



М. Я. Карвацька, П. В. Пастухов, О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів, Україна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2659-2724> – М. Я. Карвацька
<https://orcid.org/0000-0002-3140-1101> – П. В. Пастухов
<https://orcid.org/0000-0003-4509-2896> – О. І. Лавренюк
<https://orcid.org/0000-0002-5583-9992> – Б. М. Михалічко
✉ olaw@ukr.net

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ АНТИПРЕНОВОГО ТА ІНГІБУВАЛЬНОГО ВПЛИВУ КУПРУМ(II) ХЛОРИДУ НА ГОРІННЯ НІТРОГЕНВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Вступ. Проведення систематичних досліджень взаємодії солей *d*-металів, зокрема купрум(II) хлориду, з амінами – це важливий етап на шляху до встановлення механізму антипренової дії сполук купруму(II) на горіння органічних амінів, які використовують як затвердники епоксидних смол. В цьому плані неорганічні солі купруму(II) мають надзвичайно велику перспективу застосування як антипренові добавки до епоксидних смол, оскільки вони здатні ефективно призупиняти процеси горіння як органічних амінів, так і епоксіамінних композицій. У свою чергу вплив процесів комплексоутворення на сповільнення горіння органічних амінів відіграє чималу роль і під час інгібування горіння нітрогенвмісних вуглеводнів солями купруму. Втім, сам механізм інгібування горіння органічних вуглеводнів водними розчинами солей купруму(II) має доволі складну природу і визначається хімічним складом внесеного в полум'я розчину солі (тобто схильністю складових частин солі-інгібітора до комплексоутворення) та фізико-хімічними процесами (випаровування, термічної дисоціації, атомізації, іонізації тощо), що відбуваються в полум'ї.

Мета. Квантово-хімічними та термохімічними обчисленнями змодельовати взаємодію *perpa* з CuCl_2 з подальшим використанням отриманої інформації для проведення глибокого аналізу змін енергетичного стану реагентів і сполук, які утворюються під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій та їхнього горіння.

Методи. Моделювання процесів комплексоутворення, що відбуваються в системі [*perpa* – CuCl_2], та їх впливу на зниження горючості отриманих металкоординованих епоксіамінних композицій здійснювали методом DFT, використовуючи обмежений формалізм B3LYP з набором орбітальних базисів 6-31G*.

Результати. В результаті проведених квантово-хімічних обчислень були отримані значення енергій хімічних зв'язків, що виникають в хелатних комплексах, з допомогою яких було здійснено термохімічне моделювання антипренового впливу CuCl_2 на горючість модифікованих епоксіамінних композицій. Параметри пожежонебезпеки досліджуваних речовин й матеріалів оцінювали за стандартною ентальпією утворення речовин в газоподібному стані та стандартною ентальпією згоряння речовин (або теплотою згоряння).

Висновки. Завдяки квантово-хімічному моделюванню процесів, які протікають під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій в системах [ЕД – *perpa* – CuCl_2], встановлено, що перебіг процесу структурування супроводжується утворенням хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2]\text{Cl}_2$, в координаційному вузлі якого відбувається суттєвий перерозподіл електронної густини між атомом $\text{Cu}(\text{II})$ неорганічної солі і атомами N аміну. Цей хелатний комплекс бере участь в структуруванні епоксіамінних композицій як антипрепен-затвердник. Доведено, що інкорпорування антипрепену-затвердника в епоксиполімерну матрицю сприяє зниженню горючості полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій, модифікованих CuCl_2 .

Ключові слова: DFT аналіз, епоксіамінні композиції, антипрепен-затвердник, інгібітори горіння.

М. Karvats'ka, P. Pastuhov, O. Lavrenyuk, B. Mykhalichko
Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF COPPER (II) CHLORIDE'S FLAME RETARDANT AND INHIBITORY EFFECTS ON NITROGEN-CONTAINING ORGANIC SUBSTANCE COMBUSTION

Introduction. Conducting systematic studies of the interaction of *d*-metal salts, in particular copper (II) chloride, with amines is an important step towards establishing the mechanism of flame retardant action of copper (II) compounds on the combustion of organic amines used as hardeners of epoxy resins. In this regard, inorganic salts of copper (II) have

an extremely high prospect of being used as flame-retardant additives to epoxy resins, since they can effectively inhibit the combustion of both organic amines and epoxy-amine compositions. In turn, the effect of complexation processes on slowing the combustion of organic amines plays a significant role in the inhibition of the combustion of nitrogen-containing hydrocarbons with copper salts. However, the mechanism of inhibition of combustion of organic hydrocarbons by aqueous solutions of copper (II) salts is quite complex and is determined by the chemical composition of the salt solution introduced into the flame (i.e., the tendency of the constituent parts of the inhibitor salt to complexation) and the physicochemical processes (evaporation, thermal dissociation, atomization, ionization, etc.) occurring in the flame.

Purpose. To model the interaction of *pepa* with CuCl_2 by quantum chemical and thermochemical calculations and then use the information obtained to conduct an in-depth analysis of changes in the energy state of reagents and compounds during the formation of metal-coordinated epoxy-amine compositions and their combustion.

Methods. The influence of complexation processes occurring in the [*pepa* – CuCl_2] system on the combustibility reduction of the obtained metal-coordinated epoxy-amine compositions was modelled by DFT using the restricted B3LYP formalism with a set of 6-31G* orbital bases.

Results. As a result of quantum chemical calculations, the values of the energies of chemical bonds formed in chelate complexes were obtained, which were used to perform thermochemical modelling of the flame-retardant effect of CuCl_2 on the combustibility of modified epoxy-amine compositions. The combustibility parameters of the studied substances and materials were evaluated by the standard enthalpy of formation of substances in the gaseous state and the standard enthalpy of combustion of substances (or the heat of combustion).

Conclusion. Due to the quantum chemical modelling of the processes that occur during the formation of metal-coordinated epoxy-amine compositions in the [ED – *pepa* – CuCl_2] systems, it was found that the structuring process is accompanied by the formation of a chelated complex $[\text{Cu}(\text{eda})_2]\text{Cl}_2$, in the coordination unit of which there is a significant redistribution of electron density between the Cu(II) atom of the inorganic salt and the N atoms of the amine. This chelate complex is involved in the structuring of epoxy-amine compositions as a flame retardant-hardener. It is proved that the incorporation of a flame retardant-hardener into the epoxy polymer matrix only contributes to the reduction of the combustibility of polymeric materials based on epoxy-amine compositions modified with CuCl_2 .

Keywords: DFT analysis, epoxy-amine compositions, flame retardant-hardener, combustion inhibitor.

Вступ. Систематичні дослідження взаємодії неорганічних солей d-металів, зокрема купрум(II) хлориду, з поліамінами, викликають неабиякий науковий інтерес. Виникнення координаційних зв'язків $\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$ поряд зі здатністю молекул поліаміну хелатувати атоми Cu(II) слід розглядати як один з найбільш вірогідних механізмів антипіренового впливу сполук купруму(II) на горіння нітрогенвмісних органічних речовин, які, між іншим, використовують як затвердники епоксидних смол. В цьому плані неорганічні солі купруму(II) мають надзвичайно велику перспективу застосування як антипіренові добавки до епоксидних смол, оскільки вони здатні ефективно призупиняти процеси горіння як органічних амінів, так і епоксіамінних композицій.

У свою чергу вплив згаданих процесів комплексоутворення на сповільнення горіння органічних амінів відіграє також чималу роль в процесі інгібування горіння нітрогенвмісних вуглеводнів солями купруму. Втім, сам механізм інгібування горіння органічних вуглеводнів водними розчинами солей купруму(II) має доволі складну природу і визначається хімічним складом внесеного в полум'я розчину солі (тобто схильністю складових частин солі-інгібітора до комплексоутворення) та фізико-хімічними процесами (випаровування, термічної дисоціації, атомізації, іонізації тощо), що відбуваються в полум'ї.

На підставі таких досліджень можна адекватно оцінити енергетичний вплив металовмісних антипіренів на зниження пожежної небезпеки

полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій та з'ясувати механізм інгібувальної дії солей перехідних металів на процеси горіння нітрогенвмісних вуглеводнів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Результати дослідження антипіренів та інгібіторів горіння на основі сполук металів відображені в низці робіт закордонних дослідників. Зокрема, в ході досліджень було виявлено, що різні оксиди металів або неорганічні солі металів сприяють зниженню горючості та димовиділення при горінні полімерних композицій [1]. Елементи металів можуть каталізувати дегідратацію та розрив ланцюгів полімерної матриці, а також сприяти утворенню стабільних карбонізованих шарів, які ефективно перешкоджають виділенню тепла та диму під час горіння полімерів [2]. Сполуки металів, як правило, вводять в полімерні матеріали шляхом попереднього фізичного змішування з іншими антипіренами. Однак таким сумішам важко виконати необхідні функції у зв'язку з неоднорідністю отриманого матеріалу та малим вмістом сполук металів [3]. Окрім того розглянуті сполуки металів погано суміщаються з полімерним матеріалом, погано диспергуються в полімерній матриці, що часто призводить до погіршення механічних властивостей та ускладнює можливість досягнення необхідної вогнестійкості.

В останні роки увага дослідників спрямована на вивчення впливу металоорганічних координаційних сполук [4, 5] на горючість полімерних матеріалів. В результаті було виявлено,

що органічні ліганди сприяють добрій сумісності цих антипіренів з полімерами та забезпечують їм стійкість до полум'я. В конденсованій фазі сполуки металів, які утворюються в процесі деструкції координаційних сполук, каталізують процеси карбонізації, призводять до формування захисного карбонізованого шару на поверхні полімеру, який запобігає теплопередачі та масообміну обвуглювання, і тим самим пригнічують виділення продуктів термічного розкладання. Крім того, продукти піролізу деяких органічних лігандів можуть утворювати в газовій фазі вільні радикали та негорючі гази (CO₂, NH₃, H₂O) [6]. Активні радикали зв'язують вільні радикали кисню і запобігають поширенню полум'я. А негорючі гази знижують концентрацію кисню, а, отже, пригнічують поширення пожежі.

Мета роботи. Для адекватного розуміння процесів, що супроводжують зниження горючості епоксіамінних композицій під впливом неорганічних солей купруму(II), потрібно змоделювати взаємодію *пера* (поліетиленполіамін) – затвердник епоксидних смол, з купрум(II) хлоридом (антипіренова добавка) з подальшим інкорпоруванням отриманого хелатного комплексу [Cu(eda)₂(H₂O)Cl]Cl [7] (*eda* – H₂NC₂H₄NH₂) у полімерну матрицю епоксидіанової (ЕД) смоли. Здійснити моделювання цих процесів за допомогою квантово-хімічних та термохімічних обчислень, а отриману інформацію використати для проведення глибокого аналізу змін енергетичного стану реагентів і сполук системи [ЕД – *пера* – CuCl₂], які утворюються під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій та їхнього горіння.

Методика обчислень. Квантово-хімічне моделювання процесів хелатування, що відбуваються в системі [*пера* – CuCl₂], та їх впливу на зниження горючості отриманих металкоординованих епоксіамінних композицій здійснювали за допомогою DFT (Density

Functional Theory) аналізу [8]. Обчислення електронної та атомної структури молекулярних, кристалічних та нанокластерних систем проводили за допомогою програми HyperChem версії 8.0.6. [9], використовуючи обмежений формалізм методу B3LYP з набором орбітальних базисів 6-31G*.

Спираючись на обчислені значення енергій хімічних зв'язків, що виникають в хелатних комплексах, здійснено термохімічне моделювання антипіренового впливу CuCl₂ на горючість модифікованих епоксіамінних композицій. Параметри пожежонебезпеки досліджуваних речовин і матеріалів оцінювали за стандартною ентальпією утворення речовин ($\Delta H_{\text{умв}}$, кДж/моль) в газоподібному стані та стандартною ентальпією згоряння речовин ($\Delta H_{\text{зг}}$, кДж/моль) (або теплою згоряння – $Q_{\text{зг}}$, кДж/кг), які обчислювали за законом Гесса.

Результати та їх обговорення.

Для адекватного трактування механізму впливу неорганічних солей перехідних металів на зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій був здійснений квантово-хімічний аналіз горючих властивостей отриманих епоксіамінних композицій.

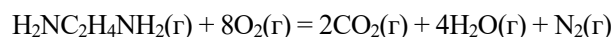
Отримані розрахунковим методом результати були зіставлені з результатами вимірювання температур займання (t_z) та самозаймання ($t_{\text{з}}$) хелатного комплексу [Cu(eda)₂(H₂O)Cl]Cl та *eda* – затвердника епоксидних смол. Обчислені значення енергій хімічних зв'язків в кластерних фрагментах хелатного комплексу, молекулах *eda* та деяких речовин, які утворюються як продукти термоокисної деструкції затвердників та антипіренів-затвердників, наведені в табл. 1. На основі даних табл. 1, було обчислено стандартну ентальпію утворення ($\Delta H_{\text{умв}}$) антипіренів-затвердників, затвердників та речовин, що утворюються в продуктах реакцій горіння. Значення $\Delta H_{\text{умв}}$ відповідних речовин зведені в табл. 2.

Таблиця 1

Обчислені значення енергій хімічних зв'язків

Кластерні фрагменти	$\Sigma E_{\text{зв}}$, кДж/моль	Хімічні зв'язки	$E_{\text{зв}}$, кДж/моль
H ₂ NC ₂ H ₄ NH ₂ (г) (<i>eda</i>)	4118	O=O (в O ₂)	494
[Cu(eda) ₂]Cl ₂ (г)	8816	N≡N (в N ₂)	942
Атомізація речовин	$E_{\text{ат}}$, кДж/моль	H–H (в H ₂)	432
		Cl–Cl (в Cl ₂)	242
Cu(тв) → Cu(г)	338	H–Cl (в HCl)	429
C(граф) → C(г)	715	H–O (в H ₂ O)	460
		C=O (в CO ₂)	801
		Cu=O (в CuO)	512

Термохімію цілковитого згоряння газоподібного *eda* у незв'язаному в комплекс стані обчислювали за рівнянням реакції:



Обчислені значення стандартної ентальпії згоряння (ΔH_{32}) *eda*, а також значення теплоти згоряння (Q_{32}), зведені в табл. 3.

Варто звернути увагу на те, що обчислене значення ΔH_{32} для *eda* практично не відрізняється від експериментально визначеного значення ΔH_{32} , яке становить 1868 кДж/моль. Це зайвий раз

засвідчує адекватність процесів, які описуються запропонованою математичною моделлю, реальним процесам, що супроводжують горіння аміних затвердників епоксидних смол у незв'язаному стані. Значення теплоти згоряння *eda* перевищує 2000 кДж/кг, тобто *eda* класифікується як горюча речовина (ДСТУ 8829:2019).

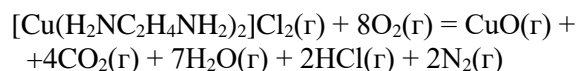
Таблиця 2

Обчислені значення стандартних ентальпій утворення речовин

Кластерні фрагменти	$\Delta H_{утв}$, кДж/моль	Речовини	$\Delta H_{утв}$, кДж/моль
$H_2NC_2H_4NH_2(g)$ (<i>eda</i>)	+17	HCl(g)	-92
$[Cu(eda)_2]Cl_2(g)$	-36	H ₂ O(g)	-242
		CO ₂ (g)	-393
		CuO(g)	+320

Взаємодія *eda* з CuCl₂ зумовлює утворення хелатного комплексу $[Cu(eda)_2]Cl_2$, якому в процесі формування металкоординованих епоксіамінних композицій відводиться роль антипірена-затвердника. В цій сполуці горючий аміний затвердник утримується негорючою неорганічною сіллю купруму(II) міцними координаційними зв'язками Cu(II)-N, що беззаперечно позначається на горючості зв'язаного *eda*.

Щоб краще зрозуміти причини, які зумовлюють зниження горючості модифікованих епоксіамінних композицій, змодельовали термохімічну поведінку зв'язаного в комплекс *eda*. Найбільш вірогідний перебіг реакції горіння антипірена-затвердника представлений рівнянням:



Таблиця 3

Обчислені значення стандартних ентальпій утворення речовин

Речовина	ΔH_{32}° , кДж/моль	Q_{32} , кДж/кг
$H_2NC_2H_4NH_2(g)$ (<i>eda</i>)	-1733	28885
$[Cu(eda)_2]Cl_2(g)$	-3094	12133

Обчислені значення ΔH_{32}° та Q_{32} хелатного комплексу $[Cu(eda)_2]Cl_2$ (табл. 3) показують більш ніж у 2 рази менші значення теплоти згоряння від аналогічних значень для *eda* у вільному, некоординованому стані. На підтвердження змін енергетичного стану координованого *eda* свідчать значення $\Delta H_{утв}^\circ$, обчислені для $[Cu(eda)_2]Cl_2$ в газоподібному стані (див. табл. 2). На відміну від *eda*(г), значення $\Delta H_{утв}^\circ$ для яких має знак «+», тепловміст при утворенні газоподібного хелатного комплексу суттєво зменшується (значення $\Delta H_{утв}^\circ$ для $[Cu(eda)_2]Cl_2$ (г) має знак «-»). Це пояснюється додатковими хімічними зв'язками, які виникають між *eda* і CuCl₂ при утворенні хелатного комплексу. Все це добре узгоджується з результатами експерименту. Так, виміряна температура займання

eda у незв'язаному стані становить 45°C, а температура самозаймання – 410°C. Однак зв'язаний у комплекс *eda* не спроможний зайнятися при досягненні температури 450°C і самозайнятися при 600°C. Отже, легкозаймистий *eda* після взаємодії з CuCl₂ стає практично негорючою речовиною.

Для моделювання термохімічної поведінки металкоординованих епоксіамінних композицій в умовах горіння був згенерований кластерний фрагмент як модифікованої (*ЕД/пера*-CuCl₂), так і немодифікованої (*ЕД/пера*) епоксіамінних композицій. Хімічний склад та графічні формули відповідних кластерних фрагментів показано на рис. 1, тоді як обчислені для них значення енергій хімічних зв'язків зведено в табл. 4.

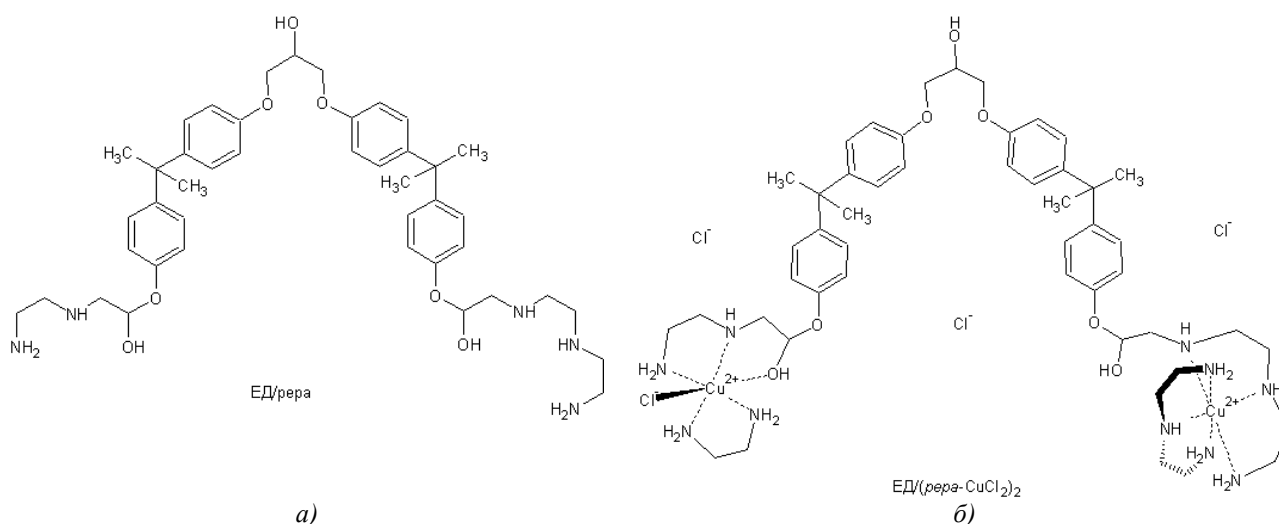


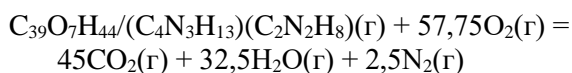
Рисунок 1 – Графічна формула кластера $C_{39}O_7H_{44}/(C_4N_3H_{13})(C_2N_2H_8)$ (а) і $C_{39}O_7H_{44}/([Cu(C_4N_3H_{13})_2]Cl_2)([Cu(C_2N_2H_8)_2Cl]Cl)$ (б)

Таблиця 4

Обчислені значення енергій хімічних зв'язків кластерних фрагментів досліджуваних композицій

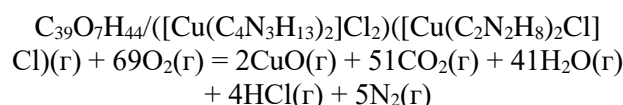
Структурний фрагмент композиції	$\Sigma E_{зв}$, кДж/моль
$C_{39}O_7H_{44}/(C_4N_3H_{13})(C_2N_2H_8)(r)$	50407
$C_{39}O_7H_{44}/([Cu(C_4N_3H_{13})_2]Cl_2)([Cu(C_2N_2H_8)_2Cl]Cl)(r)$	62796

Перебіг реакції горіння *ED/pera* відбувається за рівнянням реакції:



У разі модифікування композиції купрум(II) хлоридом, в *ED/pera-CuCl₂* з'являється дванадцять додаткових зв'язків (по одному Cu(II)–Cl та Cu(II)–O і десять координаційних зв'язків Cu(II)–N) (рис. 1 а і б). Тоді горіння *ED/pera-CuCl₂*

відбуватиметься за рівнянням:



Результати термохімічних обчислень реакції горіння модифікованої та немодифікованої композицій наведені в табл. 5. Цікаво, що значення $\Delta H_{утв}^\circ$ для $CuCl_2$ – координованої епоксіамінної композиції у порівнянні з немодифікованим аналогом суттєво знижуються.

Таблиця 5

Результати термохімічних обчислень горіння епоксіамінних композицій

Композиція	$\Delta H_{утв}^\circ$, кДж/моль	$\Delta H_{зг}^\circ$, кДж/моль	$Q_{зг}$, кДж/кг
<i>ED/pera</i> (r)	–10,8	–25441	32327
<i>ED/pera-CuCl₂</i> (r)	–156	–29537	24211

Важливо зазначити, що обчислена енергія хелатування атомів Cu(II) двома бідентатними молекулами *eda* становить 225,7 кДж. Це звичайно ж позначається на горючих властивостях досліджуваних полімерних композицій. Так, значення $Q_{зг}$, обчислене для *ED/pera*(r), значно перевищує 2000 кДж/кг, що дає підстави класифікувати цей полімер як горючий матеріал. Натомість, значення $Q_{зг}$ для *ED/pera-CuCl₂*(r) суттєво нижче.

Експериментально визначені значення t_3 та $t_{сз}$ для *ED/pera*(r) становлять 320°C та 545°C

відповідно. Однак ці ж величини для *ED/pera-CuCl₂*(r) дещо зростають. Це узгоджується з обчисленими значеннями $Q_{зг}$ (див. табл. 5).

Вплив процесів комплексоутворення на сповільнення горіння нітрогенвмісних органічних речовин відіграє чималу роль і в процесі інгібування горіння нітрогенвмісних вуглеводнів купрум(II) хлоридом. Варто нагадати, що концентрований водний розчин $CuCl_2$ виявився вкрай ефективним вогнегасним засобом, який здатний швидко призупиняти поширення полум'я [10]. Причини цього лежать у здатності іонів

перехідних металів (зокрема, Cu^{2+}) зв'язувати активні частинки полум'я в перехідні комплексні утворення. Перш ніж моделювати процес інгібування горіння нітрогенвмісних вуглеводнів купрум(II) хлоридом, розглянемо в загальних рисах, які хімічні частинки формують полум'я при горінні органічних речовин. Як відомо, полум'я складається із трьох зон, які різняться температурою і хімічним складом. В першій зоні (підготовчій) відбувається початкова деструкція горючої речовини, де й формуються хімічні радикали і молекули відновлювальної природи: C_2^\cdot , CN^\cdot , CO^\cdot , CH^\cdot , H_2 , NH^\cdot . У другій зоні (зоні горіння) відбувається окиснення киснем повітря горючих газів, де переважно існують хімічні радикали окислювальної природи: H_3O^\cdot , CO^\cdot , O^\cdot , HO^\cdot , NO^\cdot , HCO^\cdot . Власне поява у полум'ї цих радикалів підтверджена спектральними характеристиками [11]. В третій зоні, зоні продуктів згорання, знаходяться продукти горіння – нейтральні молекули H_2O^* і CO_2^* у збудженому стані. Привертає увагу наявність в полум'ї спектральної смуги випромінювання при 306,4 нм, що належить HO^\cdot радикалам, відповідальним за розгалуження ланцюгових реакцій горіння.

Введення в полум'я аерозолу водного розчину CuCl_2 супроводжується складними фізико-хімічними процесами. При потраплянні дрібних крапель аерозолу водного розчину CuCl_2 в полум'я спочатку відбувається випаровування води з поглинанням 43,94 кДж тепла і утворенням твердих частинок неорганічної солі. У разі горіння нітрогенвмісного вуглеводню (RN) тверді частинки CuCl_2 хімічно зв'язуються з пароподібними молекулами RN, утворюючи при цьому міцні іонно-молекулярні комплекси $[\text{CuCl}_2(\text{RN})_2]$. При цьому усталена рівновага *рідкий амін* \rightleftharpoons *насичена пара аміну* зміщується в бік зниження концентрації насиченої пари. При досягненні високої температури полум'я процес інгібування горіння вуглеводнів солями купруму переходить у полум'яну фазу. Тоді у полум'ї тверді частинки солі випаровуються, поглинаючи при цьому 213,5 кДж тепла, утворюючи газоподібні молекули, які у випадку купрум(II) хлориду існують у формі плоских димерів Cu_2Cl_4 [12].

Отже, стадія появи молекул Cu_2Cl_4 в полум'ї виявилась визначальною в процесі інгібування горіння вуглеводнів. Саме атоми Cu(II) плоского фрагменту спроможні координувати радикали HO^\cdot , які є відповідальними за розгалуження ланцюгових реакцій горіння вуглеводнів, зв'язуючи їх у радикально-молекулярний комплекс $[\{\text{Cu}(\cdot\text{OH})\text{Cl}_2\}_2]$.

Квантово-хімічні обчислення засвідчили, що дезактивація активних радикалів молекулами

інгібітора відбувається внаслідок перекривання неподіленої електронної пари $2p_z$ -орбіталі атома кисню радикальної частинки HO^\cdot з вільними d^2sp^3 -гібридизованими орбіталями Cu^{2+} молекули Cu_2Cl_4 . При цьому вивільняється енергія у кількості 337 кДж на один утворений координаційний зв'язок $\text{HO}^\cdot \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Остаточна дезактивація активних радикалів відбувається внаслідок приєднання протону H^\cdot до частинки HO^\cdot координованої на металічному центрі. При цьому утворюється молекула води і виділяється енергія 435 кДж. Варто зазначити, що максимальна координаційна ємність молекули Cu_2Cl_4 щодо зв'язування радикалів HO^\cdot становить чотири, тобто один моль Cu_2Cl_4 спроможний дезактивувати 4 моля радикалів HO^\cdot .

Висновки. Завдяки квантово-хімічному моделюванню процесів, які протікають під час формування купрум(II)-координованих епоксіамінних композицій встановлено, що перебіг процесу структурування супроводжується утворенням хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2]\text{Cl}_2$, в якому відбувається перерозподіл електронної густини між атомом Cu(II) неорганічної солі і атомами N аміну. Доведено, що інкорпорування $[\text{Cu}(\text{eda})_2]\text{Cl}_2$ в епоксиполімерну матрицю сприяє зниженню горючості полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій модифікованих CuCl_2 .

Для кращого розуміння причин антипіренового впливу солей купруму(II) на горючість епоксіамінних полімерів було змодельовано термохімічні перетворення, які відбуваються з металкоординованими епоксіамінними композиціями в умовах горіння. Шляхом проведених обчислень було встановлено причину антипіренової дії купруму(II) хлориду, суть якої зводиться до утворення додаткових хімічних зв'язків Cu-N , які є відповідальними за зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій.

Запропоновано механізм інгібування горіння нітрогенвмісних вуглеводнів купрум(II) хлоридом. Процес описується асоціативним механізмом, визначальний елементарний акт якого здійснюється за схемою приєднання активних радикалів полум'я (частинок HO^\cdot) до газоподібних молекул Cu_2Cl_4 з утворенням радикально-молекулярного комплексу $[\{\text{Cu}(\cdot\text{OH})\text{Cl}_2\}_2]$ і подальшою його дезактивацією частинками H^\cdot .

Список літератури

1. Wang X., Xing W., Feng X., Yu B., Lu H., Song L. et al. The effect of metal oxide decorated graphene hybrids on the improved thermal stability and the reduced smoke toxicity in epoxy resins. Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 250. P. 214–221.
2. Xu B., Wu X., Ma W., Qian L., Xin F., Qiu Y. Synthesis and characterization of a novel organic-

- inorganic hybrid char-forming agent and its flame-retardant application in polypropylene composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. Vol. 134. P. 231–242.
3. Panapitiya N.P., Wijenayake S.N., Huang Y., Bushdiecker D., Nguyen D., Ratanawanate C. et al. Stabilization of immiscible polymer blends using structure directing metal organic frameworks (MOFs). *Polymer*. 2014. Vol. 55 (8). P. 2028–2034.
 4. Sang L., Cheng Y., Yang R., Li J., Kong Q., Zhang J. Polyphosphazene-wrapped Fe-MOF for improving flame retardancy and smoke suppression of epoxy resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. Vol. 144 (1). P. 51–59.
 5. Wang H., Qiao H., Guo J., Sun J., Li H., Zhang S. et al. Preparation of cobalt-based metal organic framework and its application as synergistic flame retardant in thermoplastic polyurethane (TPU). *Composites Part B: Engineering*. 2020. Vol. 182. P. 1–11.
 6. Ye L., Qu B. Flammability characteristics and flame retardant mechanism of phosphate-intercalated hydrotalcite in halogen-free flame retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93 (5). P. 918–924.
 7. 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.
 8. Frank L.P. *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Inc., New York. 1990.
 9. HyperChem: Molecular modeling system. Hypercube, Inc., Release 8.0.6, Florida. USA. 1995–2009.
 10. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. New water-based fire extinguishant: Elaboration, bench-scale tests, and flame extinguishment efficiency determination by cupric chloride aqueous solutions. *Fire Safety Journal*. 2019. Vol. 105. No 4. P. 188–195.
 11. Gaydon A.G. *The spectroscopy of flame*. Chapman and Hall, London. 1974.
 12. Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H. Structural and dielectric properties of CuCl_2 and ZnCl_2 doped polyaniline. *Polymer Composites*. 2010. Vol. 31(11). P. 1862–1868.
- the reduced smoke toxicity in epoxy resins. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 250. P. 214–221.
2. Xu B., Wu X., Ma W., Qian L., Xin F., Qiu Y. (2018) Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid char-forming agent and its flame-retardant application in polypropylene composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 134. P. 231–242.
 3. Panapitiya N.P., Wijenayake S.N., Huang Y., Bushdiecker D., Nguyen D., Ratanawanate C. et al. (2014) Stabilization of immiscible polymer blends using structure directing metal organic frameworks (MOFs). *Polymer*. Vol. 55 (8). P. 2028–2034.
 4. Sang L., Cheng Y., Yang R., Li J., Kong Q., Zhang J. (2020) Polyphosphazene-wrapped Fe-MOF for improving flame retardancy and smoke suppression of epoxy resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 144 (1). P. 51–59.
 5. Wang H., Qiao H., Guo J., Sun J., Li H., Zhang S. et al. (2020) Preparation of cobalt-based metal organic framework and its application as synergistic flame retardant in thermoplastic polyurethane (TPU). *Composites Part B: Engineering*. Vol. 182. P. 1–11.
 6. Ye L., Qu B. (2008) Flammability characteristics and flame retardant mechanism of phosphate-intercalated hydrotalcite in halogen-free flame retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 93 (5). P. 918–924.
 7. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. (2021) 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*. Vol. 45(6). P. 1865–1872.
 8. Frank L.P. (1990) *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Inc., New York.
 9. HyperChem: Molecular modeling system. Hypercube, Inc., Release 8.0.6, Florida. USA. 1995–2009.
 10. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. (2019) New water-based fire extinguishant: Elaboration, bench-scale tests, and flame extinguishment efficiency determination by cupric chloride aqueous solutions. *Fire Safety Journal*. Vol. 105. No 4. P. 188–195.
 11. Gaydon A.G. *The spectroscopy of flame*. Chapman and Hall, London. 1974.
 12. Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H. (2010) Structural and dielectric properties of CuCl_2 and ZnCl_2 doped polyaniline. *Polymer Composites*. Vol. 31(11). P. 1862–1868.

Reference

1. Wang X., Xing W., Feng X., Yu B., Lu H., Song L. et al. (2014) The effect of metal oxide decorated graphene hybrids on the improved thermal stability and

© М. Я. Карвацька, П. В. Пастухов,
О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, 2024.

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 01.04.2024.

Прийнято до публікації 12.06.2023.