

П. В. Пастухов, В. Л. Петровський, О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ЕФЕКТИВНІ АНТИПРЕНИ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ: СИНТЕЗ, БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ

Вступ. В сучасних умовах домінуючу роль в процесі виникнення та поширення пожеж відіграє процес горіння полімерів. Це зумовлено надзвичайно широким застосуванням полімерних матеріалів у всіх сферах народного господарства. Завдяки органічній будові, високому вмісту карбону та водню, з яких складаються макромолекули полімерів, вони надзвичайно горючі. Горіння полімерів характеризується високою температурою горіння та швидкістю поширення полум'я і супроводжується значним димоутворенням й виділенням великої кількості токсичних продуктів. Тому пошук нових способів зниження горючості є одним із пріоритетних завдань при створенні та впровадженні нових полімерних матеріалів у різні галузі.

Мета. Метою роботи є синтез принципово нових комплексних сполук металів змінної валентності, вивчення їхньої будови та властивостей, а також прогнозування можливості їх застосування для зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол.

Методи. В роботі використано сучасні методи досліджень: рентгеноструктурний, диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи, метод квантово-хімічних розрахунків та ІЧ-спектроскопії. Температуру займання та самозаймання визначено за стандартними методиками, згідно з ГОСТ 12.1.044-89, із застосуванням метрологічно атестованого обладнання та повірених засобів вимірювання.

Результати. Шляхом прямої взаємодії горючого органічного аміну *pepa* з неорганічними солями купруму(II) отримано низку хелатних комплексів. Методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії була встановлена їхня будова. Результати проведених квантово-хімічних обчислень процесу комплексоутворення засвідчили, що внаслідок формування в системі *pepa* – сіль Cu(II) хелатних комплексів $[Cu(deta)H_2O]SO_4 \cdot H_2O$, $[Cu(deta)(H_2O)(CO_3)]_2 \cdot 6H_2O$ та $[Cu(deta)(eda)]SiF_6$ змінюється енергетичний стан хімічно зв'язаного *pepa* відносно вільних молекул. Окрім того, результати дериватографічних досліджень та помірні температури займання і самозаймання для *pepa* і комплексних сполук чітко показали, що процес зв'язування горючою органічною аміну з негорючою неорганічною сіллю в міцний комплекс гарантує зниження горючості нітрогенумісного вуглеводню. Все це є вкрай важливою передумовою в реалізації складного механізму антипіренової дії солей перехідних металів.

Висновки Результати проведених досліджень засвідчили, що комплексні сполуки на основі солей перехідних металів, зокрема купруму(II), можуть бути з успіхом використані як антипіренові добавки, спроможні ефективно знижувати пожежну небезпеку нітрогенвмісних синтетичних полімерів, в тому числі й на основі епоксидних смол.

Ключові слова: антипірени, солі перехідних металів, комплексні сполуки, зниження горючості.

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

L'viv State University of Life Safety

EFFICIENT FLAME RETARDANTS FOR EPOXY RESINS: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES

Introduction. In modern conditions, the combustibility of polymers plays a dominant role in the process of the appearance and spread of fires. This is because the extremely wide use of polymeric materials in all areas of the national economy. Due to the organic structure, the high content of carbon and hydrogen that make up the macromolecules of the polymers, they are extremely combustible. Combustion of polymers is accompanied by high temperature and flame propagation rate, as well as significant smoke generation and the release of a large number of toxic combustion products. Therefore, the search for new ways to reduce combustibility is one of the priority tasks in the creation and implementation of new polymer materials in various industries.

Purpose. The aim of the work is the synthesis of fundamentally new complex compounds of transition metals, the

study of their structure and properties, as well as predicting the possibility of their use to reduce the fire hazard of polymeric materials based on epoxy resins.

Methods. Modern research methods are used in the work: X-ray diffraction, differential thermal and thermogravimetric analyzes, the method of quantum chemical calculations and IR spectroscopy. The ignition and self-ignition temperatures were determined by standard methods according to GOST 12.1.044-89 using metrologically certified equipment and calibrated measuring instruments.

Results. By the direct interaction of the combustible organic amine *pepa* with inorganic salts of copper(II), a number of chelate complexes were obtained. By methods of x-ray phase analysis and IR spectroscopy, their structure was established. The results of quantum-chemical calculations of the complexation process showed that, as a result of the formation in the *pepa*-Cu(II) salt system, the chelate complexes $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{eda})]\text{SiF}_6$, the energy state of the chemically bonded *pepa* changes with respect to free molecules. In addition, the results of thermogravimetric studies and the measured ignition and self-ignition temperatures for *pepa* and complex compounds clearly showed that the process of bonding a combustible organic amine with a non-combustible inorganic salt into a solid complex ensures a decrease in the combustibility of nitrogen-containing hydrocarbon. All this is an extremely important prerequisite in the implementation of the complex mechanism of flame retardant action of transition metal salts.

Conclusion. The results of the studies showed that complex compounds based on transition metal salts, and in particular copper(II), can be successfully used as flame retardants that can effectively reduce the fire hazard of nitrogen-containing synthetic polymers, including those based on epoxy resins.

Keywords: flame retardants, transition metal salts, complex compounds, reduction of flammability.

Постановка проблеми. В сучасних умовах домінуючу роль в процесі виникнення та поширення пожеж відіграє процес горіння полімерів. Це зумовлено надзвичайно широким застосуванням полімерних матеріалів у всіх сферах народного господарства. Завдяки органічній будові, високому вмісту карбону та водню, з яких складаються макромолекули полімерів, вони надзвичайно горючі. Горіння полімерів характеризується високою температурою горіння та швидкістю поширення полум'я і супроводжується значним димоутворенням й виділенням великої кількості токсичних продуктів. Тому пошук нових способів зниження горючості є одним із пріоритетних завдань при створенні та впровадженні нових полімерних матеріалів у різні галузі.

Аналіз особливостей виникнення та перебігу процесу горіння свідчить про те, що перспективними методами зниження горючості є застосування фізичних чи хімічних засобів. При цьому принцип дії фізичних засобів полягає в уповільненні підведення тепла до полімерного матеріалу, охолодженні зони горіння в результаті збільшення тепловіддачі в навколишнє середовище; зриві полум'я потоком газу, погіршенні умов перенесення реагентів до фронту полум'я тощо. Хімічні засоби змінюють будову і структуру полімерів, якісне та кількісне співвідношення компонентів полімерних матеріалів, що призводить до зміни кінетики і механізму хімічних реакцій їх розкладу, займання і горіння горючих продуктів піролізу, до інгібування цих реакцій.

Одним з найбільш поширених, ефективних та економічно привабливих методів отримання полімерних матеріалів зі зниженою горючістю є використання антипіренів. Втім обсяги застосування інертних антипіренів, або антипіренів адитивного типу, невпинно знижуються. Це зумовлено

здатністю їх лише механічно суміщатися з полімерами, що зазвичай супроводжується погіршенням їх фізико-механічних властивостей. Значно перспективнішим є застосування реакційноздатних антипіренів, яке можна розглядати як хімічне модифікування полімерів, оскільки змінюються хімічна будова і властивості макромолекул [1].

Серед широкого асортименту реакційноздатних антипіренів, які можуть бути з успіхом використані для зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів, варто виокремити солі металів змінної валентності. Висока електроноакцепторна спорідненість атомів металу з донорними гетероатомами (N, S, O тощо) горючих органічних речовин зумовлює їх виняткову реакційну здатність та високу схильність до комплексоутворення. У цьому аспекті вкрай актуальним є питання пошуку сполук цього класу, які б відповідали наступним вимогам: володіли високою ефективністю вогнегасної дії, добре поєднувалися з полімерами, не погіршували фізико-механічні властивості полімерних матеріалів, а також були б нетоксичними, достатньо доступними і не надто дорогими.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В літературних даних відомості про застосування солей перехідних металів з метою зниження горючості полімерів дуже обмежені. Як правило, авторами проаналізованих робіт запропоновано використовувати як активні антипірени комплексні сполуки на основі солей органічних кислот і перехідних металів та органічних амінів.

Зокрема авторами роботи [2] передбачено, що комплексні сполуки деяких металів змінної валентності (Ce, Co, Mn, Ni, Cr) з триетилтетраміном можуть бути ефективними антипіренами епоксидних смол. В зв'язку з тим, що згадані комплекси містять рухливий атом водню, як зазначено в роботі, вони можуть виступати в ролі антиоксидантів. З іншого

боку, при горінні оксиди деяких металів спроможні утворювати достатньо щільну плівку на межі полімер-газова фаза, завдяки чому відбуватиметься згасання полум'я.

Вивчена можливість застосування у ролі антипіренів молекулярних комплексів солей металів змінної валентності (Co, Mn, Ni, Zn) з 3(5)-метилпіразолом [3]. Встановлено, що їх ефективність значно вища, аніж фосфор- та галогенвмісних добавок. Такі комплексні сполуки дають змогу підвищити вогне- та теплостійкість полімерів при збереженні на високому рівні фізико-механічних властивостей.

Закономірності займання та горіння епоксидної смоли в присутності ацетатів металів змінної валентності (Cr, Ni) досліджено в роботі [4]. Зазначено, що такі антипірени мають низку переваг над фосфор- та галогенвмісними антипіренами. Вони не погіршують фізико-механічних характеристик матеріалів, що зумовлено низьким вмістом антипірену в композиції. Введення таких добавок сприяє інтенсифікації коксоутворення і призводить до кращої теплоізоляції полімеру, що розкладається під коксовою кіркою. Зниження температури матеріалу, що розкладається, є причиною зменшення швидкості газифікації. В полум'я надходить менше горючих газів, горіння інгібується.

Як антипіренові добавки в літературі [5] описані купрумаміачна і купрумамінова комплексні солі ціанурової кислоти, а також координаційні сполуки купруму(II) з диметилізоціануратом і моно(γ -хлоркритил)-ізоціануратом. Їх отримано шляхом взаємодії купрум(II) сульфату з водним розчином аміачної, моно- і діетаноламінових солей діалізізоціанурату. В результаті дослідження їх впливу на горючість епоксидної смоли встановлено, що з підвищенням процентного вмісту металу в комплексі кисневий індекс зростає до максимального значення, а потім рівномірно знижується.

Комплекси трис(галогеналкіл)фосфату зі танталом і титан хлоридом запропоновано використовувати як ініціатори катіонної полімеризації епоксидних смол [6]. Отриманий полімер містить поряд з жорсткими епоксiamiнними фрагментами більш гнучкі епоксифірні. Це дає змогу підвищити еластичність полімерної сітки, міцність та стійкість до горіння.

Мета роботи. Виходячи з літературних даних щодо перспектив застосування комплексів як антипіренових модифікаторів епоксидних полімерів, метою роботи є синтез принципово нових комплексних сполук металів змінної валентності, вивчення їх будови та властивостей, а також прогнозування можливості їх застосування для зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол.

Виклад основного матеріалу. Широке застосування поліетиленполіаміну (*pepa* – $\text{H}_2\text{N}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n\text{H}$, де $n = 1$ (*eda* – етилендіамін), $n = 2$ (*deta* – діетилентриамін)) як затвердника епоксидних смол стало передумовою вибору його для подальших досліджень. Окрім того, *pepa* (*eda* + *deta*) – це потенційно полідентатний ліганд, який може хелатувати атоми перехідних металів та, зокрема, Cu(II). Тому з метою отримання нових антипіренів у вигляді хелатних комплексів використовували неорганічні солі купруму(II): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{CuSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Кристалічні комплекси отримували в результаті прямої взаємодії безводних солей купруму(II) та *pepa*. У фарфорову чашу поміщали відповідну наважку солі і додавали такий об'єм *pepa*, щоб концентрація компонентів була стехіометричною. Отриману суміш перетирали до моменту появи гомогенної рідкої суспензії. Суспензію залишали впродовж декількох днів за кімнатної температури до виділення кристалічної фази комплексу [7-9]. Вихід продукту становив 100%.

З метою встановлення точної просторової будови та взаємозв'язку між структурними характеристиками комплексів використовували рентгеноструктурний аналіз. Придатні для рентгеноструктурного аналізу монокристали високої якості отримували перекристалізацією з води. Кристали вивчали фотометодом [10], отриманий масив обробляли за допомогою програм KARTA і LATTIC з пакету кристалографічних програм CSD [11]. На основі значень інтенсивностей дифрагованих від монокристалу променів, виміряних на автоматичному монокристальному дифрактометрі, визначали координати атомів в елементарній комірниці [12]. Числове моделювання електронної й атомної структури складних систем молекулярних, кристалічних та перехідних (нанокластерних) розмірів здійснювали за допомогою квантово-хімічного аналізу [13].

Будову комплексів вивчали також за допомогою ІЧ-спектроскопічних досліджень. Інфрачервоні спектри знімали на ІЧ-спектрофотометрі PerkinElmer Spectrum Two. Спектри записували в області пропускання $4000-400\text{см}^{-1}$, використовуючи таблетки чи квовету з вікнами із KBr (для *pepa*).

Для прогнозування можливості застосування комплексів як антипіренів проводили порівняльну оцінку поведінки *pepa* у вільному та зв'язаному стані в умовах термоокисної деструкції. Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D (system: F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) з реєстрацією аналітичного сигналу втраги маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали зі швидкістю $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. Наважка становила в середньому 100 мг. Еталонною

речовиною був алюміній оксид. Пожежовибухонебезпечні властивості кристалів оцінювали шляхом визначення температур займання та самозаймання, згідно з ГОСТ 12.1.044-89 (п. 4.7., п. 4.9), за допомогою приладу ОТП.

На підставі аналізу дифракційної картини, отриманої від полікристалічних зразків комплексів, встановлено, що отримані зразки є хелатними комплексами такої будови: $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14], $[\{\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15], $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{eda})]\text{SiF}_6$ [16]. Молекули *eda* та *deta* у всіх комплексах координують відповідну неорганічну сіль міді. У сформованих хелатних комплексах аміногрупи органічних лігандів одночасно координуються до центрального атома.

За результатами квантово-хімічних розрахунків (*ab initio*) розподілу електронної густини на атомах і енергії зв'язку для *perpa* в координованому і вільному станах встановлено, що порівняно з вільним *perpa* хелатування $\text{Cu}(\text{II})$ -*perpa* супроводжується деякими змінами електронних параметрів для координованого *perpa* [17–19]. Електронна густина у вільних молекулах *eda* та *deta*, яка здебільшого концентрувалась на електронегативних атомах N, після хелатування атомів металу ефективно переноситься на іон Cu^{2+} комплексного катіону завдяки утворенню донорно-акцепторних зв'язків $\text{Cu}(\text{II}) \leftarrow \text{N}$. Ефективний заряд (δ) на координованих атомах N порівняно з ефективним зарядом на атомах N у вільних молекулах *eda* та *deta* суттєво знижується. Цей факт підтверджує, що процес комплексоутворення супроводжується вивільненням значної енергії.

Комплекси, крім рентгеноструктурного аналізу, були також ідентифіковані за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу (табл. 1). Оскільки атоми нітрогену аміногруп є донорами електронних пар в координації з іонами Cu^{2+} , то спроможність солей купруму зв'язувати поліамінові молекули в хелатний комплекс повинна відображатися у зміщенні N–H-смуг поглинання після комплексоутворення. В зв'язку з цим ідентифікували смуги поглинання інфрачервоного випромінювання, викликані валентними та деформаційними коливаннями груп NH_2 і NH *perpa* у вільному та зв'язаному станах.

Зокрема, для вільного *perpa* у високочастотній області спостерігаються частоти поглинання, характерні для валентних коливань груп $-\text{NH}_2$, при 3272, 3274 cm^{-1} , та частота, яка притаманна валентним коливанням групи $-\text{NH}-$, при 3210 cm^{-1} . Смуги, що описують деформаційні коливання N–H-зв'язків, ідентифіковані при 1600 cm^{-1} [20].

Після координування *perpa* іоном Cu^{2+} внаслідок утворення зв'язків $\text{Cu}(\text{II}) \leftarrow \text{N}$ смуги поглинання, які описували валентні коливання $-\text{NH}_2$ та $-\text{NH}-$ груп у випадку $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ зливалися в одну широку смугу зі зміщенням у високочастотну область 3455 cm^{-1} . На спектрах

$[\{\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{eda})]\text{SiF}_6$ одна зі смуг поглинання характерна для групи $-\text{NH}_2$ переміщується в високочастотну область (3470 cm^{-1} та 3416 cm^{-1} відповідно), в той час як інша зміщується в низькочастотну область (3252 cm^{-1} та 3238 cm^{-1} відповідно). Смуга приманна валентним коливанням групи $-\text{NH}-$ також зміщена в низькочастотну область (3156 cm^{-1} та 3142 cm^{-1} відповідно). Окрім того у всіх випадках зафіксовано зміщення хвильового числа, пов'язаного з деформаційними коливаннями зв'язків N–H.

Таблиця 1

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень

Група	Смуга, cm^{-1}				Тип коливання
	<i>perpa</i>	<i>perpa</i> - CuSO_4	<i>perpa</i> - CuCO_3	<i>perpa</i> - CuSiF_6	
$-\text{NH}_2$	3372, 3254	3455	3470, 3252	3416, 3238	валентні
$-\text{NH}-$	3210		3156	3142	валентні
N–H	1600	1652	1614	1584	деформаційні

Ці факти є беззаперечним підтвердженням взаємодії *perpa* з солями купруму(II). А поява міцних донорно-акцепторних зв'язків $\text{Cu}(\text{II}) \leftarrow \text{N}$ може бути однією з причин антипіренових властивостей хелатних купрокомплексів.

Згідно з результатами дериватографічних досліджень, *perpa* в незв'язаному стані повністю випаровується в температурному інтервалі 20–170 °С. При цьому на кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект. Термоокисна деструкція синтезованих купрокомплексів відбувається в більш широкому діапазоні температур за складнішим механізмом і протікає впродовж чотирьох (у випадку $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$) або п'яти стадій (табл. 2).

Отримані дані підтверджують високу схильність *perpa* до займання. Оскільки в незв'язаному стані молекули *perpa* утримуються слабкими водневими зв'язками, то він спроможний швидко випаровуватися. За умови досягнення концентрації *perpa* в повітрі, що перевищує нижню концентраційну межу поширення полум'я, відбудеться займання. У зв'язаному ж стані таке швидкоплинне випаровування *perpa* не відбуватиметься завдяки появі нових зв'язків, а відтак і утруднюватиметься його займання.

Важливою особливістю отриманих комплексних сполук купруму(II) є те, що в умовах підвищених температур вони спроможні розкладатися з утворенням таких негорючих газів, як сульфур(IV) оксид, карбон(IV) оксид, силіцій(IV) фторид та водяна пара. В умовах горіння, потрапляючи в по-

лум'я, ці гази можуть виконувати роль флегматизаторів розбавляючи горючу газову суміш до негорючих концентрацій, що може призвести до згасання полум'я.

Таблиця 2
Результати термогравіметричного аналізу купрокомплексів

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси експ., %
[Cu(<i>deta</i>)H ₂ O]SO ₄ ·H ₂ O	1	20-190	12,6
	2	190-260	4,1
	3	260-318	33,0
	4	318-520	10,4
	5	520-780	11,9
[Cu(<i>deta</i>)(H ₂ O)(CO ₃)] ₂ ·6H ₂ O	1	20-154	18,6
	2	154-190	21,6
	3	190-229	3,6
	4	229-400	8,0
	5	400-520	14,0
[Cu(<i>eda</i>)(<i>deta</i>)]SiF ₆	1	20-160	13,4
	2	160-253	14,3
	3	253-368	39,9
	4	368-544	15,3

Отримані дані дериватографічних досліджень корелюють з результатами вимірювань температур займання та самозаймання, а саме: помірні температури займання та самозаймання *pera* у вільному стані дорівнюють 136°С і 393°С відповідно (табл. 3). Після зв'язування *pera* у всіх випадках комплекси стають негорючими, оскільки їхнє займання та самозаймання не відбувається навіть при нагріванні до 450 °С та 600 °С відповідно.

Причиною такої поведінки синтезованих комплексних сполук, безсумнівно, є поява додаткових хімічних зв'язків, які виникають між горючими молекулами *eda* і *deta* та негорючими неорганічними солями Cu(II). Для того щоб зруйнувати ці зв'язки (Cu(II)←N) необхідно затратити додаткову теплову енергію, яка надходить від джерела запалювання.

Для того, щоб відбулося займання, необхідно аби при нагріванні зруйнувалися зв'язки, і *eda* та *deta* вивільнилися б із зв'язаного стану, утворюючи пароповітряну суміш з концентрацією насиченої пари *eda* та *deta* вищою за нижню концентраційну межу поширення полум'я. Однак, як свідчать експе-

риментальні дані, навіть за температури, що перевищує 450°С, займання *eda* та *deta* над розплавленою комплексною сполукою не відбувалося. Це зумовлено тим, що за цієї температури концентрація пари органічного аміну в окиснювальному середовищі є недостатньою для підтримання горіння.

Утворення додаткових координаційних зв'язків зумовлює те, що амін міцно утримується в іонно-молекулярному комплексі. В результаті зв'язування *pera* в комплекс відбувається порушення рівноваги: амін (*pera*) ↔ насичена пара аміну (*pera*), усталеної за температури займання чистого аміну. А саме концентрація насиченої пари *pera* стрімко знижується до значень, що лежать в області пожежовибухобезпечних концентрацій. Отже, завдяки процесу комплексоутворення горючий амін спроможний перетворитися у важкогорючий або ж зовсім негорючий. Саме в цьому і полягатиме ефект антипіренової дії комплексних сполук металів змінної валентності.

Таблиця 3
Результати експериментального визначення температури займання та самозаймання за ГОСТ 12.1.044-89

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

Висновки. Шляхом прямої взаємодії горючого органічного аміну *pera* з неорганічними солями купрум(II) отримано низку хелатних комплексів. Методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії була встановлена їхня будова. Результати проведених квантово-хімічних обчислень процесу комплексоутворення засвідчили, що внаслідок формування в системі *pera* – сіль Cu(II) хелатних комплексів

[Cu(*deta*)H₂O]SO₄·H₂O, [Cu(*deta*)(H₂O)(CO₃)]₂·6H₂O та [Cu(*deta*)(*eda*)]SiF₆ змінюється енергетичний стан хімічно зв'язаного *pera* відносно вільних молекул. Окрім того, результати дериватографічних досліджень та помірні температури займання і само-

займання для *репа* і комплексних сполук чітко показали, що процес зв'язування горючого органічного аміну з негорючою неорганічною сіллю в міцний комплекс гарантує зниження горючості нітрогенмісного вуглеводню. Все це є вкрай важливою передумовою в реалізації складного механізму антипіренової дії солей перехідних металів. Тому комплексні сполуки на основі солей перехідних металів, а зокрема купрум(II), можуть бути з успіхом використані як антипіренові добавки, спроможні ефективно знижувати пожежну небезпеку нітрогенмісних синтетичних полімерів, в тому числі й на основі епоксидних смол.

Список літератури

1. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites / F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph.Dubois // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – Vol. 63. – Issue 3. – P. 100-125.
2. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной смесями ароматических диаминов, комплексами солей некоторых металлов с триэтилентетрамином / М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Айвазян и др. // Армянский химический журнал, 1978. – № 10. – Т. 31. – С. 763–767.
3. Огнестойкие эпоксидные композиции / Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, М. А. Элизян // Армянский химический журнал, 1983. – № 4. – Т. 36. – С. 268–269.
4. Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов / Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. А. Акопян, Л. Г. Рашидян и др. // Армянский химический журнал, 1983. – № 5. – Т. 36. – С. 332–335.
5. Есаян Г. Т. Медноаммиачные (аминовые) соли циануровой и диаллизоциануровой кислот в качестве антипирирующих добавок / Г. Т. Есаян, С. М. Казарян, М. Б. Ордян // Армянский химический журнал, 1980. – № 4. – Т. 33. – С. 290–294.
6. Зиновьева Е. Г. Эпоксидная композиция / Е. Г. Зиновьева, В. А. Ефимов, Н. И. Кольцов // Пат. 2383568 RU, МПК С 08 L 63/02. № 2008129086/04. – Заявл. 15.07.2008; Оpubл. 10.03.2010.
7. Лавренюк О. І., Михалічко Б. М. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю / О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко // Патент на винахід №109187. Україна. МПК С08L63/00. – Заявл. 07.10.2013, №а201311816, Оpubл. 27.07.2015, Бюл. №14, 2с.
8. Лавренюк О. І. Самозгасаюча епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням / О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, П. В. Пастухов // Патент на винахід №114557. Україна. МПК С08L63/00. – Заявл. 15.10.2015, №а201510072, Оpubл. 26.06.2017, Бюл. №12, 2с.
9. Лавренюк О. І. Антипірен-отвердjuвач для епоксидних смол та самозгасаюча епоксіамінна композиція / О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, В.-П. О. Пархоменко // Патент на винахід № 118709. Україна. МПК С08L63/00. – Заявл. 06.03.2017, №а201702083, Оpubл. 25.02.2019, Бюл. №4, 2с.
10. Асланов Л. А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа / Л. А. Асланов – М.: изд-во МГУ, 1983. – 289с.
11. Аксельруд Л. Г. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общие описание / Л. Г. Аксельруд, Ю. Н. Гринь, П. Ю. Завалий и др. – Львов, 1990.
12. Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений / М. А. Порай-Кошиц – М.: Высш. школа, 1989. – 192 с.
13. Хигаси К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум – М.: Мир, 1967. – 379 с.
14. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties / Н. Lavrenyuk, О. Mykhalichko, В. Zarychta, V. Olijnyk, В. Mykhalichko // J. Mol. Struct. – 2015. – Vol. 1095. – P. 34–41.
15. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins / Н. Lavrenyuk, О. Mykhalichko, В. Zarychta, V. Olijnyk, В. Mykhalichko // J. Coord. Chem. – 2016. – Vol. 69(18). – P. 2666–2676.
16. 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) hexafluorosilicate / Н. Lavrenyuk, В. Mykhalichko, В. Dziuk, V. Olijnyk, О. Mykhalichko // Arabian J. Chem. – 2020. – Vol. 13(1). – P. 3060–3069.
17. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Рентгенофазовий та ІЧ-спекроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксіамінних композицій за участю антипірену [Cu(діетилентріамін)H₂O]SO₄·H₂O / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпро, 2016. – Т 5-6 (109). – С. 73-77.
18. Lavrenyuk H., Mykhalichko B. DFT study on thermochemistry of the combustion of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) sulfate / Н. Lavrenyuk, В. Mykhalichko // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2018. – Vol. 6. – P. 42–48.
19. Lavrenyuk H.I. Quantum-chemical simulation of the behavior of [Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆ chelate complex, a fire retardant-hardener of epoxy resins, under the conditions of burning / H.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko, V.-P.O. Parhomenko // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2018. – Vol. 3. – P. 31–36.

20. Nakamoto K., 2009. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry, sixth ed. John Wiley & Sons, Inc.

References

1. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites / F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph.Dubois // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2009. – Vol. 63. – Issue 3. – P. 100-125.

2. Modifikatsiya epoksidnoy smoly ED-20, otverzhdennoy smesyami aromaticeskikh diaminov, kompleksami soley nekotorykh metallov s trietilentetraminom / M.B. Ordyan, L.G. Rashidyan, G.B. Ayvazyan i dr. // *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal*, 1978. – № 10. – T. 31. – S. 763–767.

3. Ognestoykiye epoksidnyye kompozitsii / E.G. Darbinyan, M.S. Matsoyan, A.A. Saakyan, M.A. Elizyan // *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal*, 1983. – № 4. – T. 36. – S. 268–69.

4. Goryuchest' metallosoderzhashchikh epoksidnykh materialov / G.B. Ayvazyan, N.A. Khalturinskiy, A.A. Akopyan, L.G. Rashidyan i dr. // *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal*, 1983. – № 5. – T. 36. – S. 332–335.

5. Yesayan G.T. Mednoammiachnyye (amino-vyye) soli tsianurovoy i diallilizotsianurovoy kislot v kachestve antipiriruyushchikh dobavok / G.T. Yesayan, S.M. Kazaryan, M.B. Ordyan // *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal*, 1980. – № 4. – T. 33. – S. 290–294.

6. Zinov'yeva Ye.G. Epoksidnaya kompozitsiya / Ye.G. Zinov'yeva, V.A. Yefimov, N.I. Kol'tsov // Pat. 2383568 RU, MPK C 08 L 63/02. № 2008129086/04. – Zayavl. 15.07.2008; Opubl. 10.03.2010.

7. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M. Epoksydna kompozitsiya zi znyzhenoyu horyuchistyu / O.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko // Patent na vynakhid №109187. Ukrayina. MPK C08L63/00. – Zayavl. 07.10.2013, №a201311816, Opubl. 27.07.2015, Byul. №14, 2s.

8. Lavrenyuk O.I. Samozhasayucha epoksydna kompozitsiya zi znyzhenym dymoutvorennyam / O.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko, P.V. Pastukhov // Patent na vynakhid №114557. Ukrayina. MPK C08L63/00. – Zayavl. 15.10.2015, №a201510072, Opubl. 26.06.2017, Byul. №12, 2s.

9. Lavrenyuk O.I. Antypiren-otverzhuvach dlya epoksydnykh smol ta samozhasayucha epoksiaminna kompozitsiya / O.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko, V.-P.O. Parkhomenko // Patent na vynakhid № 118709. Ukrayina. MPK C08L63/00. – Zayavl. 06.03.2017, №a201702083, Opubl. 25.02.2019, Byul. №4, 2s.

10. Aslanov L.A. Instrumental'nyye metody rentgenostrukturnogo analiza / L.A. Aslanov – M.: izd-vo MGU, 1983. – 289 s.

11. Aksel'rud L.G. Paket programm dlya strukturnogo analiza kristallov – CSD. Obshchiye opisaniye / L.G. Aksel'rud, YU.N. Grin', P.YU. Zavaliiy i dr. – L'vov, 1990.

12. Poray-Koshits M.A. Osnovy strukturnogo analiza khimicheskikh soyedineniy / M.A. Poray-Koshits – M.: Vyssh. shkola, 1989. – 192 s.

13. Khigasi K. Kvantovaya organicheskaya khimiya / K. Khigasi, KH. Baba, A. Rembaum – M.: Mir, 1967. – 379 s.

14. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties / H. Lavrenyuk, O. Mykhalichko, B. Zarychta, V. Olijnyk, B. Mykhalichko // *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1095. – P. 34–41.

15. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins / H. Lavrenyuk, O. Mykhalichko, B. Zarychta, V. Olijnyk, B. Mykhalichko // *J. Coord. Chem.* – 2016. – Vol. 69(18). – P. 2666–2676.

16. 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 / H. Lavrenyuk, B. Mykhalichko, B. Dziuk, V. Olijnyk, O. Mykhalichko // *Arabian J. Chem.* – 2020. – Vol. 13(1). – P. 3060–3069.

17. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M. Renthenofazovyy ta ICH-spekroskopichnyy analiz protsesu strukturuvannya modyfikovanykh epoksyaminnykh kompozitsiy za uchastyu antypirenu [Cu(dietylentryamin)H₂O]SO₄·H₂O / O.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko // *Voprosy khymyy y khymyeshkoy tekhnolohyy.* – Dnipro, 2016. – T 5-6 (109). – S. 73-77.

18. Lavrenyuk H., Mykhalichko B. DFT study on thermochemistry of the combustion of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) sulfate / H. Lavrenyuk, B. Mykhalichko // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – Vol. 6. – P. 42–48.

19. Lavrenyuk H.I. Quantum-chemical simulation of the behavior of [Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆ chelate complex, a fire retardant-hardener of epoxy resins, under the conditions of burning / H.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko, V.-P.O. Parhomenko // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – Vol. 3. – P. 31–36.

20. Nakamoto K., 2009. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry, sixth ed. John Wiley & Sons, Inc.

***Науково-методична стаття**