

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК. 541.49 : 547.87 + 678.643.425

МЕДНОАММИАЧНЫЕ (АМИНОВЫЕ) СОЛИ ЦИАНУРОВОЙ
 И ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ
 АНТИПИРИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Г. Т. ЕСАЯН, С. М. КАЗАРЯН и М. Б. ОРДЯН

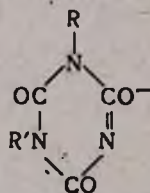
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 4 IV 1979

Взаимодействием сернокислой меди с водным раствором аммиачной, моно- и диэтианоламинных солей диаллилизацианурата получены соответствующие комплексные соединения. Изучено влияние последних, а также ранее синтезированных аналогичных комплексов циануровой кислоты на горючесть эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной 4,4'-диаминодифенилметаном.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

В литературе описаны медноаммиачная [1] и медноаминовые [2] комплексные соли циануровой кислоты, а также координационные соединения меди (II) с диметилизациануратом [3] и моно(γ-хлоркротил)-изоциануратом [4]. Эти комплексы получают взаимодействием соли меди (II) с водным раствором аммиачной соли циануровой кислоты (изоцианурата) и имеют состав $\text{Cu (II) A}_2\text{L}_2$, где $\text{A}=\text{NH}_3$, амин, $\text{L}=\text{одно-}$ зарядный анион:



$\text{R, R}'=\text{H, CH}_3$; $\text{R}=\text{H, R}'=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$

Медноаммиачная соль диаллилизацианурата (ДАИЦ) другого состава $[\text{LCuCl}]_2(\text{NH}_3)_4$ ($\text{R, R}'=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) получена пропусканием газообразного аммиака через медную (II) соль ДАИЦ [5].

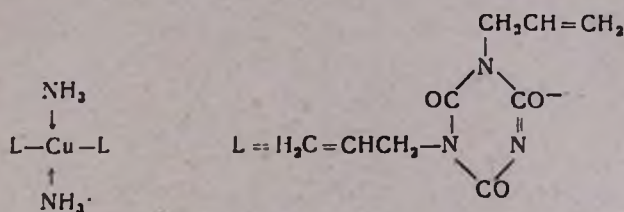
Исходя из литературных данных относительно применения комплексных соединений в качестве антипирирующих модификаторов эпоксидных смол [6, 7], нами были испытаны как таковые вышеупомянутые медноаммиачная и медномоноэтианоламинная соли циануровой кислоты, а

и также вновь синтезированные медноаммиачная, медномоноэтаноламино-вая и меднодиэтаноламиновая соли ДАИЦ. Последние испытывались с учетом их относительно большей смешиваемости со смолой по сравнению с комплексами циануровой кислоты.

По данным элементного анализа и термогравиметрического исследования, синтезированные комплексы имеют состав: CuAnL_n , где $\text{An}(\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ $n = 1$ в случае диэтанолamina, $n = 2$ в случае моноаммиака и моноэтанолamina.

Данные ИК спектроскопии подтверждают координацию азота аммиака (аминa) с металлом.

Учитывая, что аммиак (амин) занимает только часть координационных мест меди, можно полагать, что остаток L входит во внутреннюю сферу комплекса, который, например в случае аммиака, имеет строение:



По-видимому, аналогичное строение имеют моноэтанол- и диэтанол-аминовые комплексы.

Отсутствие смещения в ИК спектрах полосы, относящейся к деформационным колебаниям двойной связи аллильных групп, показывает, что двойная связь не координируется с металлом.

Наши исследования показали, что модификация эпоксидной смолы ЭД-20 (отвержденной ДДМ) медными комплексными солями циануровой кислоты и ДАИЦ повышает огнестойкость, характеризующуюся индексом (КИ) по сравнению с немодифицированной (табл. и рис.). В соответствии с общим правилом (например [7]), с повышением процентного содержания металла в комплексе КИ повышается до максимального значения, затем равномерно снижается. Отклонения от этого правила, как это видно из рисунков [7], нами не наблюдалось. Несмотря на лучшую смешиваемость со смолой, комплексы ДАИЦ дают более низкий КИ, и для достижения максимального КИ требуется большее содержание металла, чем в случае комплексов циануровой кислоты.

Экспериментальная часть

Диаллилизацианурат получен по известной методике [8].

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в области 400—3600 см^{-1} . Образцы готовились в виде прессованных пластинок с бромистым калием*.

* ИК спектры сняты в лаборатории физико-химических исследований ИОХ АН Армянской ССР под руководством Киноян.

Термогравиметрическое исследование проведено на дериватографе «МОН». Нагревание образцов проводилось в платиновых тиглях в атмосфере воздуха. Скорость повышения температуры $5^{\circ}/\text{мин}^{\circ}$. КИ определены по известной методике [9]. Приведенные их значения являются средними из результатов трех определений. Весовое соотношение смола + отвердитель (ДДМ) + комплекс = 4 : 1. Режим отверждения $80-100^{\circ}$ в течение 2 час.

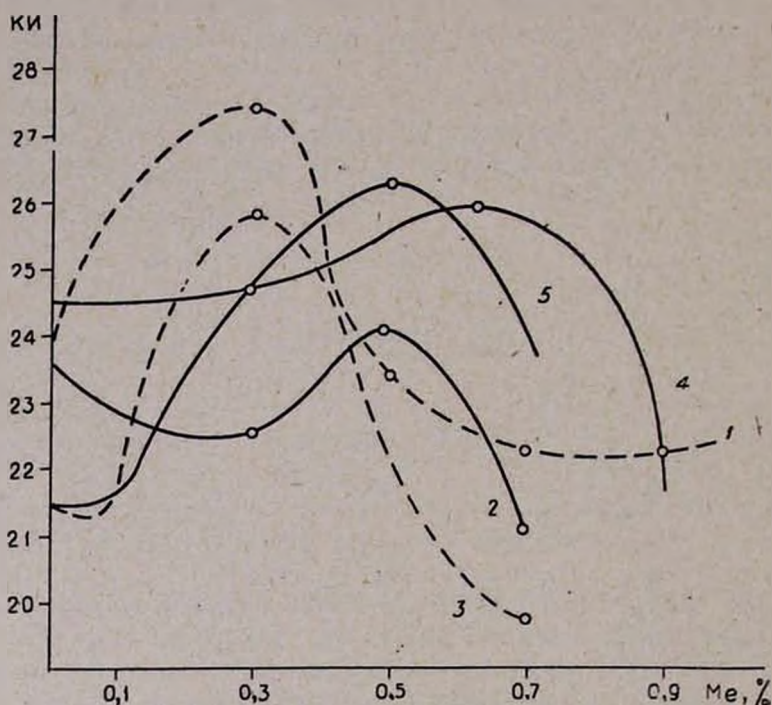


Рис. Зависимость между кислородным индексом и содержанием металла в медных комплексах: 1—аммиачного цианурата, 2—аммиачного ДАИЦ, 3 — моноэтанламинного цианурата, 4 — моноэтанламинного ДАИЦ, 5 — диэтанламинного ДАИЦ.

Таблица
Кислородный индекс модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20

	Медноаммиачный комплекс		Медномоноэтанламинный комплекс		Меднодиэтанламинный комплекс	Контроль (без модификатора)
	циануровой кислоты	ДАИЦ	циануровой кислоты	ДАИЦ		
КИ	27,36	24,02	25,74	25,62	26,11	23,5 [7]

Медноаммиачная соль ДАИЦ. 3,2 г ДАИЦ растворяют в 100 мл 2% (об.) водного раствора аммиака при $85-90^{\circ}$ и при этой температуре

* Термогравиметрическое исследование проведено в той же лаборатории под руководством Бохан.

прибавляют 8 мл 1 М раствора сернистой меди. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 1 час, оставляют на сутки, после чего отфильтровывают осадок темно-фиолетового цвета, промывают многократно водой и сушат при 65—75° до постоянного веса.

Выход 2,6 г (66,6%). Найдено %: С 41,79; Н 5,14; N 21,65; Cu 12,60. $C_{18}H_{26}N_8O_5Cu$. Вычислено %: С 42,06; Н 5,06; N 21,81; Cu 12,37. ИК спектры, $см^{-1}$: 1680 (несопр. СО), 1730 (сопр. СО), 3330, 3270 (валент. колебания связи N—H в координированном аммиаке), 1645, 995, 945 ($HC=CH_2$), 1610 ($C=N$).

Кривая нагревания характеризуется двумя основными эффектами—при 250° (соответствует началу выделения аллильных групп) и при ~550°.

До 250° происходит отщепление молекул аммиака и, по-видимому, части аллильных групп. Потеря в весе образца в этом интервале составляет ~10% (содержание аммиака в комплексе 6,6%). В интервале 250—400° потеря в весе ~30% (содержание аллильных групп 32%). Дальнейшее нагревание приводит в основном к отщеплению остатка циануровой кислоты (потеря в весе 42%, содержание остатка циануровой кислоты 49%). Остаток (18%) больше первоначального содержания меди в образце (12,4%), что указывает на окисление меди в процессе нагревания.

Медномоноэтаноламиновая соль ДАИЦ. Растворяют 3,2 г ДАИЦ в 100 мл 1% (об.) водного раствора моноэтанолamina при 75—80° и прибавляют 8 мл 1 М раствора сернистой меди. После аналогичной обработки получен осадок темно-зеленого цвета. Выход 3,2 г (~70%). Найдено %: С 44,39; Н 5,40; N 19,25; Cu 10,71. $C_{22}H_{34}N_8O_5C_4$. Вычислено %: С 43,81; Н 5,64; N 18,59; Cu 10,54. ИК спектры, $см^{-1}$: 1680 (несопр. СО), 1730 (сопр. СО); 3320, 3250 (N—H в координированном аммиаке); 1645, 995, 945 ($HC=CH_2$).

Кривая нагревания характеризуется одним основным эффектом при 550°. Здесь интервалы температур отщепления отдельных частиц в процессе нагревания менее четки, чем в случае аммиачного комплекса; до 310° отщепляются в основном 2 молекулы моноэтанолamina и аллильные группы (потеря веса 42%, рассчитано 47,4%). В интервале 310—560° отщепляются остатки циануровой кислоты (потеря веса 46%, рассчитано 41,9%). Остаток (Cu) 10% (рассчитано 10,7%).

Меднодиэтаноламиновая соль ДАИЦ. Аналогично из 3,2 г ДАИЦ и 1,6 г диэтанолamina получено 2,6 г (68,4%) комплекса голубого цвета. Найдено %: N 17,36; Cu 10,26. $C_{22}H_{31}N_7O_5Cu$. Вычислено %: N 16,74; Cu 10,86. ИК спектр, $см^{-1}$: 1690 (несопр. СО), 1740 (сопр. СО), 3250 (N—H в координированном аммиаке), 1640, 995, 945 ($HC=CH_2$).

**ՑԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՊԴԻՆՁ
ԱՄՈՆԻԱԿԱՅԻՆ (ԱՄԻՆԱՅԻՆ) ԱՂԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԲՈՆԿՈՒՄԸ
ԱՐԳԵԼԱԿՈՂ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐ**

Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Ս. Մ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ

Մծմբաթթվական պղնձի փոխադրեցություններ դիալիզոցիանուրատի ա-
մոնիակային, մոնո- և դիէթանոլամինային աղերի ջրային լուծույթների հետ
ստացված են պղնձի համապատասխան կոմպլեքսային միացություններ՝
պղինձ ամոնիակային դիալիզոցիանուրատ, պղինձ մոնոէթանոլամինային
և պղինձ դիէթանոլամինային դիալիզոցիանուրատներ։ Ուսումնասիրված է
ներանց, ինչպես նաև նախկինում սինթեզված ցիանուրաթթվի համապատաս-
խան կոմպլեքսների ազդեցությունը 4,4'-դիամինոդիֆենիլմեթանով կարծրաց-
ված էպօքսիդային էԴ-20 խեժի վրա։

**CUPROAMMONIACAL (AMINATED) SALTS OF CYANURIC
AND DIALLYLSOCYANURIC ACIDS AS COMBUSTION
INHIBITOR INGREDIENTS**

G. T. YESSAYAN, S. M. KAZARIAN and M. B. ORDIAN

The corresponding cuproammoniacal, cupromonoethanolamine and
cuprodieethanolamine diallylsocyanurate complex compounds have been
obtained by the interaction of cupric sulphate with aqueous ammoniacal,
monoethanolamine and dieethanolamine diallylsocyanurate solutions. The
influence of these compounds, as well as of similar cyanuric acid com-
plexes synthesised earlier, upon the inflammability of the epoxide resin
ED-20 hardened with 4,4'-diaminodiphenylmethane has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Авакян, Г. А. Исаян, Г. Т. Есаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, А. А. Бабалян, Арм. хим. ж., 28, 939 (1975).
2. Авт. свид. СССР 363731 (1973). Бюлл. изобр. № 4, 1973.
3. H. Ley, F. Werner, Ber., 46, 4040 (1913).
4. Э. Е. Оганесян, Г. А. Исаян, Г. Т. Есаян, С. Н. Авакян, Коорд. химия, 4, 1410 (1978).
5. М. Л. Ерицян, Э. П. Сафарян, С. Н. Авакян, Коорд. химия, 4, 1407 (1978).
6. Пат. США 3626022 (1971). (РЖХ, 1972; 19С544); 2819233 (1958); 3287303 (1966); пат. Англии 836695 (1960).
7. М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Адвасян, А. А. Акопян, А. Г. Оганджян, Н. А. Аванесян, Арм. хим. ж., 31, 763 (1978).
8. Th. C. Frazier, Ed. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chlm., 25, 1944 (1960).
9. С. Р. Fenimore, F. J. Martin, Modern Plastics, 44, N 11, 141 (1966); В. И. Кодолов, Горючесть и огнестойкость полимерных материалов, М., 1976.