900°C, згоряння органічної складової зразків модифікованих композицій припиняється за температур нижчих за 700°C. Це служить беззаперечним доказом самозгасаючого характеру горіння полімерних зразків на основі епоксіамінних композицій, затверднених антипіренами-затвердниками. Виявлений ефект самозгасання металкоординованих епоксіамінних композицій є додатковим підтвердженням структурної стабілізації епоксиполімеру.

В четвертому розділі наведено результати проведених комплексних досліджень впливу синтезованих антипіренів-затвердників на показники пожежонебезпеки епоксіамінних композицій. Виявлено, що внаслідок появи міцних координаційних зв'язків, які утворюються завдяки перебігу хімічної взаємодії між негорючою неорганічною сіллю купруму(II) та горючим амінним затвердником епоксидних смол *рера* займання купрумвмісних епоксіамінних композицій суттєво ускладнюється, що відображається в багаторазовому підвищенні їх температур займання та самозаймання (рис. 9, 10). Зокрема, в умовах проведення експериментальних досліджень було встановлено, що температура займання немодифікованої епоксіамінної композиції ЕД/*рера* становить 320°C, а температура самозаймання – 545°C.

Введення в епоксіамінні композиції невеликої кількості (5–11 мас.ч.)  $\text{CuSO}_4$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSiF}_6$ ,  $\text{CuF}_2$  на 100 мас.ч. зв'язуючого супроводжується зростанням значення температури займання на 12–20°C та температури самозаймання на 5–20°C. При подальшому збільшенні вмісту антипіренів в епоксіамінних композиціях спостерігається ще більше підвищення значення цих температур.

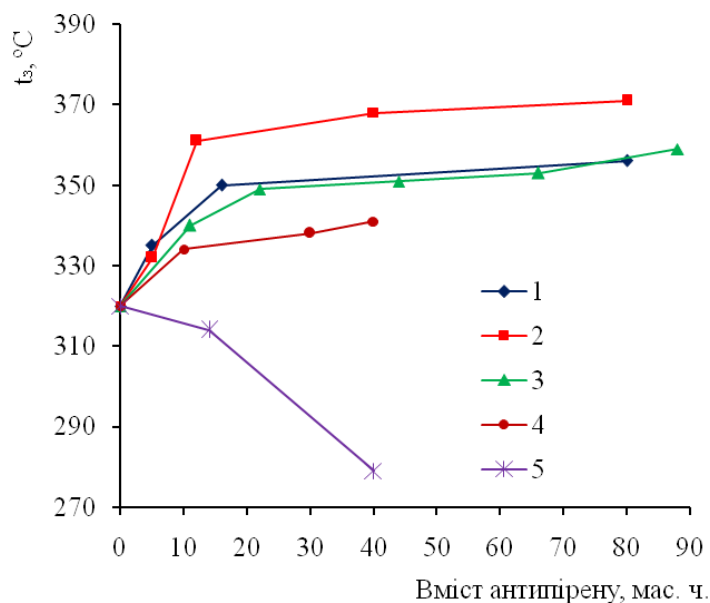


Рисунок 9 – Залежність температур займання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену: 1 –  $\text{CuSO}_4$ ; 2 –  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ; 3 –  $\text{CuSiF}_6$ ; 4 –  $\text{CuF}_2$ ; 5 –  $\text{CuCl}_2$

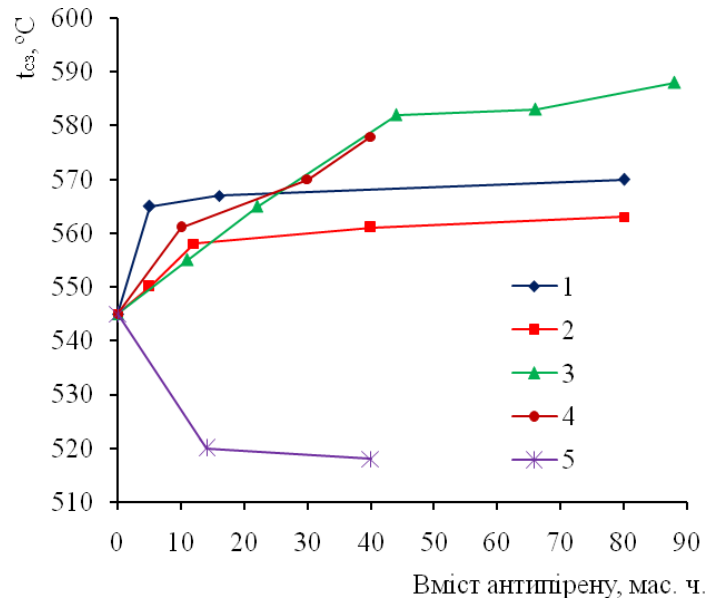


Рисунок 10 – Залежність температур самозаймання епоксіамінних композицій від вмісту антипірену: 1 – CuSO<sub>4</sub>; 2 – (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – CuSiF<sub>6</sub>; 4 – CuF<sub>2</sub>; 5 – CuCl<sub>2</sub>

Однак, виявлена закономірність не простежується при використанні як антипірену CuCl<sub>2</sub>. Додавання 14 мас.ч. цієї солі на 100 мас.ч. зв'язуючого призводить до деякого зниження температур займання (на 6°C) та самозаймання (на 15°C). Отже, ефективність впливу розглянутих антипіренів-затвердників на температури займання та самозаймання дещо відрізняються. Зокрема, максимальне значення температури займання (371°C), виміряне для металкоординованої епоксіамінної композиції, що містить 80 мас.ч. CuCO<sub>3</sub> на 100 мас.ч. зв'язуючого, а максимальне значення температури самозаймання (588°C) – для композиції з вмістом 88 мас.ч. CuSiF<sub>2</sub> на 100 мас.ч. зв'язуючого. Відтак за інтенсивністю підвищення температури займання епоксіамінних композицій запропоновані антипірени можна розташувати в наступній послідовності: (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > CuSiF<sub>6</sub> > CuSO<sub>4</sub> > CuF<sub>2</sub> > CuCl<sub>2</sub>, а температури самозаймання – CuSiF<sub>6</sub> > CuF<sub>2</sub> > CuSO<sub>4</sub> > (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > CuCl<sub>2</sub>.

Результати визначення показників групи горючості (максимального приросту температури, втрати маси та часу досягнення максимальної температури при горінні) епоксіамінних композицій наведені на рис. 11–13. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що максимальний приріст температури для зразків немодифікованої епоксіамінної композиції є більшим за 60°C, а втрата маси перевищує 60%. Час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння зразків такої композиції знаходиться в межах від 30 с до 240 с. Отже, згідно з ДСТУ 8829:2019 немодифікована епоксіамінна композиція належить до горючих матеріалів середньої займистості.

Використання запропонованих антипіренів-затвердників епоксидних смол супроводжується зниженням максимального приросту температури, втрати маси та зростанням часу досягнення максимальної температури при горінні металкоординованих епоксіамінних композицій. Така поведінка отриманих полімерів, 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. В аспекті впливу на показники групи горючості найефективнішим антипіреном виявився купрум(II) гексафлуоросилікат. Оскільки максимальний приріст температури при горінні епоксіамінної композиції, яка містить 66 мас.ч. купрум(II) гексафлуоросилікату на 100 мас.ч. зв'язуючого становить 20°C, а втрата маси – 4,9%, то вона класифікується як важкогорючий полімерний матеріал.

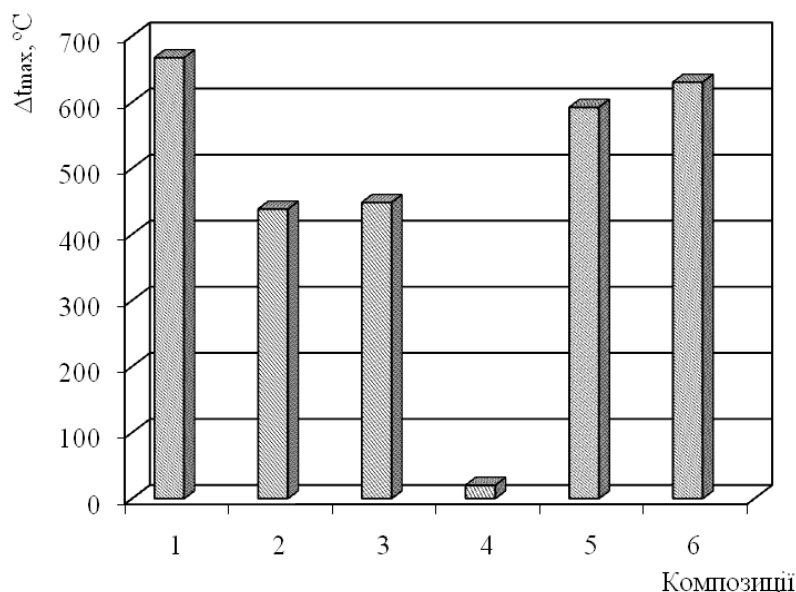


Рисунок 11 – Максимальний приріст температури при горінні епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера-CuSO<sub>4</sub>(16); 3 – ЕД/рера-CuCO<sub>3</sub>(20); 4 – ЕД/рера-CuSiF<sub>6</sub>(66); 5 – ЕД/рера-CuF<sub>2</sub>(40); 6 – ЕД/рера-CuCl<sub>2</sub>(40)

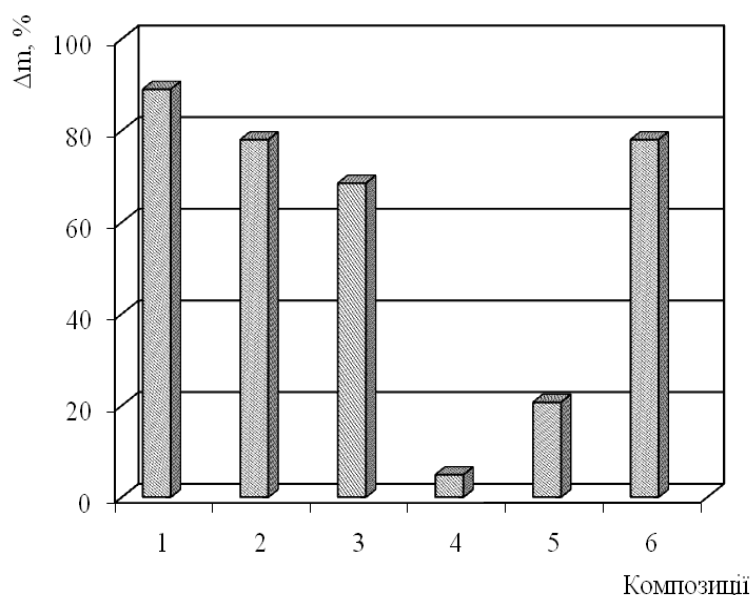


Рисунок 12 – Втрата маси при горінні епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера-CuSO<sub>4</sub>(16); 3 – ЕД/рера-CuCO<sub>3</sub>(20); 4 – ЕД/рера-CuSiF<sub>6</sub>(66); 5 – ЕД/рера-CuF<sub>2</sub>(40); 6 – ЕД/рера-CuCl<sub>2</sub>(40)



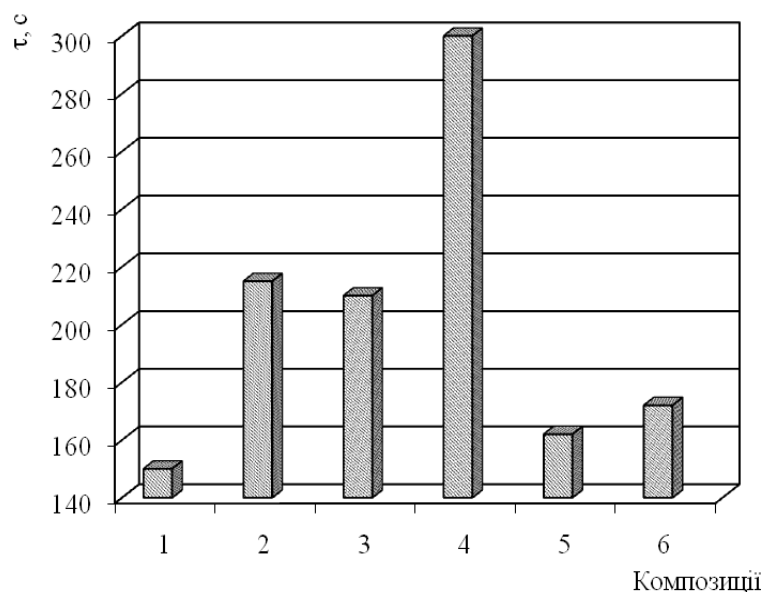


Рисунок 13 – Час досягнення максимальної температури при горінні епоксіамінних композицій: 1 – ЕД/рера; 2 – ЕД/рера- $\text{CuSO}_4(16)$ ; 3 – ЕД/рера- $\text{CuCO}_3(20)$ ; 4 – ЕД/рера- $\text{CuSiF}_6(66)$ ; 5 – ЕД/рера- $\text{CuF}_2(40)$ ; 6 – ЕД/рера- $\text{CuCl}_2(40)$

Встановлено, що кероване модифікування епоксіамінних композицій солями перехідних металів супроводжується підвищенням їх стійкості до горіння при дії полум'я газового пальника. Як свідчать результати експериментальних досліджень (табл. 3), горіння зразка немодифікованої епоксіамінної композиції не припинялося до моменту її 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. 14.

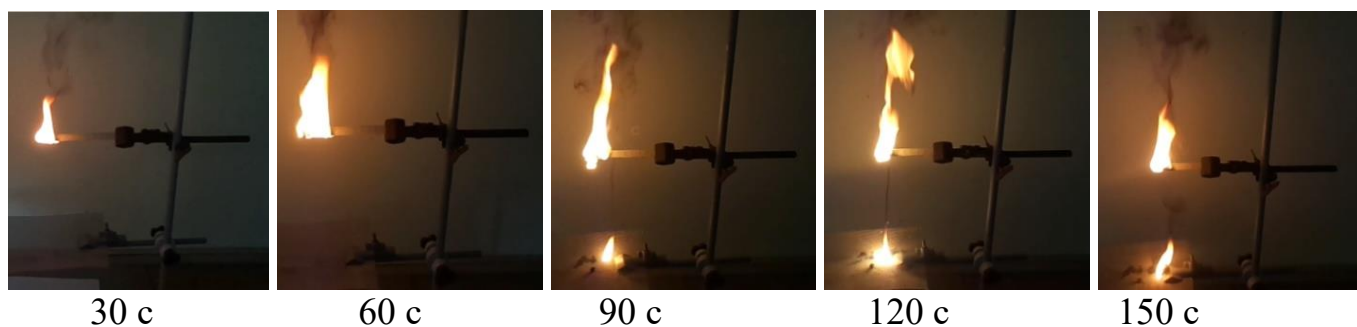


Рисунок 14 – Кінограма, яка демонструє здатність зразків композиції ЕД/рера поширювати полум'я

Таблиця 3 – Результати експериментальних досліджень з визначення стійкості до горіння при дії полум'я пальника полімерних зразків на основі епоксіамінних композицій, розташованих в горизонтальному положенні

Композиції	Показник властивостей композицій		
	Тривалість горіння на довжину 75 мм, с	Лінійна швидкість горіння, мм/хв.	Тривалість самостійного горіння, с
ЕД/рера	179	25,14	горять до вимушеного гасіння
ЕД/рера-CuSO <sub>4</sub> (5)	188	23,94	
ЕД/рера-CuCO <sub>3</sub> (5)	183	24,59	
ЕД/рера-CuSO <sub>4</sub> (16)	–	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки	76
ЕД/рера-CuSO <sub>4</sub> (80)	–		60
ЕД/рера-CuCO <sub>3</sub> (20)	–		93
ЕД/рера-CuCO <sub>3</sub> (40)	–		87
ЕД/рера-CuCO <sub>3</sub> (80)	–		86
ЕД/рера-CuSiF <sub>6</sub> (11)	–		41
ЕД/рера-CuSiF <sub>6</sub> (22)	–		42
ЕД/рера-CuSiF <sub>6</sub> (44)	–		41
ЕД/рера-CuSiF <sub>6</sub> (66)	–		згасають після видалення полум'я
ЕД/рера-CuSiF <sub>6</sub> (88)	–	0	

Введення в епоксіамінні композиції невеликої кількості (5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) купрум(II) сульфату чи купрум(II) гідроксокарбонату практично не відображається на поширенні полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні. Зразки на основі композиції ЕД/рера-CuSO<sub>4</sub>(5) та ЕД/рера-CuCO<sub>3</sub>(5) інтенсивно горіли до моменту їх вимушеного гасіння. Однак, порівняно з вихідною немодифікованою композицією ЕД/рера тривалість горіння зразків таких композицій на довжину 75 мм дещо зростає, а лінійна швидкість поширення полум'я відповідно зменшується. Згідно з UL 94 композиції ЕД/рера-CuSO<sub>4</sub>(5) та ЕД/рера-CuCO<sub>3</sub>(5) відповідають вимогам категорії стійкості до горіння НВ.

Внаслідок дії полум'я пальника на зразки композицій з більшим вмістом купрум(II) сульфату (16 і 80 мас.ч.) та купрум(II) гідроксокарбонату (20, 40 і 80 мас.ч.) та з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 11, 22 і 44 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого відбувалося займання та горіння зразків. Втім, після видалення пальника спостерігалось короткочасне горіння, полум'я самостійно згасало не досягнувши позначки 25 мм (рис. 15). Тривалість горіння зразків цих композицій не перевищувала 2 хв. Осередків займання підкладеної вати не було виявлено.

При 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 припинилося (рис. 16).





Вплив запропонованих антипіренів-затвердників на інтенсивність димоутворення епоксіамінних композицій оцінювали за значенням коефіцієнта димоутворення в режимі тління та горіння. Як видно з отриманих даних (рис. 17), коефіцієнт димоутворення в режимі полум'яного горіння для немодифікованої епоксіамінної композиції ЕД/*пера* становить 644 м<sup>2</sup>/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 м<sup>2</sup>/кг та 706 м<sup>2</sup>/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 м<sup>2</sup>/кг.

Деяка схожа тенденція простежувалася при визначенні впливу антипіренів на інтенсивність димовиділення епоксіамінних композицій під час тління (рис. 18). Коефіцієнт димоутворення в режимі тління для немодифікованої епоксіамінної композиції дорівнює 902 м<sup>2</sup>/кг. Димоутворювальна здатність в даному режимі зростає не лише для композицій ЕД/*пера*-CuSO<sub>4</sub>(5) та ЕД/*пера*-CuCl<sub>2</sub>(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 м<sup>2</sup>/кг, має епоксіамінна композиція ЕД/*пера*-CuF<sub>2</sub>(40).

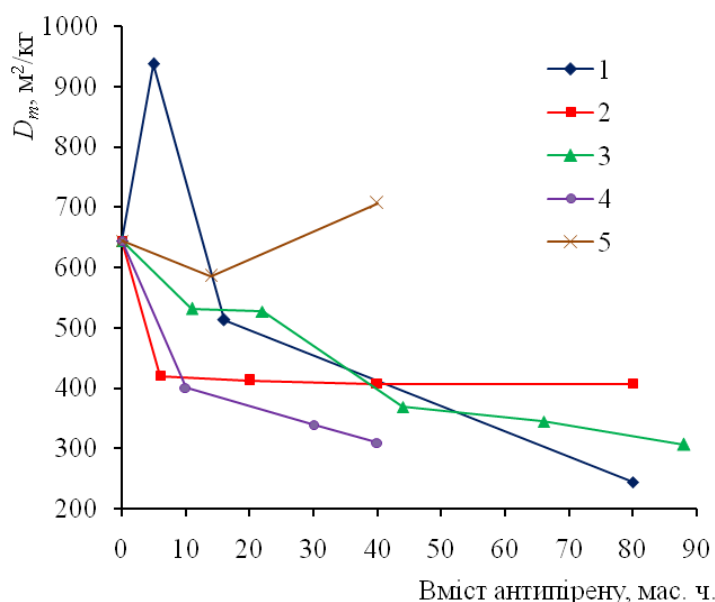


Рисунок 17 – Результати експериментального визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі полум'яного горіння:  
1 – CuSO<sub>4</sub>; 2 – (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – CuSiF<sub>6</sub>; 4 – CuF<sub>2</sub>; 5 – CuCl<sub>2</sub>

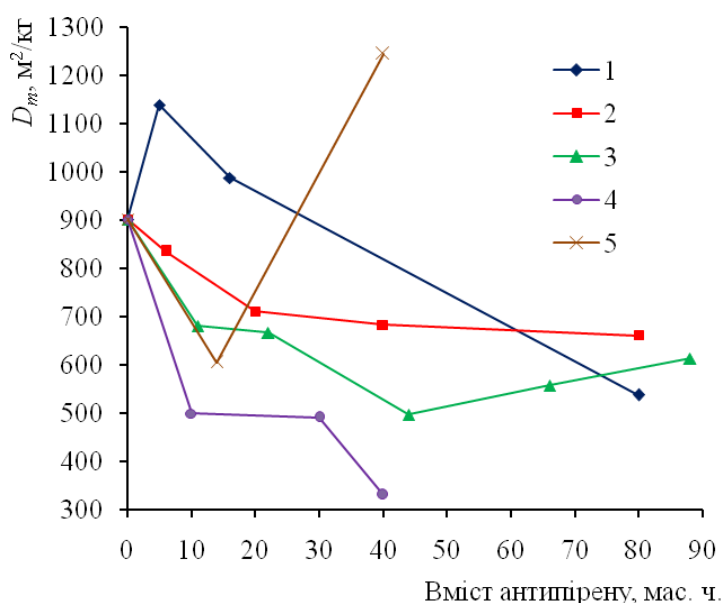


Рисунок 18 – Результати експериментального визначення коефіцієнта димоутворення епоксіамінних композицій в режимі тління:  
1 – CuSO<sub>4</sub>; 2 – (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – CuSiF<sub>6</sub>; 4 – CuF<sub>2</sub>; 5 – CuCl<sub>2</sub>

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 м<sup>2</sup>/кг. Тому згідно з ДСТУ 8829:2019 такі полімери належать до групи ДЗ, тобто є матеріалами з високою димоутворювальною здатністю. Найефективнішими серед досліджуваних антипіренів в аспекті зниження димоутворення епоксіамінних композицій виявилися купрум(II) флуорид та купрум(II) гексафлуоросилікат. 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 м<sup>2</sup>/кг. Тому відповідно до ДСТУ 8829:2019 такі епоксиполімери відповідають вимогам групи Д2, а саме належать до матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю (табл. 4).

Таблиця 4 – 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/ <i>пера</i>	Д3	Д3
ЕД/ <i>пера</i> -CuSO <sub>4</sub> (80)	Д2	Д3
ЕД/ <i>пера</i> -CuCO <sub>3</sub> (80)	Д2	Д3
ЕД/ <i>пера</i> -CuSiF <sub>6</sub> (44)	Д2	Д2
ЕД/ <i>пера</i> -CuF <sub>2</sub> (40)	Д2	Д2
ЕД/ <i>пера</i> -CuCl <sub>2</sub> (40)	Д3	Д3

У п'ятому розділі на основі проведених квантово-хімічних обчислень процесів комплексоутворення, що відбуваються в системах зв'язуюче – затвердник – антипірен під час структурування епоксіамінних композицій, виявлено ряд особливостей при утворенні зв'язку Cu(II)–N. На підставі DFT аналізу встановлено, що електронна густина атомів N молекул *пера* в межах координаційного вузла амінокупрокомплексів ефективно зміщується до центрального атома Cu(II) завдяки ефекту хелатування. Наприклад, заряди ( $\pm\delta$ ,  $\bar{e}$ ) на атомах нітрогену груп –NH<sub>2</sub> у некоординованій молекулі *eda* становлять –0,371 і –0,364  $\bar{e}$ , а значення  $\delta$  на атомі купруму в CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O має позитивне значення +0,239  $\bar{e}$  (рис. 19 і 20).

Натомість в хелатному комплексі [Cu(*eda*)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Cl)]Cl електронна густина на атомах N груп –NH<sub>2</sub> молекул *eda* помітно зменшується (значення  $\delta$  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 [Cu(*eda*)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Cl)]Cl, значення  $\delta$  на атомі Cu вже має негативне значення –0,176  $\bar{e}$ ) (рис. 21).

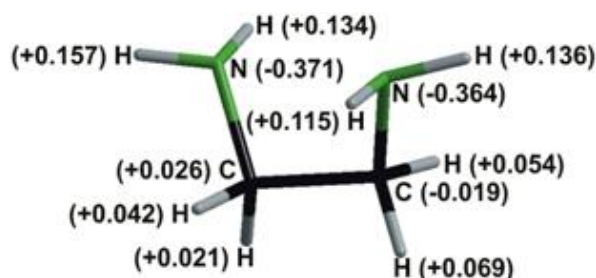


Рисунок 19 – Розподіл зарядів ( $\pm\delta$ ,  $\bar{e}$ ) на атомах в *eda*

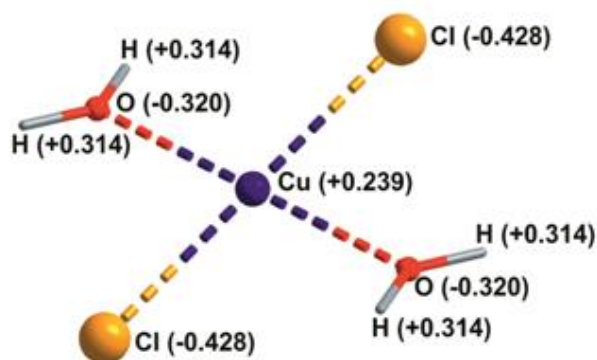


Рисунок 20 – Розподіл зарядів ( $\pm\delta$ ,  $\bar{e}$ ) на атомах в  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

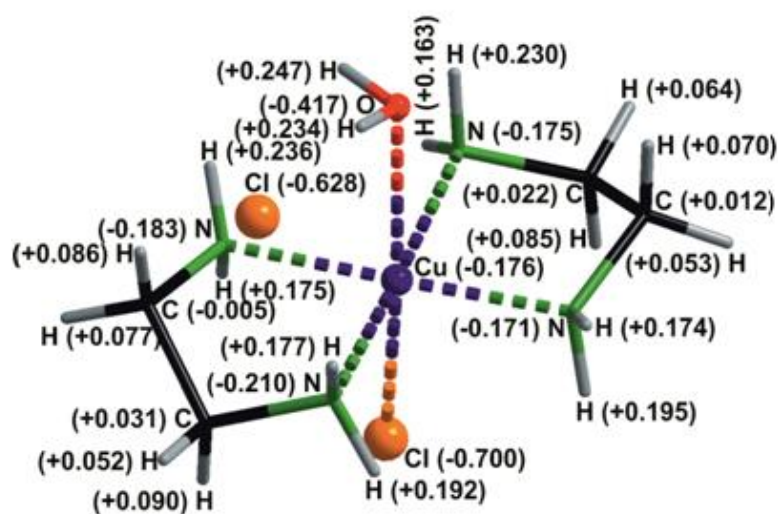


Рисунок 21 – Розподіл зарядів ( $\pm\delta$ ,  $\bar{e}$ ) на атомах в  $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

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 *per se*, координований на атомі Cu(II), стає ще більш ефективним затвердником епоксидних смол, ніж у вільному стані.

З метою встановлення найімовірнішого механізму зниження горючості епоксиолімерних 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 епоксиамінними композиціями в умовах горіння. Енергію хімічних зв'язків у структурних елементах отриманих композицій обчислювали за рівнянням Шредінгера. За визначеними значеннями енергії хімічних зв'язків розраховували стандартну ентальпію утворення цих структурних елементів композицій. Параметри пожежонебезпеки композицій оцінювали за ентальпією та теплою згоряння, які, в свою чергу, обчислювали за законом Гесса.

Як засвідчують дані табл. 5, значення теплоти згоряння для всіх без винятку досліджених антипіренів-затвердників виявилися в 2–3 рази меншими від значень теплот згоряння, отриманих для етилендіаміну та діетилентріаміну 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 – Обчислені значення стандартних ентальпій згоряння та теплоти згоряння досліджуваних речовин

Речовина	$\Delta H_{32.}^{\circ}$ , кДж/моль	$Q_{32.}$ , 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

Для моделювання термохімічної поведінки металкоординованих епоксіамінних композицій в умовах горіння було згенеровано кластерні фрагменти відповідних епоксиполімерних композицій, обчислені енергії хімічних зв'язків яких представлені в табл. 6.

Таблиця 6 – Обчислені значення енергій хімічних зв'язків кластерних фрагментів досліджуваних металкоординованих епоксіамінних композицій

Структурний фрагмент композиції	$\sum E_{32.}$ , 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

Результати термохімічних обчислень реакції горіння металкоординованих епоксіамінних композицій приведені в табл. 7. Математичне моделювання процесів горіння епоксіамінних композицій, модифікованих солями купруму(II) виявило ряд цікавих особливостей їх термохімічної поведінки. 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 епоксіамінних композицій. Унаочненням цього може бути наступний приклад: обчислена енергія хелатування атомів Cu(II) тридентатною молекулою *deta* становить 338,5 кДж.

Таблиця 7 – Результати термохімічних обчислень горіння металкоординованих епоксіамінних композицій

Полімерна 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 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (г)	–134	–26761	23270
ЕД/( <i>deta</i> -CuCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (г)	–204	–26883	24938
ЕД/( <i>пера</i> -CuSiF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (г)	–156	–29564	21706
ЕД/( <i>пера</i> -CuCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (г)	–156	–29537	24211
ЕД/( <i>пера</i> -Cu(OH) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (г)	–134	–26785	26106

Цей факт не може не позначатися на горючих властивостях досліджуваних полімерних композицій. Так, теплота згоряння металовмісних епоксіамінних композицій порівняно з вихідною немодифікованою композицією знижується приблизно в 1,2–1,5 рази. Це додатково підтверджує зниження горючості матеріалів на основі епоксіамінних композицій при додаванні антипіренів-затвердників.

Варто зазначити, що запропонована математична модель, суть якої зводиться до впливу процесів комплексоутворення, які відбуваються між аміним затвердником епоксидних смол і антипіреном в момент утворення металкоординованих епоксіамінних композицій, на зниження горючості отриманих епоксиполімерних композицій добре узгоджується з результатами проведених експериментальних досліджень.

Аналізуючи результати термохімічних обчислень, можна зробити ще один важливий висновок щодо ефективності антипіренової дії відповідних солей купруму(II) на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій. Серед розглянутих неорганічних солей перехідних металів найбільшу антипіренову ефективність проявляє CuSiF<sub>6</sub>, оскільки полімерна композиція ЕД/*пера*-CuSiF<sub>6</sub> в умовах горіння має найнижче значення теплоти згоряння (21706 кДж/кг), що в 1,5 рази менше порівняно з теплою згоряння обчисленою для немодифікованої епоксіамінної композиції.

**В шостому розділі** на основі проведених експериментальних досліджень доведено перспективність використання розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини. З метою виявлення ефективності застосування композицій для вогнезахисної обробки деревини, досліджували зразки сосни без покриття, покриті епоксидною композицією без антипірену ЕД/*пера* та металкоординованою епоксіамінною композицією ЕД/*пера*-CuSiF<sub>6</sub>(66).



Внаслідок проведених випробувань отриманих зразків в керамічній трубі (табл. 8) було виявлено, що втрата маси зразків деревини без покриття 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. 22, 23), оскільки втрата маси зразків деревини з нанесеним покриттям на основі композиції, що не містить антипірену, значно перевищує 25%.

Таблиця 8 – 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

Натомість втрата маси зразка деревини з покриттям на основі композиції, яка містить 66 мас.ч. купрум(II) гексафлуорсилікату на 100 мас.ч. зв'язуючого, 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. Тому покриття на основі композиції ЕД/рера- $\text{CuSiF}_6(66)$  належить до I групи вогнезахисної ефективності, що передбачає перспективність його використання з метою отримання важкогорючих матеріалів на основі деревини.

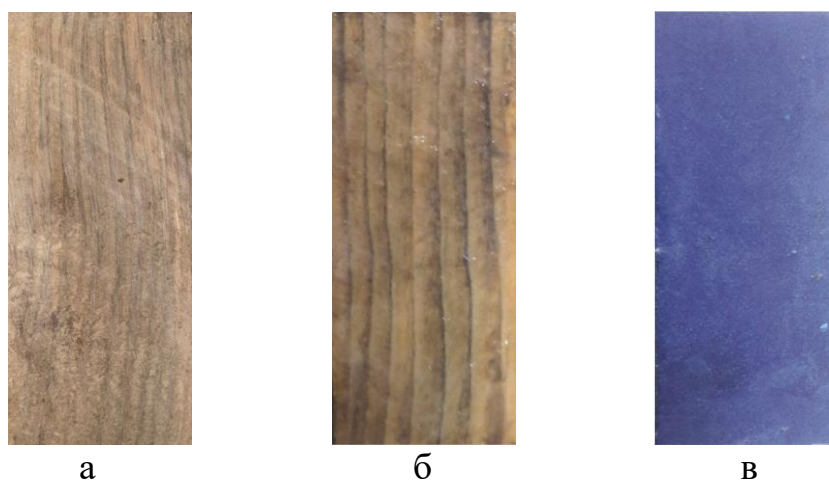


Рисунок 22 – Зразки деревини до випробувань: а – без покриття; б – з покриттям на основі композиції ЕД/рера; в – з покриттям на основі композиції ЕД/рера- $\text{CuSiF}_6$

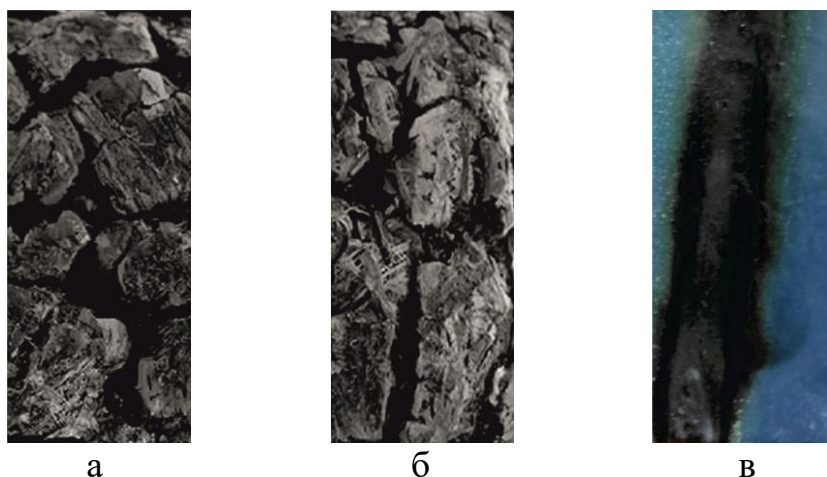


Рисунок 23 – Зразки деревини після випробувань: а – без покриття; б – з покриттям на основі композиції ЕД/пера; в – з покриттям на основі композиції ЕД/пера- $\text{CuSiF}_6$

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  $\text{Cu-N}$ . Розкладання такого покриття в атмосфері повітря під дією температури супроводжується виділенням інертних газоподібних продуктів ( $\text{SiF}_4$ ), 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.

Для виявлення переваг та доцільності застосування запропонованої композиції як клею при виготовленні деревинностружкових матеріалів проведена порівняльна оцінка результатів дериватографічних досліджень, визначення групи горючості та швидкості поширення полум'я по поверхні деревинностружкових зразків з використанням немодифікованої ЕД/пера та металкоординованої епоксіамінних композицій ЕД/пера- $\text{CuSiF}_6$ . Зокрема, результати проведених дериватографічних досліджень (рис. 24 і 25) показали, що термічна стійкість деревинностружкового зразка, отриманого з використанням металкоординованої епоксіамінної композиції, є вищою порівняно зі зразком на основі немодифікованої композиції. Про це свідчить зміщення початку процесів інтенсивної деструкції зразка з антипіреном порівняно зі зразком без антипірену в область вищих температур на  $6^\circ\text{C}$ .

Окрім того, на третій стадії термолізу процеси деструкції та термоокиснення деревинностружкового зразка, який містить купрум(II) гесалуорсилікат, протікають менш інтенсивно аніж для зразка без додавання антипірену. Підтвердженням цього є те, що екзотермічний ефект на цій стадії для зразка на основі модифікованої композиції менш інтенсивний, а втрата маси на  $0,9\%$  менша порівняно із зразком отриманим з використанням немодифікованої епоксіамінної композиції.



Варто звернути увагу на те, що процес термоокисної деструкції купрумвмісного зразка завершується за температури 571°C, яка на 54°C нижча за температуру завершення деструктивних процесів зразка без антипірену. При цьому максимум екзотермічного ефекту, який з'являється при згорянні залишку зразка на основі модифікованої композиції, зміщений в область нижчих температур та є меншим, ніж у зразка на основі немодифікованої композиції. Виявлені особливості перебігу процесу термоокисної деструкції деревинностружкових зразків свідчать про те, що горіння зразка, який містить неорганічну сіль купруму(II), супроводжується ефектом самозгасання.

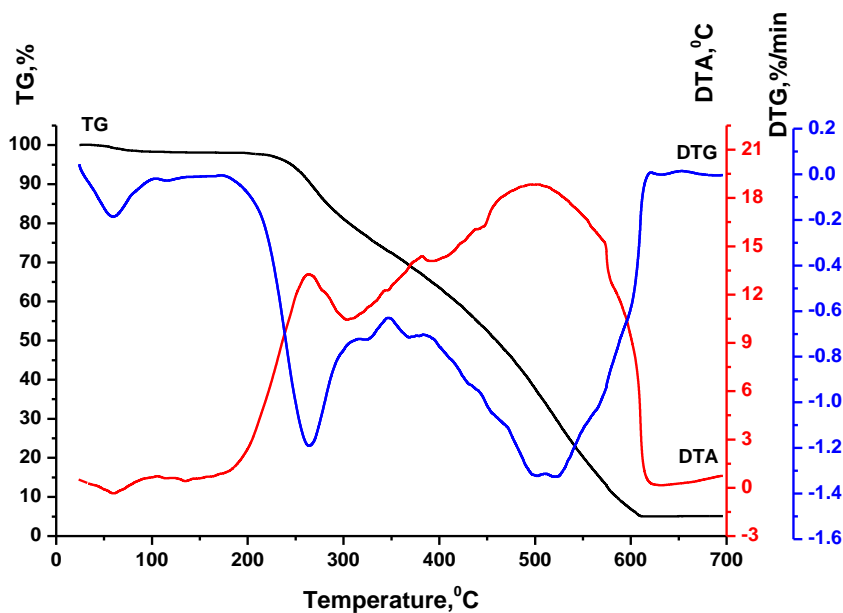


Рисунок 24 – Термограма деревинностружкових зразків отриманих з використанням епоксидної клейової композиції ЕД/репа

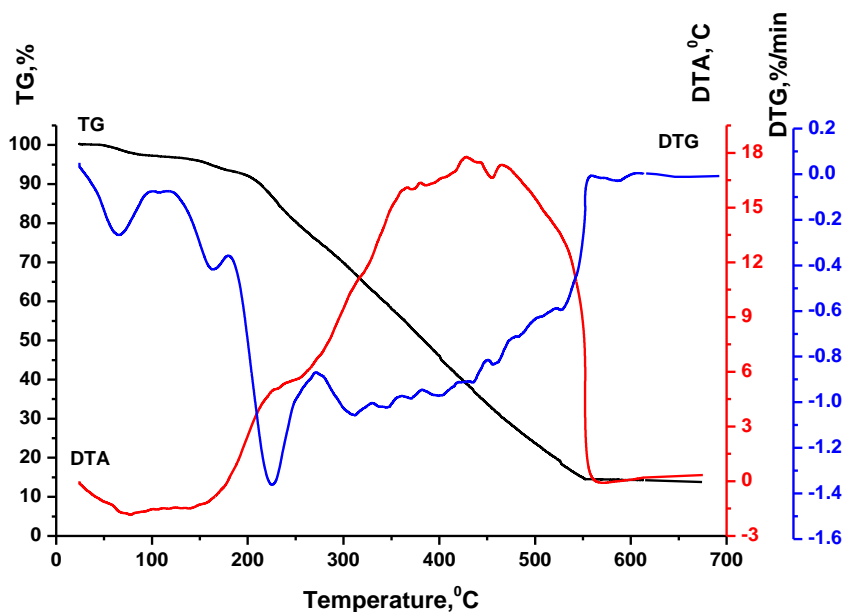


Рисунок 25 – Термограма деревинностружкових зразків отриманих з використанням епоксидної клейової композиції ЕД/репа-CuSiF<sub>6</sub>

Деревинностружковий зразок отриманий на основі немодифікованої епоксіамінної композиції за експериментально визначеними показниками групи горючості (максимальний приріст температури становить 710°C, втрата маси – 84%, час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння – 100 с) є горючим матеріалом 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.

Експериментальне визначення стійкості до горіння деревинностружкових зразків показало (табл. 9), 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 9 – 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.

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. 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.

На основі результатів проведених досліджень було розроблено принципові технологічні схеми отримання металкоординованих епоксіамінних композицій з ефектом самозгасання в умовах горіння. Це дасть змогу отримати кінцевий продукт належної якості, мінімізувати капітальні вкладення й експлуатаційні витрати та гарантувати безпечну й безперебійну роботу промислового обладнання.

## 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 – *pera* – антипірен] під час епоксіамінної полімеризації, виявили особливу властивість утворених зв'язків Cu(II)–N. Встановлено, що електронна густина атомів N молекул *pera* 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 *pera*, 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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 епоксіамінних 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  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$  – антипірену-затвердника епоксидних смол в умовах горіння. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. Vol. 3 (118). P. 31–36. (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<sub>6</sub>-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 пожарной опасности. *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 епоксиполімерів. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2013. № 7. С. 189–193.

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

20. Мукчалітчко О.В., Shcherbyna О.М., Мукчалітчко В.М., **Лавренюк 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 епоксіамінні 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. Хімічностійкі 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-отверджувач 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 V., Zarychta V., 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 V., 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 епоксиамінних полімерів. *Збірник наукових праць: XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”*. Львів, 2015. С. ТЗ.

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 V. Stereochemical aspect of influence of [Cu(diethylenetriamine)(H<sub>2</sub>O)]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>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 епоксиамінних 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 епоксиамінних 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 епоксиамінних 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. Металокомп-лекси – як перспективні антипірени епоксиолімерів. *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 епоксиолімерів. *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 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.

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 епоксиолімерів. *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 купрум(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 епоксиолімерних 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.

## АНОТАЦІЯ

**Лавренюк О.І. Розвиток наукових основ створення металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою.** – Рукопис.

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 з ефектом самозгасання в умовах горіння. Основна суть запропонованої технології полягає в синтезі хелатних амінокупрокомплексів та введенні отриманих сполук в епоксиолімерну матрицю, де вони функціонують як антипірени-затвердники епоксидних смол.

Використання запропонованих антипіренів-затвердників сприяє формуванню металкоординованих епоксіамінних композицій з підвищеною термостійкістю, ефектом самозгасання полімерного зразка в умовах горіння, супроводжується зміною показників групи горючості композицій та збільшенням опірності епоксиолімерів до дії полум'я. Використані в роботі солі перехідних металів проявили себе як ефективні димопригнічувальні добавки. Це зумовлює високу перспективність їх застосування для отримання важкогорючих епоксиолімерних матеріалів та протипожежного захисту матеріалів на основі деревини.

**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.** – 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 a role of flame retardant-hardeners 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* (H<sub>2</sub>N[–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH–]<sub>n</sub>H)) – [Cu(*deta*)H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, [CuCO<sub>3</sub>(*deta*)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF<sub>6</sub>, [Cu(*eda*)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl]Cl, [Cu(*deta*)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, and [Cu(OH)<sub>2</sub>(*deta*)] (*eda* (H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) and *deta* (H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)) are components of *pepa* – were obtained; these flame retardant-hardeners was studied by X-ray crystal structure analysis. The results of derivatographic studies and determination of the ignition and self-ignition temperatures show that due to coordination bonds, *pepa* is firmly held in the complex. As a result, the *pepa* ability to ignite and combust decreases. It is established that the chelate complexes of inorganic copper(II) salts with polyethylenepolyamine can simultaneously function as flame retardants and curing agents of epoxy resins.

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 – ЕД/*pepa*-CuSO<sub>4</sub>, ЕД/*pepa*-CuCO<sub>3</sub>, ЕД/*pepa*-CuSiF<sub>6</sub>, ЕД/*pepa*-CuCl<sub>2</sub>, ЕД/*pepa*-CuF<sub>2</sub>, ЕД/*pepa*-Cu(OH)<sub>2</sub>, ЕД/*pepa*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 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 use of the proposed flame retardants-hardeners in epoxy-amine composites is accompanied by a change in the combustibility group indices, namely, a significant decrease in the maximum temperature of gaseous combustion products and an increase in the time to reach the maximum temperature during the combustion, a decrease in the mass loss of samples as a result of combustion, and makes it possible to obtain fire-resistant materials.

The use of copper(II) salts in epoxy-amine composites as flame retardants results in an increase in the flame resistance of epoxy polymers and makes it possible to obtain composites that belong to the highest category of fire resistance V-0, according to UL 94. The transition metal salts used in the work proved to be effective smoke suppression additives and provided a reduction in the smoke formation coefficient in the flame burning mode by 9–62%, and in the smoldering mode by 7–63%.

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*.

Mathematical modeling of the thermal behavior of complexed epoxy resin hardeners, as well as thermochemical transformations that occur with metal-coordinated epoxy-amine composites under burning conditions made it possible to establish that the flame retardant effect of copper(II) salts is due to the formation of Cu(II)←N coordination bonds, which, in fact, are responsible for reducing the combustibility of metal-coordinated epoxy-amine composites.

The prospect of using metal-coordinated epoxy-amine composites to reduce the fire risk of wood-based materials was tested. It has been established that the coatings for wood based on the developed composites belong to the I group of fire protection efficiency, which implies the prospect of their use for the purpose of fire protection of wood. Wood-sawdust materials obtained using developed metal-coordinated epoxy-amine composites have increased thermal resistance, are flame retardant and meet the requirements of the highest fire resistance category V-0, according to UL 94.

**Keywords:** 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.

---

Підписано до друку 12.09.2023  
Формат 60x86/15. Папір офсетний. Ум. друк. арк. 1,79  
Гарнітура Times New Roman. Друк цифровий. Наклад 25 пр.  
Друк: Сектор видавничої діяльності ЛДУ БЖД  
вул. Клепарівська, 35, м. Львів, 79007.

---