

## Рентгенофазовий та ІЧ-спекроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксидних композицій за участю антипірену $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

purposeful modification of the above-mentioned ratios within broad ranges by changing the half-cycle time, the size of the granules of the adsorbent and its amount is revealed. The results of the study can be used in the development of energy-saving ventilation systems for residential and storage premises.

**Keywords:** composite sorbent; low-potential heat; sorption heat regenerator; moisture recovery coefficient; heat recovery coefficient.

### REFERENCES

1. Gordeeva L.G., *Kompozitnye materialy «sol' v poristoi matritse»: dizain adsorbentov s zadanyimi svoistvami* [The composites «salt in porous matrix»: design of adsorbents with desired properties]: thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Boreskov Novosibirsk Institute of Catalysis, 2013. (in Russian).

2. Dotsenko S.A. Energosberegayschie tekhnologii sistem ventilyatsiy i konditsionirovaniya vozdukhа [Energy saving technology of ventilation and air-conditioning]. *Stroiyprofil*, 2003, vol. 4, pp. 54-56. (in Russian).

3. Sukhyy K.M., Belyanovskaya E.A., Kozlov Y.N., Kolomyets E.V., Sukhyy M.P. Structure and adsorption properties of the composites «silica gel–sodium sulphate», obtained by sol-gel method. *Applied Thermal Engineering*, 2014, vol. 64, pp. 408-412.

4. Aristov I.I., Mezentshev I.V., Myhin V.A. Novyi podkhod k regeneratsii teploty i vlagi v sisteme ventilyatsii pomescheniya. II. Prototip real'nogo ustroystva [A new approach to regenerating heat and moisture in the ventilation system of the room. II. The prototype of a real device]. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 2006, vol. 79, no. 3, pp. 1-7. (in Russian).

УДК 620.197.6:678.043:614.841

*О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко*

## РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ СТРУКТУРУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗА УЧАСТЮ АНТИПІРЕНУ $[\text{Cu}(\text{ДІЕТИЛЕНТРИАМІН})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

В роботі надані результати синтезу антипірену-затвердника епоксидних композицій у вигляді кристалічного комплексу складу  $[\text{Cu}(\text{діетилентриамін})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та вивчення процесу структурування модифікованих епоксидних смол методами рентгенофазового та ІЧ-спекроскопічного аналізу. Результати рентгенівського фазового аналізу полікристалічного зразка цієї координаційної сполуки показали, що антипірен-затвердник кристалізується в триклінній сингонії з такими параметрами елементарної комірки:  $a=7,3043(2)$ ,  $b=8,5456(3)$ ,  $c=8,7152(3)$  Å  $\alpha=83,789(3)$ ,  $\beta=89,433(5)$ ,  $\gamma=85,064(5)^\circ$ , просторова група симетрії  $P\bar{1}$ . Методом ІЧ-спекроскопічного аналізу було встановлено, що процес структурування модифікованої епоксидної композиції супроводжується зв'язуванням негорючої неорганічної солі купрум(II) сульфату з горючим нітрогеновмісним затвердником в хелатний комплекс за рахунок утворення міцних координаційних зв'язків  $\text{Cu}-\text{N}$ . Показано, що опірність модифікованих полімерних композицій до займання визначається ефективністю зв'язування солі купруму(II) з аміном і участю отриманого хелатного комплексу у формуванні каркаса полімерної композиції. Все це було покладено в основу розробки технології одержання епоксидних композицій із застосуванням антипірену-затвердника. Отримані результати обґрунтовують перспективу використання солей перехідних металів як ефективних антипіренів епоксидних композицій.

Ключові слова: купрум(II) хелатні комплекси, антипірен-затвердник, епоксидні композиції, рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спекроскопія.

### Вступ

Щороку в світі асортимент епоксидних матеріалів стрімко розширюється. А вже на сьогодні відомо безліч способів керованого модифікування композицій на основі епоксидних смол, що дає змогу одержувати матеріали із необхідним комплексом властивостей. Одним із

основних недоліків, що обмежують використання епоксидних полімерів на практиці, є їх природна горючість і висока токсичність продуктів згоряння.

Аналіз способів зниження горючості епоксидних полімерних матеріалів показав, що найперспективнішими на даний час є модифікування

полімерів хімічним способом, тобто застосування хімічно активних антипіренів. Особливої уваги заслуговують металовмісні антипірени. Для одержання важкогорючих композиційних матеріалів на основі епоксидних смол застосовують неорганічні сполуки металів, зокрема оксиди, гідроксиди або солі, а також комплексні сполуки металів змінної валентності з різними лігандами [1,2].

В попередніх дослідженнях [3] передбачено та доведено на практиці перспективність використання купрум(II) сульфату як хімічно активного антипірена епоксиамінних композицій. Результати здійсненого комплексного оцінювання пожежонебезпечності розроблених композиційних матеріалів показали, що інкорпорування в полімер навіть незначної кількості  $\text{CuSO}_4$  дає змогу суттєво знизити горючість епоксиамінних композиційних матеріалів. Зокрема, для модифікованих композицій значення температури займання та температури самозаймання є вищими, а швидкість поширення полум'я й максимальна температура газоподібних продуктів згоряння – нижчими стосовно композицій без додавання солі d-металу. Було зроблено припущення, що вирішальним чинником антипіренової дії купрум(II) сульфату на горіння епоксиамінних композицій є хімічна взаємодія (комплексоутворення) між сіллю купруму і аміном-затвердником.

#### Мета роботи

Оскільки при розробці згаданих епоксиамінних композицій велике практичне значення має вплив процесів комплексоутворення, що відбуваються в системі Зв'язуюче (епоксидна смола ЕД-20) – Затвердник (діетилентриамін) – Модифікатор (сіль  $\text{CuSO}_4$ ) на структуру полімеру і, як наслідок цього, зміну його властивостей, то була поставлена мета ідентифікувати хелатний комплекс купрум(II) сульфату з аміним затвердником (діетилентриаміном) в епоксиамінних композиціях за допомогою рентгенофазового та ІЧ-спектроскопічного аналізу.

Експериментальна частина. Композицію готували так: мідний купорос (ч.д.а.) – купрум(II) сульфат пентагідрат попередньо сушили в термічній шафі при температурі 250–260°C до повної втрати кристалізаційної води; процес дегідратації супроводжується перетворенням голубих кристалів мідного купоросу у дрібнодисперсний білий порошок. У змішувач вносили 100 г епоксидної смоли (ЕД-20) та 12 г діетилентриаміну (затвердник) і ретельно перемішували впродовж 5–10 хв. Потім додавали 16–20 г безводного купрум(II) сульфату та продовжували перемішувати до утворення однорідної композиції, яка з плином часу набувала естетично привабливого вигляду (після введення безвод-

ного купрум(II) сульфату забарвлення композиції змінювалось з білого на інтенсивно синє). Готову композицію заливали у форми та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год до повного затверднення.

Формування модифікованої епоксиамінної композиції супроводжується зв'язуванням в хелатний комплекс негорючої неорганічної солі (антипірену) з горючим нітрогеновмісним затвердником за рахунок утворення міцних координаційних зв'язків  $\text{Cu-N}$  [4].

Зважаючи на це, полімерну композицію можна одержати і в інший спосіб: спочатку прямою взаємодією еквімолярних кількостей мідного купоросу і deta при кімнатній температурі готують комплексну сполуку складу  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [4], яку потім вводять в епоксидну смола для затверднення. Мідний купорос (25 г, 0,1 моля) і deta (10 г, 0,1 моля) перетирають в ступці, після чого одержану темно-синю однорідну суспензію (суміш дрібнокристалічного та рідкого комплексу) додають до епоксидної смоли, ретельно перемішують і поміщають в сушильну шафу при температурі 100°C. Модифікована епоксиамінна композиція повільно затвердіває, втрачаючи при цьому кристалізаційну воду. При цьому помітного спінювання смоли не спостерігалось, мабуть тому, що масова частка води є мізерною (2–5%) стосовно сумарної маси композиції.

З метою ідентифікації комплексної сполуки  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нами була досліджена дифрактограма (рис. 1) полікристалічного зразка цього комплексу. Зйомку проводили на автоматичному дифрактометрі HZG-4A (Cu  $K_\alpha$ -випромінювання) по точках в інтервалі кутів  $8 \leq 2\theta \leq 50^\circ$  з кроком  $0,02^\circ$  і експозицією 20 с в точці. Профільні параметри уточнювали методом Рітвельда, використовуючи пакет комп'ютерних програм FullProf Suite [5]. Індексують дифрактограми здійснювали автоматично за допомогою методу, описаного в [6] за програмою DICVOL91 [7].

Для підтвердження участі комплексної сполуки  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  у формуванні полімерного каркаса, записували ІЧ-спектри (рис. 2) для deta, комплексної сполуки і модифікованої епоксиамінної композиції на спектрометрі PerkinElmer Spectrum Two, використовуючи таблетки чи кювету (для deta) з KBr.

Для виявлення впливу ефекту хелатування на горючі властивості речовин, нами були поміряні температури займання діетилентриаміну, комплексної сполуки, епоксиамінного полімеру та модифікованої полімерної композиції (таблиця) на ТЗ приладі, використовуючи методику ГОСТ 12.1.044-89.

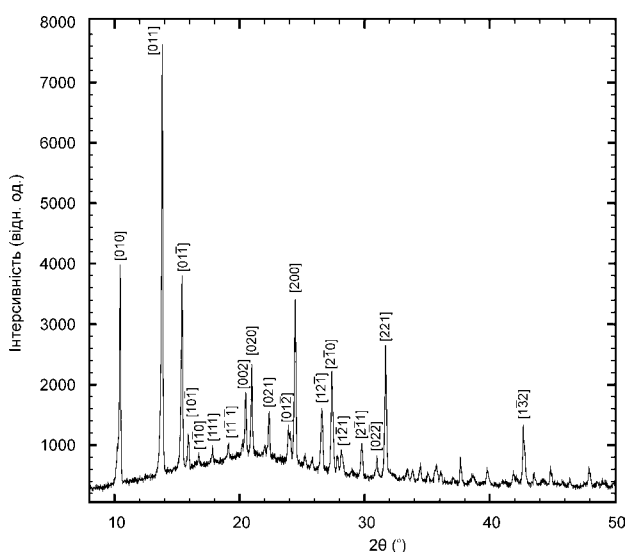
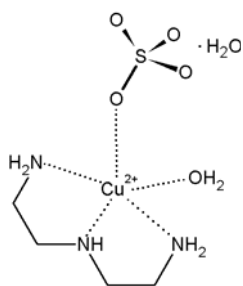


Рис. 1. Дифрактограма полікристалічного зразка  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Результати та їх обговорення

Аналіз дифракційної картини, отриманої від полікристалічного зразка комплексу  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показав, що всі відбиття від атомних площин кристалічної ґратки індексуються (на рис. 1 рефлексам приписано індекси Міллера) в таких параметрах елементарної комірки:  $a=7,3043(2)$ ,  $b=8,5456(3)$ ,  $c=8,7152(3)$  Å,  $\alpha=83,789(3)$ ,  $\beta=89,433(5)$ ,  $\gamma=85,064(5)^\circ$ , просторова група симетрії  $P\bar{1}$ . Отже, отриманий полікристалічний зразок виявився хелатним комплексом  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , кристалічна структура якого була вивчена нами раніше [4]. Структурна формула цього комплексу показана на схемі (1).



Взаємодія діетилентриаміну (затвердник епоксидної смоли) з негорючою сіллю (купрум(II) сульфат) багато в чому визначає властивості

### Температури займання діетилентриаміну, хелатного комплексу, епоксиамінного полімеру і модифікованої епоксиамінної композиції

Зразок	deta	$[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ED-20+deta	ED-20+deta+CuSO <sub>4</sub>
$t_{\text{займ.}}^\circ\text{C}$	97	–	320	356

вості комплексу як антипірену. Цей факт, що іони  $\text{Cu}^{2+}$  зв'язуються з deta в хелатний комплекс добре видно на ІЧ-спектрах, записаних для deta,  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і модифікованої епоксиамінної композиції (рис. 2). Оскільки донорами електронної пари, у разі координування іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , виступають атоми Нітрогену аміногруп, то нас, насамперед, цікавитимуть лише смуги поглинання інфрачервоного випромінювання, викликані валентними та деформаційними коливаннями груп  $\text{NH}_2$  і  $\text{NH}$ . Зазначимо, що для deta (рис. 2, а) височастотні смуги поглинання  $3372$  і  $3254 \text{ cm}^{-1}$  відносяться до валентних коливань груп  $\text{NH}_2$ , тоді як смуга, що спостерігається при  $3210 \text{ cm}^{-1}$  описує валентні коливання для групи  $\text{NH}$ . Спостережувані при

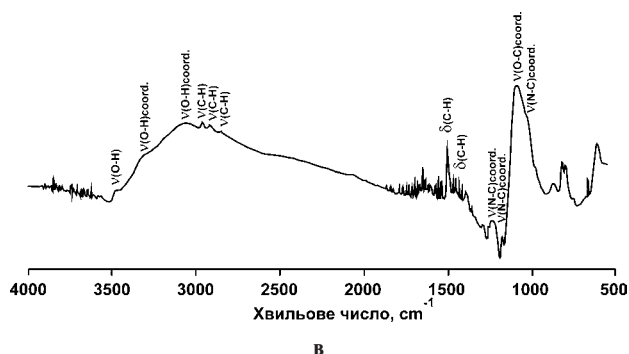
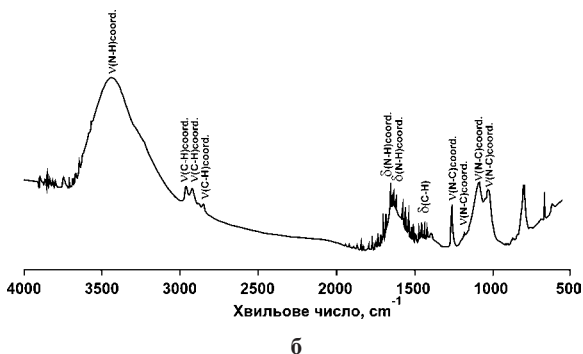
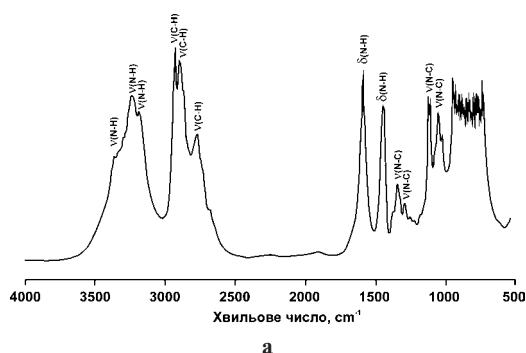
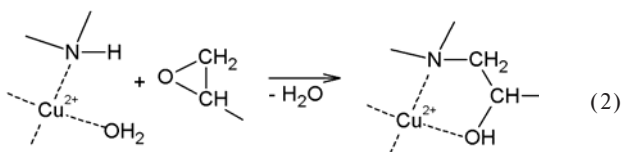
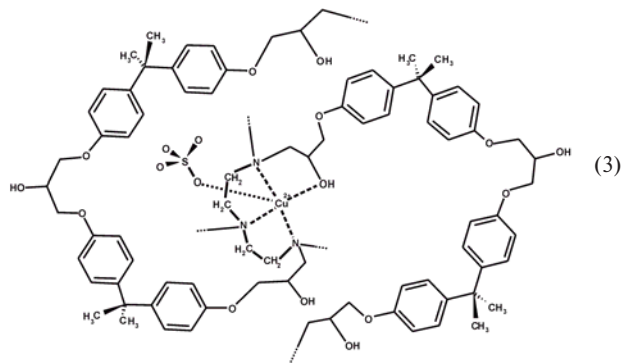


Рис. 2. ІЧ-спектри діетилентриаміну (а), хелатного комплексу (б) і модифікованої епоксиамінної композиції (в)

1600  $\text{cm}^{-1}$  смуги поглинання відносять до деформаційних коливань зв'язків N—H. Після координування deta іоном  $\text{Cu}^{2+}$  за рахунок виникнення зав'язків  $\text{Cu}(\text{II})\text{—N}$  та утворення хелатного комплексу  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  три смуги поглинання, що описували валентні коливання  $\text{NH}_2$  і  $\text{NH}$  груп, зливаються в одну широку смугу, яка зміщується у височастотну область ( $3455 \text{ cm}^{-1}$ ); спостережуване значення хвильового числа при  $1652 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає деформаційним коливанням зав'язків N—H, теж змінюється (рис. 2,б). ІЧ-спектри, зображені на рис. 2,в становлять епоксиамінний полімер, модифікований сіллю купруму(II). У випадку полімеризації координованого на модифікаторі ( $\text{CuSO}_4$ ) затвердника (діетилентриамін) зі зв'язуючим (епоксидна смола ЕД-20) N—H зв'язки в аміногрупах практично зникають, а замість них утворюються зв'язки N—C та виникають нові зв'язки O—H. Тут варто наголосити, що координаційне місце, яке в дослідженому комплексі є зайняте молекулою води (схема (1)), після полімеризації може посісти група OH, так як це показано на схемі (2).



В результаті цього розширені смуги поглинання, які раніше належали валентним коливанням координованих груп  $\text{NH}_2$  і  $\text{NH}$  ( $3455 \text{ cm}^{-1}$ ) тепер з'являються при  $3331 \text{ cm}^{-1}$ , але відносяться вже до валентних коливань групи OH, яка, до того ж, сильно послаблюється внаслідок  $\text{Cu}(\text{II})\text{—OH}$  координування. Найбільш ймовірний фрагмент епоксиамінної композиції, структурованої антипіреном-затвердником, показано на схемі (3).



### Висновок

Отже, методом рентгенофазового аналізу було підтверджено, що взаємодія діетилентриаміну з купрум(II) сульфатом зумовлює появу

антипірену-затвердника у формі хелатного комплексу складу  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Дослідження ж процесів структурування, які відбуваються в системі епоксидна смола (зв'язуюче) — діетилентриамін (затвердник) — купрум(II) сульфат (антипірен) засвідчило, що антипіренова дія купрум(II) сульфату проявляється через хімічне зв'язування неорганічної солі з аміним затвердником. Ба більше, поміряні температури займання для діетилентриаміну, комплексної сполуки, епоксиамінного полімеру та модифікованої полімерної композиції чітко показують, що опірність модифікованих полімерних композицій до займання багато в чому визначається міцністю зв'язування солі купруму(II) з аміним затвердником, що зумовлено виникненням в межах каркаса полімерної композиції координаційного фрагменту хелатного комплексу  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Результати ІЧ-спектроскопічного аналізів, виконаних для діетилентриаміну, комплексної сполуки і модифікованої полімерної композиції якнайкраще демонструють процес структурування модифікованих епоксиамінних композицій. Все це зайвий раз засвідчує, що кристалічний хелатний комплекс  $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  може бути з успіхом використаний як антипірен-затвердник для пригнічення горючості епоксиамінних полімерних композицій.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Попов Ю.В., Григоренко А.Н., Пономарев В.А. Влияние металлосодержащих добавок на механизмы снижения дымообразования эпоксиполимерных композиций // Проблемы пожарной безопасности. — 2012. — Вып.31. — С.155-159.
2. Яковлева Р.А., Григоренко О.М., Довбиш А.В. Пожарная опасность эпоксидных материалов, которые содержат оксиды переходных металлов // Проблемы пожарной безопасности. — 2006. — Вып.20. — С.266-271.
3. Пат. 109187 UA, МПК С 08 L 63/00, С 08 К 3/10, С 09 К 21/00. Епоксидна композиція з пониженою горючістю // О. Лавренюк, Б. Михалічко (Україна). — № а201311816; Заявл. 07.10.2013; Опубл. 27.07.2015. Бюл. №14. — 2 с.
4. 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 / Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. // J. Mol. Str. — 2015. — Vol.1095. — P.34-41.
5. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf, Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. — 2001. — № 26. — P.12-19.
6. Louër D., Louër M. Méthode d'essais et erreurs pour l'indexation automatique des diagrammes de poudre // J. Appl. Cryst. — 1972. — Vol.5. — P.271-275.
7. Boutilif A., Louër D. Indexing of powder diffraction



patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method // J. Appl. Cryst. – 1991. – Vol.24. – P.987-993.

Надійшла до редакції 23.11.2015

**X-RAY POWDER DIFFRACTION AND INFRA-RED SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF THE STRUCTURING PROCESS OF MODIFIED EPOXY-AMINE COMPOSITES WITH THE PARTICIPATION OF FLAME RETARDANT [Cu(DIETHYLENTRIAMINE)H<sub>2</sub>O] SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O**

*O.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko*

L'viv State University of Life Safety, L'viv, Ukraine

The article reports the results of the synthesis of the flame retardant-hardener of epoxy-amine composites in the form of crystalline complex [Cu(diethylenetriamine)H<sub>2</sub>O] SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. The structuring process of modified epoxy resins fulfilled is also studied by means of X-ray powder diffraction and infra-red spectroscopic analysis. The X-ray powder diffraction data obtained from polycrystalline sample of this coordination compound revealed that the flame retardant-hardener crystallizes in triclinic system with the following unit cell parameters:  $a=7.3043(2)$ ,  $b=8.5456(3)$ ,  $c=8.7152(3)$  Å,  $\alpha=83.789(3)$ ,  $\beta=89.433(5)$ ,  $\gamma=85.064(5)^\circ$ ,  $P\bar{1}$  space group. It is ascertained by means of infra-red spectroscopic method that the structuring process of modified epoxy-amine composite is accompanied by linking noncombustible inorganic salt of copper(II) sulfate with combustible nitrogen-containing curing agent into chelate complex due to the formation of strong Cu–N bonds. It is shown that the resistibility of modified polymeric composite to ignition is determined by the effectiveness of interlinking copper (II) salt with amine hardener, which is due to the participation of chelate complex in the forming of the polymeric framework. All these findings were used in the development of the process of the synthesis of epoxy-amine composites with using the flame retardant-hardener. The application of salts of transition metals as effective flame retardants for suppressing the combustibility of epoxy-amine composites was examined.

**Keywords:** copper (II) chelate complexes; flame retardant-hardener; epoxy-amine composites; X-ray powder diffraction analysis; infra-red spectroscopy.

**REFERENCES**

1. Popov Yu.V., Grygorenko A.N., Ponomarev V.A. Vliyaniye metallosoderzhaschykh dobavok na mekhanizmy snizheniya dymoobrazovaniya epoksipolimernykh kompozitsii [Influence of metal-containing additives on the ways of diminishing the smoke formation of epoxy polymeric composites]. *Fire Safety Problems*, 2012, no. 31, pp. 155-159. (in Russian).
2. Yakovleva R.A., Grygorenko O.M., Dovbysh A.V. Pozhezhna nebezpeka epoksydnykh materialiv, shcho mistiat' oksydy perekhidnykh metaliv [Fire hazard of epoxy materials containing oxide of transition metals]. *Fire Safety Problems*, 2006, no. 20, pp. 266-271. (in Ukrainian).
3. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M., Epoxydna kompozitsiya z ponyzhenoyu gor'yuchist'yu [Epoxy composition with suppressed combustibility]. Patent UA, no. 109187, 2015. (in Ukrainian).
4. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. 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. *Journal of Molecular Structure*, 2015, vol. 1095, pp. 34-41.
5. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF, in commission on powder diffraction, IUCr. *Newsletter*, 2001, vol. 26, pp. 12-19.
6. Louër D., Louër M. Méthode d'essais et erreurs pour l'indexation automatique des diagrammes de poudre. *Journal of Applied Crystallography*, 1972, vol. 5, pp. 271-275. (in French).
7. Boultif A., Louër D. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*, 1991, vol. 24, pp. 987-993.