

CERTIFICATE

is awarded to

Lavrenyuk Helen

for being an active participant in

VI International Scientific and Practical Conference

**“SCIENCE, SOCIETY, EDUCATION: TOPICAL
ISSUES AND DEVELOPMENT PROSPECTS”**

24 Hours of Participation



KHARKIV

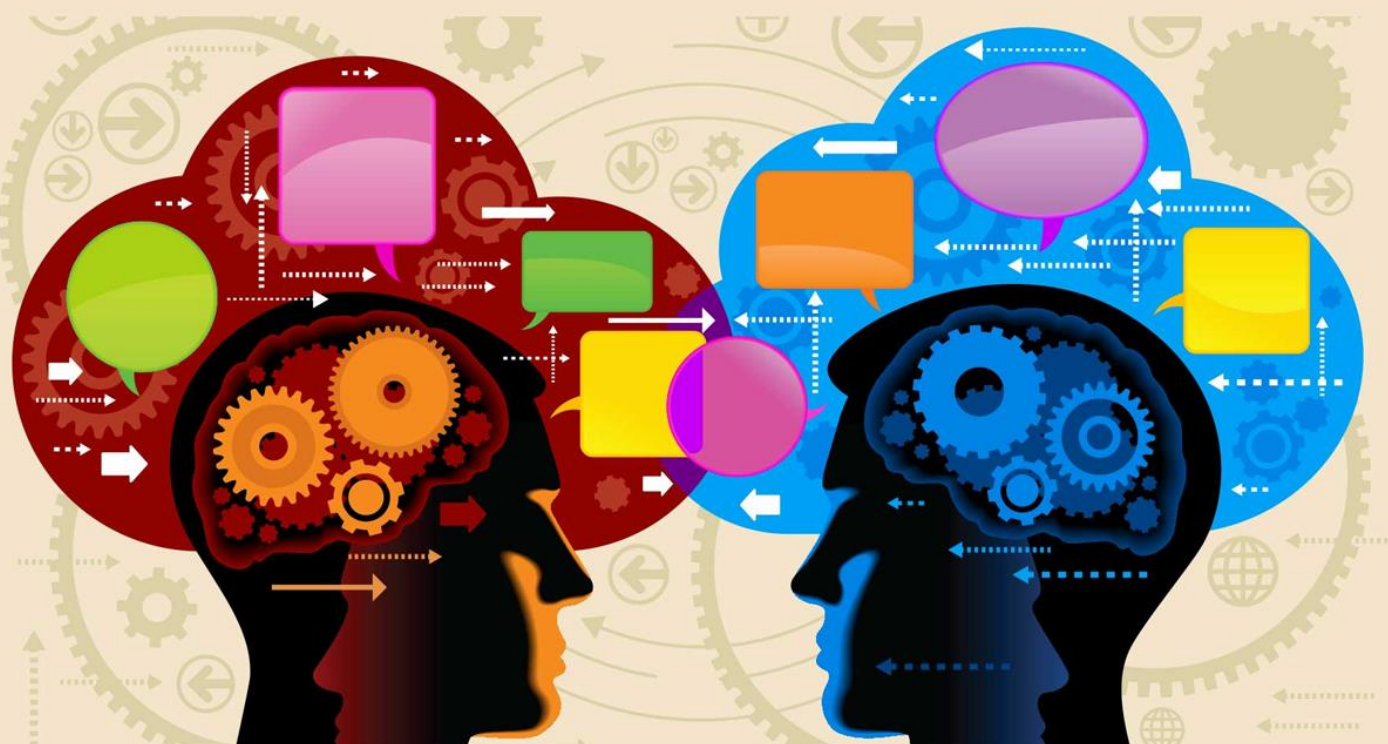
10-12 May 2020

sci-conf.com.ua



SCI-CONF.COM.UA

SCIENCE, SOCIETY, EDUCATION: TOPICAL ISSUES AND DEVELOPMENT PROSPECTS



**ABSTRACTS OF VI INTERNATIONAL
SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE
MAY 10-12, 2020**

**KHARKIV
2020**

SCIENCE, SOCIETY, EDUCATION: TOPICAL ISSUES AND DEVELOPMENT PROSPECTS

Abstracts of VI International Scientific and Practical Conference

Kharkiv, Ukraine

10-12 May 2020

Kharkiv, Ukraine

2020

ПОЛІАМІНОВІ ХЕЛАТНІ КОМПЛЕКСИ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ КУПРУМУ(II) ЯК ЕФЕКТИВНІ АНТИПІРЕНИ-ЗАТВЕРДНИКИ ДЛЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Лавренюк Олена Іванівна,

к.т.н., доцент

Михалічко Борис Миронович,

д.х.н., професор

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

м. Львів, Україна

Вступ. Найпоширенішим способом зниження горючості полімерних матеріалів, в тому числі й матеріалів на основі епоксидних смол, є застосування антипіренів. Втім все більшою популярністю користуються реакційноздатні антипірени, тоді як обсяги застосування інертних антипіренів постійно знижуються. Це зумовлено беззаперечними перевагами антипіренів реакційноздатного типу. На відміну від антипіренів адитивного типу, які спроможні лише механічно суміщатися з полімером, реакційноздатні антипірени (завдяки наявності функціональних груп) вступають в різноманітні реакції на стадії синтезу полімерів.

Серед різних класів реакційноздатних антипіренів, які успішно використовують для зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол, є комплексні сполуки металів змінної валентності і, зокрема, поліамінові хелатні комплекси солей купруму(II), атоми металу яких виявляють високу електроноакцепторну спорідненість до донорних гетероатомів (N, S, O тощо) горючих органічних речовин.

Мета праці. Важливим питанням, що потребує невідкладного вирішення, є пошук нових комплексів цього класу, спроможних ефективно знижувати пожежну небезпеку композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Особливо привабливим з точки зору можливої антипіренової дії на епокси-амінні композиції можуть виявитися такі неорганічні солі купруму(II) як CuSO_4 ,

CuCO_3 , CuSiF_6 , CuCl_2 , тощо. Тому основним лейтмотивом роботи є виявлення закономірностей і механізму послідовного взаємозв'язку між модифікацією, структурою та властивостями полімеру, що є ключовим моментом у розв'язанні практичного завдання – отримання матеріалів з підвищеною пожежною безпекою.

Матеріали і методи. Для пошуку нових хелатних комплексів і синтезу на їх основі епокси-амінових композитів з пониженою горючістю були використані такі вихідні речовини: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{CuSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поліетиленполіамін (*pера* – $\text{H}_2\text{N}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n\text{H}$, де $n = 1$ (*eda* – етилендіамін), 2 (*deta* – диетилентриамін) і бісфенол А дигліцидилового ефіру (*DGEBA*).

Отримання хелатних комплексів здійснювали прямою взаємодією попередньо зневоднених відповідних неорганічних солей купруму(II). Кристалічну структуру хелатних комплексів досліджували методом рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Їх антипіренові властивості вивчали шляхом вимірювання температур займання і самозаймання. Участь отриманих хелатних комплексів як затвердників епоксидних смол доводили через їхнє інкорпорування в полімерну матрицю *DGEBA* для подальшої епоксі-амінної полімеризації, яку досліджували ІЧ-спектроскопічно. Механізм антипіренової дії встановлювали на основі квантово-хімічних обчислень.

Результати і обговорення. Відомо, що поліетиленполіамін (*pера*), який складається з аміноолігомерів, в тому числі з етилендіаміну (*eda*) та діетилентриаміну (*deta*), широко застосовується як затвердник при полімеризації епоксидних смол. З іншого боку *pера* (*eda* + *deta*) – це потенційно полідентатний ліганд, який може хелатувати атоми Cu(II) . Ця особливість поведінки *pера* дозволила нам вирішити проблему розробки нового типу полімерних матеріалів із зниженою горючістю, використовуючи при цьому наступний підхід. Антипірен, а саме. CuSO_4 [1], $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ [2], CuSiF_6 [3] і CuCl_2 додавали до епоксі-амінового полімеру. У цьому процесі хімічна взаємодія між атомами Cu(II) перелічених вище неорганічних солей з

молекулами *пера* (*eda* + *deta*) зсприяє зниженню горючості отриманих епоксі-амінових композитів [4–6]. Це пояснюється утворенням практично негорючих хелатних комплексів – $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Cu}(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{deta})(\text{eda})]\text{SiF}_6$ and $[\text{Cu}(\text{deta})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2)$ [7–9].

Квантово-хімічні розрахунки (*ab initio*) розподілу електронної густини на атомах і енергії зв'язку для *пера* в координованому і вільному станах показали, що $\text{Cu}(\text{II})$ –(*пера*) хелатування супроводжується деякими змінами електронних параметрів для координованого *пера* у порівнянні з вільною *пера* [10–14]. Отже, електронна густина атомів N, у межах координаційного ядра, ефективно зміщується до центрального атома $\text{Cu}(\text{II})$ завдяки хелатному ефекту. При цьому неподілена електронна пара кожного N атома аміногруп більш ефективно перекривається з чотирма незайнятими гібридними $sp^3 d_{x^2-y^2} d_{z^2}$ АОс центрального атома $\text{Cu}(\text{II})$. У той же час загальна енергія трьох зв'язків Cu –N, які належать до квадратно-пірамідального координаційного ядра, становить $237,39 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вихідне октаедричне оточення атома $\text{Cu}(\text{II})$, сильно деформується і набуває квадратно-пірамідальної форми. Завдяки сумісній дії квадратно-пірамідального поля лігандів і ефекту хелатування, виродження $3d$ -АО іона Cu^{2+} знімається. Геометричні параметри квадратно-пірамідального багатогранника атома $\text{Cu}(\text{II})$ добре узгоджуються з принципом Яна-Теллера і є результатом взаємного посилення цих двох ефектів. Такий синергізм викликає розщеплення вироджених $3d$ -АО іона Cu^{2+} на чотири набори енергетичних рівнів ($d_{xy} < \text{двічі вироджені } d_{xz} \text{ і } d_{yz} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$).

Висновки. Як засвідчують проведені нами дослідження, міцні координаційні зв'язки, що виникають між атомами $\text{Cu}(\text{II})$ негорючих неорганічних солей та атомами N амінового затверджувача при формуванні стійких хелатних комплексів у твердому стані, є відповідальними за пониження горючості епоксі-амінових композитів, модифікованих неорганічними солями купруму(II).

Література

- [1] 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 // *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1095. – P. 34–41. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.03.039
- [2] Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins // *J. Coord. Chem.* – 2016. – Vol. 69(18). – P. 2666–2676. DOI: 10.1080/00958972.2016.1212340
- [3] Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluorido-silicate // *Arabian J. Chem.* – 2020. – Vol. 13(1). – P. 3060–3069. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.08.014
- [4] Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Epoxy composite with lowered combustibility. Patent No 109187 UA, 2015 (in Ukraine).
- [5] Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Pastuhov P. Self-extinguishing epoxy composition with reduced smoke formation. Epoxy composite with lowered combustibility. Patent No 114557 UA, 2017 (in Ukraine).
- [6] Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Parhomenko V.-P. Flame retardant-hardener for epoxy resins and self-extinguishing epoxy-amine composition. Patent No 118709 UA, 2019 (in Ukraine).
- [7] Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites// *Fire Saf. J.* – 2016. – Vol. 80. – P. 30–37. DOI: 10.1016/j.firesaf.2016.01.001

- [8] Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Metal-coordinated epoxy polymers with suppressed combustibility. Preparation technology, thermal degradation, and combustibility test of new epoxy-amine polymers containing the curing agent with chelated copper(II) carbonate // *Fire and Materials*. – 2018. – Vol. 42. – P. 266–277. DOI:10.1002/fam.2489
- [9] Lavrenyuk H., Parhomenko V.-P., Mykhalichko B. The effect of preparation technology and the complexing on the service properties of self-extinguishing copper(II) coordinated epoxy-amine composites for pouring polymer floors // *Int. J. Tech.* – 2019. – Vol. 10(2). – P. 290–299. DOI: 10.14716/ijtech.v10i2.66
- [10] Lavrenyuk H, Mykhalichko B. DFT study on thermochemistry of the combustion of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) sulfate // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – Vol. 6. – P. 42–48. DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-42-48
- [11] Lavrenyuk H.I., Mykhalichko B.M., Parhomenko V.-P.O. Quantum-chemical simulation of the behavior of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ chelate complex, a fire retardant-hardener of epoxy resins, under the conditions of burning // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – Vol. 3. – P. 31–36. (in Ukraine)
- [12] Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Pastuhov P. Applying of copper(II) carbonate as a decrease mode of a fire hazard of epoxy-amine // *ScienceRise*. – 2016. – Vol. 22(5/2). – P. 25–29. DOI: [10.15587/2313-8416.2016.69601](https://doi.org/10.15587/2313-8416.2016.69601)
- [13] Lavrenyuk H., Hamerton I., Mykhalichko B. Tuning the properties for the self-extinguishing epoxy-amine composites containing copper-coordinated curing agent: flame tests and physical-mechanical measurements // *Reactive Funct. Polym.* – 2018. – Vol. 129. – P. 95–102.
DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.10.013
- [14] Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Principles of controlled effects of performance properties of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2019. – Vol. 5. – P. 58–64. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-58-64