

DOI <https://doi.org/10.32447/20786662.45.2024.08>

П. В. Пастухов, О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
м. Львів, Україна

ORCID: <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

ВПЛИВ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ГОРЮЧИСТЬ І ДИМОУТВОРЮВАЛЬНУ ЗДАТНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Однією з характерних особливостей горіння і тління полімерних матеріалів, у тому числі й матеріалів на основі епоксидних смол, є висока інтенсивність димоутворення та виділення великої кількості токсичних продуктів. Це негативно впливає не лише на стан довкілля, а й на організм людини. Згідно зі статистичними даними, майже 70% летальних випадків на пожежах спричинені саме отруєнням токсичними продуктами термічного розкладу й горіння горючих матеріалів. Тому дослідження, спрямовані на пошук нових ефективних речовин задля зниження горючості та димоутворювальної здатності полімерних матеріалів, які задовольняли б сучасним вимогам, є вкрай актуальними.

Мета статті – отримання нових металоорганічних комплексів і виявлення закономірностей їх впливу на горючість і димоутворювальну здатність при полум'яному горінні і тлінні епоксиполімерів.

Металоорганічні комплекси й металкоординовані епоксіамінні композиції отримували прямою взаємодією відповідних компонентів. Горючість епоксіамінних композицій оцінювали згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.3), а димоутворювальну здатність – згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.19).

Розроблено технологію отримання металоорганічних комплексів і металкоординованих епоксіамінних композицій. Досліджено вплив синтезованих металоорганічних комплексів на показники групи горючості, інтенсивності димовиділення під час полум'яного горіння і тління епоксіамінних композицій. Установлено, що в аспекті зниження горючості й димоутворювальної здатності епоксіамінні композиції $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ є менш ефективним порівняно з $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$. Виявлено, що введення в епоксіамінну композицію $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ призводить до зниження максимального приросту температури, зменшення втрати маси зразків композицій унаслідок горіння та збільшення часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, дає змогу отримати важкозаймисті полімерні матеріали. Доведено, що $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ проявив себе як ефективна димопрігнічувальна добавка й забезпечив зниження коефіцієнта димоутворення в режимі полум'яного горіння на 38–52%, а в режимі тління на 45–63%. Установлено, що матеріали на основі модифікованих $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ епоксіамінних композицій за ДСТУ 8829:2019 відповідають вимогам групи Д2, тобто є матеріалами з помірно димоутворювальною здатністю.

Отже, доведено перспективність використання металоорганічних комплексів для зниження горючості й димоутворювальної здатності полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій. Це можна пояснити збільшенням виходу карбонізованого залишку, інтенсифікацією процесу згоряння нелетких продуктів розкладу, а також зміною особливостей перебігу процесу термоокисної деструкції в напрямі збільшення концентрації негорючих газоподібних продуктів.

Ключові слова: епоксіамінні композиції, металоорганічні комплекси, антипірени, горючість, димоутворення, полум'яне горіння, тління.

INFLUENCE OF ORGANOMETALLIC COMPLEXES ON THE COMBUSTIBILITY AND SMOKE-FORMING ABILITY OF POLYMERIC MATERIALS BASED ON EPOXY RESINS

One of the characteristic features of combustion and smoldering of polymeric materials, including materials based on epoxy resins, is the high intensity of smoke formation and the release of a large number of toxic products. This has a negative impact not only on the environment but also on the human body. According to statistics, almost 70% of fatalities in fires are caused by poisoning from toxic products of thermal decomposition and combustion of combustible materials. Therefore, research aimed at finding new effective substances to reduce the combustibility and smoke-forming ability of polymeric materials that would meet modern requirements is extremely relevant.

To obtain new organometallic complexes and to reveal the regularities of their influence on the combustibility and smoke-forming ability of epoxy polymers during flame combustion and smoldering.

Organometallic complexes and metal-coordinated epoxy-amine composites were obtained by direct interaction of the corresponding components. The combustibility of the epoxy-amine composites was evaluated according to DSTU 8829:2019 (p. 7.3), and the smoke-forming ability – according to DSTU 8829:2019 (p. 7.19).

A technology for the preparation of organometallic complexes and metal-coordinated epoxy-amine composites has been developed. The influence of the synthesized organometallic complexes on the combustibility group indices, the intensity of smoke emission during flame combustion and smoldering of epoxy-amine composites was investigated. It has been established that in terms of reducing the combustibility and smoke-forming ability of epoxy-amine composites, $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ is less effective than $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$. It was found that the introduction of $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ into the epoxy-amine composite leads to a decrease in the maximum temperature increase, a decrease in the mass loss of the composite samples due to combustion, and an increase in the time to reach the maximum temperature of gaseous combustion products, and makes it possible to obtain difficult-to-combustible polymeric materials. It was proved that $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ proved to be an effective smoke suppressant additive and provided a decrease in the smoke formation coefficient in the flame combustion mode by 38–52%, and in the smoldering mode by 45–63%. It has been established that materials based on modified $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ epoxy-amine composites according to DSTU 8829:2019 meet the requirements of group D2, i.e., are materials with moderate smoke-forming ability.

The prospects of using organometallic complexes to reduce the combustibility and smoke-forming ability of polymeric materials based on epoxy-amine composites have been proved. This can be explained by an increase in the yield of carbonized residue, intensification of the combustion process of non-volatile decomposition products, as well as a change in the features of the thermo-oxidative degradation process in the direction of increasing the concentration of non-combustible gaseous products.

Key words: epoxy-amine composites, organometallic complexes, flame retardants, combustibility, smoke formation, flame combustion, smoldering.

Постановка проблеми. Однією з характерних особливостей горіння і тління полімерних матеріалів, у тому числі й матеріалів на основі епоксидних смол, є висока інтенсивність димоутворення та виділення великої кількості токсичних продуктів. Схильність до горіння, склад продуктів горіння й кількість диму, який виділяється в результаті горіння і тління полімерів, залежать від низки факторів, насамперед від хімічної будови макромолекул. Наприклад, при горінні полімерів аліфатичної будови виділяється незначна кількість диму, хоча такі полімери є легкозаймистими. Полімерні матеріали, які містять у структурі атоми галогенів, навпаки, є важкозаймистими, але їх горіння супроводжується значним димовиділенням. Полімери з ароматичними замісниками

легкозаймисті й мають високу димоутворювальну здатність. Полімери з ароматичними групами в основному ланцюзі є менш горючими й виділяють при горінні менше диму, ніж полімери з ароматичними групами в бічних ланцюгах [1]. Важливу роль у димоутворенні відіграють також умови процесу горіння, а саме: потужність теплового потоку, який діє на поверхню полімерного матеріалу, дифузія кисню в зону горіння, тиск, вологість і хімічний склад середовища, у якому протікає горіння. Відтак горючість, димоутворення та склад продуктів горіння полімерів не завжди можуть бути прогнозованими.

Утім, як свідчать літературні дані [2], полімерні матеріали на основі епоксидних смол у процесі горіння є джерелом міграції в навколишнє

середовище карбон (II) і карбон (IV) оксидів, епіхлоргідрину, хлорбензену, дифенілпропану, дибутилфталату, ароматичних вуглеводнів (бензену, етилбензену, ізопропілбензену, толуену, фенолу, етилфенолу, пропілфенолу, ізопропілфенолу, крезолу, ксилену, мезитилену тощо), гідрогенхлориду, формальдегіду, нітроген оксидів. Виділення таких хімічних речовин навіть у невеликих кількостях негативно впливає не лише на стан довкілля, а й на організм людини. Згідно зі статистичними даними, майже 70% летальних випадків на пожежах спричинені саме отруєнням токсичними продуктами термічного розкладу й горіння горючих матеріалів. Тому дослідження, спрямовані на пошук нових ефективних речовин задля зниження горючості та димоутворювальної здатності полімерних матеріалів, які задовольняли б сучасним вимогам, є вкрай актуальними.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Найчастіше для зниження горючості й димоутворення полімерних матеріалів, у тому числі й матеріалів на основі епоксидних смол, застосовують різноманітні хімічні добавки. Усе частіше із цією метою використовують реакційноздатні сполуки [3; 4]. Вони мають низку переваг над інертними добавками, тоді як обсяги застосування інертних антипіренів постійно знижуються. Завдяки наявності в структурі функційних груп реакційноздатні добавки, як правило, вступають у реакції з полімером на стадії синтезу, водночас добавки адитивного типу можуть лише механічно суміщатися з полімером.

Однією з численних груп речовин, які застосовують не лише для зниження димоутворювальної здатності полімерних матеріалів на основі епоксидних смол, а й горючості в цілому, є металовмісні сполуки [5–7]. До таких речовин, зокрема, належать мінеральні наповнювачі: порошки металів, оксиди та фториди металів, які стійкі до температури 1000°C, і гідроксиди, карбонати, гідрокарбонати металів, які розкладаються з поглинанням тепла за температур нижчих за 400–500°C. Як правило, такі речовини є інертними до полімерної матриці. Їх ефективність невисока, оскільки ці речовини практично не спроможні впливати на якісний і кількісний склад продуктів термічного розкладу полімерного матеріалу й утворення твердого карбонізованого залишку в умовах горіння.

Такі добавки можуть призвести лише до незначного зниження горючості епоксиполімерного матеріалу, в основному за рахунок додаткових витрат тепла, необхідних на нагрівання добавки в процесі термічного розкладу. Хімічні речовини цього класу не спроможні дезактивувати вільно радикальні процеси, які протікають у полум'ї.

Відтак помітна ефективність при застосуванні мінеральних наповнювачів можлива лише за умови їх високого вмісту в полімері. Однак це негативно відображається на фізико-механічних та експлуатаційних властивостях матеріалів.

Значно ефективнішими є хімічні речовини, які спроможні розкладатися при невисоких температурах. При їх розкладанні й випаровуванні не лише витрачається тепло, що супроводжується зниженням температури поверхні матеріалу, а й виділяються в зону горіння негорючі газоподібні продукти. Вони знижують концентрацію горючих речовин до значень, нижчих за нижню концентраційну межу поширення полум'я, що призводить до припинення полум'яного горіння та зменшення надходження теплового потоку до поверхні матеріалу.

Унаслідок розкладання неорганічних сполук металів утворюються оксиди металів у вигляді нелеткого залишку. Залежно від властивостей оксиду металу, його температури кипіння, пористості й міцності на поверхні епоксиполімеру може утворюватися вогнезахисна плівка. Щільний вогнезахисний шар діє як фізичний бар'єр, запобігаючи дії теплових потоків полум'я на поверхню матеріалу, перешкоджаючи потраплянню в зону горіння легких продуктів розкладу полімеру.

Одними з найновіших і надзвичайно ефективних добавок для зниження димоутворення при горінні епоксиполімерів є комплексні сполуки металів. Особливо привабливими з точки зору зниження горючості й димоутворення можуть виявитися сполуки купруму(II), адже їх атоми металу проявляють неабияку електроноакцепторну спроможність стосовно деяких донорних гетероатомів горючих органічних речовин. Як свідчать результати експериментальних досліджень, наведених у роботах [8–11], використання в епоксіамінних композиціях неорганічних солей купруму(II) призводить до значного покращення деяких показників пожежної безпеки матеріалів: підвищення температури займання й самозаймання, зниження швидкості поширення полум'я та максимальної температури газоподібних продуктів згоряння, тощо.

Мета статті (постановка завдання) – отримання нових металоорганічних комплексів і виявлення закономірностей їх впливу на горючість і димоутворювальну здатність при полум'яному горінні і тлінні епоксиполімерів.

Експериментальна частина. Як зв'язувальне в роботі використовували епоксидіанову смолу ЕД-20. Металоорганічні комплекси отримували прямою взаємодією неорганічних солей перехідних металів, зокрема купрум(II) флуориду

та купрум(II) хлориду з аміним затвердником епоксидних смол – поліетиленполіаміном (*pepa*), складниками якого є етиленові аміни – етилендіамін (*eda*), діетилентриамін (*deta*), триетилентетраамін (*teta*). Спочатку солі просушували для видалення кристалізаційної води й поміщали в ексікатор. У змішувач уносили відповідні наважки солі й затвердника та перемішували їх. Суміш витримували впродовж декількох днів за кімнатної температури до моменту появи кристалічної фази. Отримані комплекси $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ і $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ інкорпоровали в епоксидіановий олігомер, постійно перемішуючи. Важливо зазначити, що синтезовані металоорганічні комплекси виконують роль як антипіренів, так і затвердників. Окрім того, готували так звану вихідну немодифіковану епоксіамінну композицію шляхом перемішування епоксидіанового олігомеру із затвердником. Приготовані композиції заливали у форми з алюмінієвої фольги й витримували за кімнатної температури. Повне затверднення композицій відбувалося впродовж 24 год. У таблиці 1 подано позначення, якісний і кількісний склад отриманих композицій.

Для оцінювання горючості епоксіамінних композицій визначали максимальний приріст температури (t_{max}), час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння (τ) і втрату маси зразка (Δm) за ДСТУ 8829:2019 (п. 7.3). Вплив синтезованих металоорганічних комплексів, антипіренів-затвердників на інтенсивність димоутворення епоксіамінних композицій оцінювали за значенням коефіцієнта димоутворення в режимі полум'яного горіння і тління. Коефіцієнт димоутворення визначали згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.19). У режимі полум'яного горіння випробування проводили при густині теплового потоку $35 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$, а в режимі тління – $25 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$.

Результати та їх обговорення. За результатами визначення показників групи горючості епоксіамінних композицій (таблиці 2) установлено, що зразки на основі немодифікованої композиції згідно з ДСТУ 8829:2019 належать до горючих матеріалів середньої займистості,

оскільки максимальний приріст температури перевищує $60 \text{ }^\circ\text{C}$, утрата маси становить понад 60%, а час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння зразків досліджуваних композицій знаходиться в межах від 30 с до 240 с. Варто зазначити, що під дією полум'я газового пальника такі зразки легко займалися й надзвичайно інтенсивно горіли з виділенням великої кількості чорного диму та сажі.

Уведення в епоксіамінну композицію $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ призводить до зміни показників групи горючості. Наприклад, порівняно з немодифікованою епоксіамінною композицією максимальна температура газоподібних продуктів горіння композиції з умістом 22 мас. ч. $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ зменшується на $63 \text{ }^\circ\text{C}$, утрата маси – на 12,4%, а час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння збільшується на 92 с. За показниками групи горючості така композиція належить до горючих важкозаймистих матеріалів. Стрімке зниження втрати маси внаслідок горіння зафіксовано для композицій з умістом 42 та 52 мас. ч. $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$. Це дає змогу зраховувати такі зразки до важкогорючих матеріалів, однак за значенням максимального приросту температури не виконується вимога, яка висувається до цієї групи.

Ефективність впливу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ порівняно з $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ на показники групи горючості епоксіамінних композицій значно нижча. Зокрема, при вмісті $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ 26 мас. ч. та 52 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язувального максимальна температура газоподібних продуктів горіння модифікованих композицій порівняно з немодифікованою композицією знижується на $9 \text{ }^\circ\text{C}$ і $37 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно, час досягнення максимальної температури збільшується на 17 с і 22 с, а втрата маси зразків унаслідок горіння зменшується на 7,3% і 11%. Згідно з ДСТУ 8829:2019, за показниками горючості модифіковані купрум(II) хлоридом епоксіамінні композиції належать до горючих матеріалів середньої займистості.

Згідно з результатами проведених експериментальних досліджень (таблиця 3), коефіцієнт

Таблиця 1

Стехіометрія отриманих епоксіамінних композицій

Композиції	Масове співвідношення			
	ЕД-20	<i>pepa</i>	$[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$	$[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$
ЕД/ <i>pepa</i>	100	12	-	-
ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ (22)	100	-	22	-
ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ (42)	100	-	42	-
ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]\text{F}$ (52)	100	-	52	-
ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (26)	100	-	-	26
ЕД/ $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (52)	100	-	-	52

Результати експериментального визначення показників групи горючості епоксіамінних композицій

Показник властивостей композицій	Уміст антипірена-затвердника, мас. ч.					
	–	[Cu(eda) ₂ (H ₂ O)(F)]F			[Cu(eda) ₂ (H ₂ O)(Cl)]Cl	
	0	22	42	52	26	52
Початкова температура випробування, t_0 , °C	200	200	200	200	200	200
Максимальна температура газо-подібних продуктів горіння, t_{max} , °C	867	804	799	792	858	830
Максимальний приріст температури, Δt_{max} , °C	667	604	599	592	658	630
Час досягнення максимальної температури, τ , с	150	242	220	162	167	172
Утрата маси, Δm , %	89,0	76,6	21,9	20,7	81,7	78,0

димоутворення немодифікованої епоксіамінної композиції ЕД/репа в режимі полум'яного горіння дорівнює 644 м²/кг. Уведення в епоксіамінну композицію металоорганічних комплексів призводить до зниження коефіцієнта димоутворення. Лише при вмісті в композиції 52 мас. ч. [Cu(eda)₂(H₂O)(Cl)]Cl на 100 мас. ч. зв'язувального спостерігалось підвищення цього показника до 706 м²/кг. Серед досліджених композицій найнижчу інтенсивність димоутворення під час горіння має композиція з умістом [Cu(eda)₂(H₂O)(F)]F 52 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язувального. Коефіцієнт димоутворення для такої композиції становить 309 м²/кг.

При вивченні впливу металоорганічних комплексів на інтенсивність димовиділення епоксіамінних композицій під час тління виявлено аналогічну тенденцію, як і в режимі полум'яного горіння. Зокрема, при тлінні немодифікованої епоксіамінної композиції коефіцієнт димоутворення становить 902 м²/кг. При введенні в епоксіамінну композицію 52 мас. ч. [Cu(eda)₂(H₂O)(Cl)]Cl на 100 мас. ч. зв'язувального спостерігали підвищення інтенсивності димовиділення, про що свідчить значення коефіцієнта димоутворення 1244 м²/кг. В інших випадках при введенні металоорганічних комплексів коефіцієнт димоутворення знижувався, причому найнижче значення коефіцієнта димоутворення (330 м²/кг) зафіксоване для композиції ЕД/[Cu(eda)₂(H₂O)(F)]F (52).

Важливо відзначити, що для немодифікованої епоксіамінної композиції та композицій модифікованих [Cu(eda)₂(H₂O)(Cl)]Cl коефіцієнт димоутворення в режимі полум'яного горіння і тління є більшим за 500 м²/кг. Отже, згідно з ДСТУ 8829:2019, матеріали на основі цих композицій є матеріалами з високою димоутворювальною здатністю й належать до групи Д3 (таблиця 3). Натомість застосування [Cu(eda)₂(H₂O)(F)]F призводить до зниження коефіцієнта димоутворення в обох режимах до значення, що не перевищує 500 м²/кг. Отже, матеріали на основі епоксіамінних композицій, модифікованих [Cu(eda)₂(H₂O)(F)]F, за ДСТУ 8829:2019, відповідають вимогам групи Д2, тобто є матеріалами з помірно димоутворювальною здатністю.

Передбачено, що зниження димоутворювальної здатності модифікованих епоксіамінних композицій порівняно з немодифікованою композицією як у режимі полум'яного горіння, так і в режимі тління насамперед пов'язано зі збільшенням виходу карбонізованого залишку внаслідок термоокисної деструкції (таблиця 4).

Причиною зниження димоутворювальної здатності епоксіамінних композицій, модифікованих [Cu(eda)₂(H₂O)(F)]F, також є зменшення концентрації бензену в продуктах термоокисної деструкції. Як відомо [12], концентрація бензену може знижуватися завдяки його адсорбції на чистій неокисненій поверхні міді, що зазвичай супроводжується

Таблиця 3

Результати експериментального визначення димоутворювальної здатності епоксіамінних композицій

Показник властивостей композицій	Уміст антипірена-затвердника, мас. ч.					
	–	[Cu(eda) ₂ (H ₂ O)(F)]F			[Cu(eda) ₂ (H ₂ O)(Cl)]Cl	
	0	22	42	52	26	52
Коефіцієнт димоутворення, D_m , м ² /кг:						
– у режимі полум'яного горіння;	644	400	339	309	585	706
– у режимі тління	902	499	491	330	605	1244
Група за димоутворювальною здатністю:						
– у режимі полум'яного горіння;	Д3	Д2	Д2	Д2	Д3	Д3
– у режимі тління	Д3	Д2	Д2	Д2	Д3	Д3

Вплив металоорганічних комплексів на вихід карбонізованого залишку внаслідок термоокисної деструкції матеріалів на основі епоксіамінних композицій

Показник властивостей композицій	Уміст антипірена-затвердника, мас. ч.					
	–	[Cu(eda) ₂ (H ₂ O)(F)F			[Cu(eda) ₂ (H ₂ O)(Cl)Cl	
	0	22	42	52	26	52
Уміст карбонізованого залишку, %	0,80	6,07	7,34	7,92	13,50	12,96

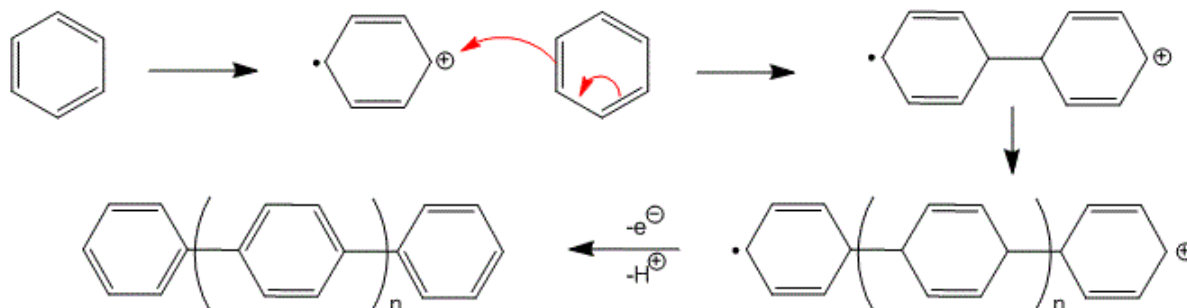
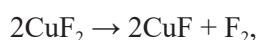


Рис. 1

втрата його ароматичності. Вірогідність цього механізму можна довести тим, що при термічному розкладанні [Cu(eda)₂(H₂O)(F)F, очевидно, утворюватиметься купрум(II) флуорид, який за температури понад 950 °С втрачає фтор. Надалі внаслідок розкладання виділеного купрум(I) флуориду утворюється мідь:



Окрім того, у кислому середовищі сполуки купруму у вигляді іонів Cu²⁺ можуть каталітично впливати на реакцію дегідрополіконденсації бензену, що супроводжується утворенням поліпарафенілену (рис. 1).

Саме перебіг таких реакцій, імовірно, призводить до збільшення утворення карбонізованого залишку та зменшення бензену в продуктах горіння і тління. Урешті, розглянуті металоорганічні комплекси паралельно зі збільшенням виходу карбонізованого залишку сприяють інтенсивному вигоранню нелетких продуктів деструкції, утворенню великої кількості негорючих газоподібних продуктів термоокисної деструкції, що в підсумку проявляється в зниженні димоутворювальної здатності металкоординованих епоксіамінних композицій.

Висновки. Доведено перспективність використання металоорганічних комплексів для зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій. Використані в роботі комплекси на основі солей перехідних металів і поліетиленполіаміну проявили себе як ефективні димопригнічувальні добавки й забезпечили зниження коефіцієнта димоутворення

в режимі полум'яного горіння та в режимі тління, що можна пояснити збільшенням виходу карбонізованого залишку, інтенсифікацією процесу згорання нелетких продуктів розкладу, а також зміною особливостей перебігу процесу термоокисної деструкції в напрямі збільшення концентрації негорючих газоподібних продуктів.

Список літератури

1. Dasari A., Yu Zh. -Zh., Cai G.-P., Mai Y.-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2013. Vol. 38 (9). P. 1357–1387.
2. Лавренюк О. І. Компонентний склад та токсичність продуктів термоокисної деструкції епоксіполімерів. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2013. № 7. С. 189–193.
3. Zhi M., Yang X., Fan R., Yue Sh., Zheng L., Liu Q., He Yu. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives. *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Vol. 201. P. 109976.
4. Kandola B. K., Magnoni F., Ebdon J. R. Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2022. Vol. 8. Issue 1. P. 17–49.
5. Chai G., Zhu G., Gao S., Zhou J., Gao Y., Wang Y. On improving flame retardant and smoke suppression efficiency of epoxy resin doped with aluminum trihydroxide. *Advanced Composites Letters*. 2019. Vol. 28. P. 1–12.
6. Longzhen Q., Jianping L., Rongcai X., Baojun Q. Structural Characteristics and Flame-Retardant properties of nanosized magnesium Hydroxide. *Journal of Semiconductors*. 2016. Vol. 24. P. 81–83.

7. Chen M.-J., Lin Y.-C., Wang X.-N., Zhong L., Li Q.-L., Liu Z.-G. Influence of Cuprous Oxide on Enhancing the Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resins Containing Microencapsulated Ammonium Polyphosphate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54 (51). P. 12705–12713.

8. 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.

9. 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.

10. Пархоменко В.-П. О., Лавренюк О. І., Михалічко Б. М. Роль антипірена-затвердника у формуванні самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Науковий вісник. Серія «Цивільний захист та пожежна безпека»*. 2017. № 1 (3). С. 84–89.

11. 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.

12. Попов Ю. В., Григоренко А. Н., Пономарев В. А. Вплив металовмісних добавок на механізми зниження димоутворення епоксиполімерних композицій *Проблеми пожежної безпеки*. 2012. Вип. 31. С. 155–159.

References

1. Dasari, A., Yu, Zh. -Zh., Ca, i G.-P., & Mai Y.-W. (2013). Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. Vol. 38(9). P. 1357–1387. [in English].

2. Lavrenyuk, O.I. (2013). Component composition and toxicity of products of thermo-oxidative destruction of epoxy polymers [Component composition and toxicity of products of thermo-oxidative destruction of epoxy polymers]. *Bulletin of Lviv State University of Life Safety*. No 7. P. 189–193. [in Ukrainian].

3. Zhi, M., Yang, X., Fan, R., Yue, Sh., Zheng, L., Liu, Q., & He, Yu. (2022). A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 201. P. 109976. [in English].

4. Kandola, B. K., Magnoni, F., & Ebdon, J. R. (2022). Flame retardants for epoxy resins: Applica-

tion-related challenges and solutions. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. Vol. 8. Issue1. P. 17–49. [in English].

5. Chai, G., Zhu, G., Gao, S., Zhou, J., Gao, Y., & Wang, Y. (2019). On improving flame retardant and smoke suppression efficiency of epoxy resin doped with aluminum tri-hydroxide. *Advanced Composites Letters*. Vol. 28. P. 1–12. [in English].

6. Longzhen, Q., Jianping, L., Rongcai, X., & Baojun, Q. (2016). Structural Characteristics and Flame-Retardant properties of nanosized magnesium Hydroxide. *Journal of Semiconductors*. Vol. 24. P. 81–83. [in English].

7. Chen, M.-J., Lin, Y.-C., Wang, X.-N., Zhong, L., Li, Q.-L., & Liu, Z.-G. (2015). Influence of Cuprous Oxide on Enhancing the Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resins Containing Microencapsulated Ammonium Polyphosphate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 54 (51). P. 12705–12713. [in English].

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

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

10. Parkhomenko, V.-P. O., Lavrenyuk, O. I., & Mykhalichko, B. M. (2017). The role of flame retardant-hardener in the formation of self-extinguishing epoxyamine compositions [The role of flame retardant-hardener in the formation of self-extinguishing epoxy-amine compositions]. *Scientific Bulletin: Civil protection and fire safety*. № 1 (3). P. 84–89. [in Ukrainian].

11. Parkhomenko, V.-P. O., Lavrenyuk, O. I., & Mykhalichko, B. M. (2017). Vyznachennia hrupy horiuchosti epoksiaminnykh kompozytsii, modyfikovanykh soliamy kuprumu(II). [Determination of the combustibility group of epoxy-amine compositions modified with copper(II) salts]. *Fire Safety Problems*. Issue 41. P. 124–128. [in Ukrainian].

12. Popov, Yu. V., Grygorenko, A. N., & Ponomarev, V. A. (2012). Vplyv metalovmisnykh dobavok na mekhanizmy znyzhennia dymoutvorennia epoksy-polimernykh kompozytsii [Influence of metal-containing additives on the mechanisms of smoke reduction of epoxy-polymeric compositions]. *Fire Safety Problems*. Issue 31. P. 155–159. [in Ukrainian].

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

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 07.10.2024.

Прийнято до публікації 18.12.2024.