

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ
НА ТЕРМИЧЕСКУЮ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ
ДЕСТРУКЦИЮ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ**

*Зархина Т.С., Халтуринский Н.А., Кармилова Л.В.,
Берлин А.Л. А.Л.*

В настоящее время имеется несколько направлений в решении проблемы горючести полимерных материалов. Наиболее распространенное — введение в полимер различных добавок. Широко применяются добавки, содержащие фосфор, галогены, сурьму [1]. В последнее время появились работы, в которых в качестве добавок используются различные соединения металлов [2]. При этом эффективность последних в ряде случаев значительно превышает эффективность фосфор- и галогенсодержащих добавок. Так, комплексы платины с трифенилфосфитом, добавленные в количестве до 10 вес. %, делают композицию трудногорючей [3]. Известны работы, в которых в качестве добавок к эпоксидным смолам использовали соединения Co^{+2} , Sn^{+2} , Pr^{+3} , Cu^{+2} , Cu^{+1} , Fe^{+3} и другие [4]. К сожалению, в настоящее время практически нет работ, которые пролили бы свет на механизм действия подобных добавок. Особый интерес представляет влияние их на одну из основных стадий горения, а именно на процесс деструкции.

В настоящей работе изучено влияние солей некоторых металлов переменной валентности на деструкцию эпоксидной композиции на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭБА), отверженного триэтилентетрамином.

Чистый ДГЭБА получали из промышенной смолы ЭД-20 трехкратной перегонкой под вакуумом. Степень чистоты полученного продукта проверяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) [5]. Эпоксидное число, определенное методом титрования по известной методике [6], равнялось 24,6, при этом теоретическое эпоксидное число равно 25,2.

Триэтилентетрамин, использованный в качестве отвердителя, очищали двукратной вакуумной перегонкой. Степень чистоты определяли методом ТСХ [5]. В качестве антиприреновых добавок к диглицидиловому эфиру дифенилолпропана был изучен целый ряд солей металлов переменной валентности.

В статье мы более подробно рассмотрим влияние на деструкцию указанной композиции солей Mn^{+2} , Ce^{+3} , Ni^{+2} . Металлы вводили в ДГЭБА в виде раствора в отвердителе. Для получения отверженной эпоксидной композиции ДГЭБА смешивали с триэтилентетрамином и отверждали в специальных формах из тefлона при 100° в течение 6 час. Степень отверждения, определенная по количеству непрореагировавших эпоксидных групп методом титрования, равнялась 80–85 %. Деструкцию отверженной смолы как с добавками, так и без них изучали методом ДТА. Дериватограммы снимали в интервале температур 20–1000° с линейной скоростью нагревания 5,5 град/мин на дериватографе. Термическую деструкцию исследовали в атмосфере аргона, а термоокислительную — на воздухе.

Кривые термического разложения отверженной смолы без добавок и с добавками солей Mn^{+2} , Ni^{+2} приведены на рис. 1. Из сопоставления этих дериватограмм видно, что термическое разложение отверженной смолы как в присутствии добавок, так и без них начинается уже с 270°, потеря веса происходит в одну стадию с большой скоростью 2,5 мг/мин и без заметных тепловых эффектов. Кривые потери веса, полученные в вакууме, представлены на рис. 2. Видно, что и в вакууме введение добавок не оказывается ни на начальной температуре, ни на максимальной скорости, ни на температурных интервалах разложения.

Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных результатов по деструкции в инертной атмосфере позволяет сделать заключение, что введение таких антиприренов, как соли металлов Mn^{+2} , Ni^{+2} , практически не влияет на термическую деструкцию отверженного ДГЭБА.

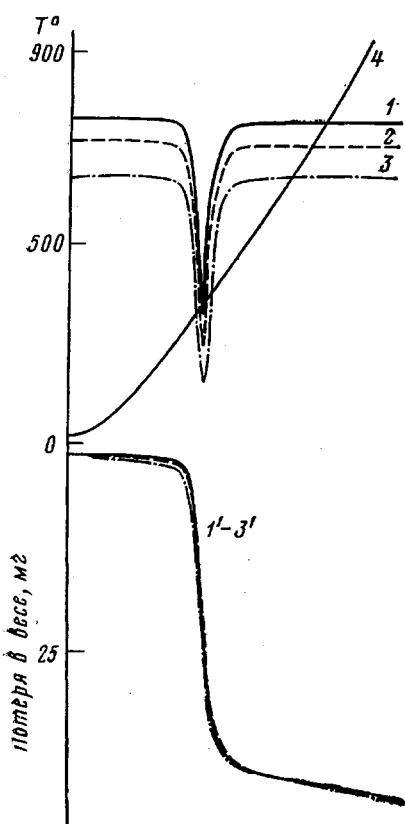


Рис. 1

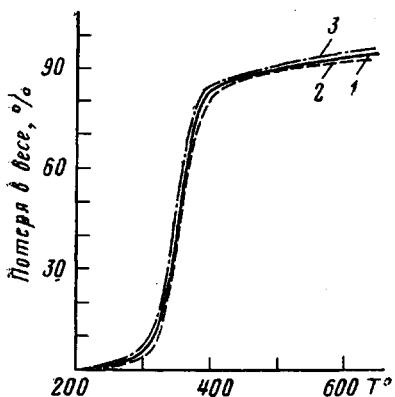


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА термического разложения в аргоне отверженной смолы без добавок (1), с добавками Mn^{+2} (2) и Ni^{+2} (3); 4 — кривая изменения температуры, 1'-3' — кривые потери веса. Максимальная скорость разложения при 350°

Рис. 2. Кривые потери веса отверженной смолы при термическом разложении в вакууме с линейной скоростью нагревания 5 град/мин. Вакуум 10^{-4} тор. Смола без добавок (1), с добавкой Mn^{+2} (2), с добавкой Ni^{+2} (3)

Рис. 3. Кривые ДТА (1-3) ДТГ (1'-3') и потери веса (1''-3'') при термоокислительном разложении на воздухе отверженной смолы. Исходная смола без добавок (1-1''), с добавкой Mn^{+2} (2-2''), с добавкой Ni^{+2} (3-3''); 4 — кривая изменения температуры; атмосфера — воздух

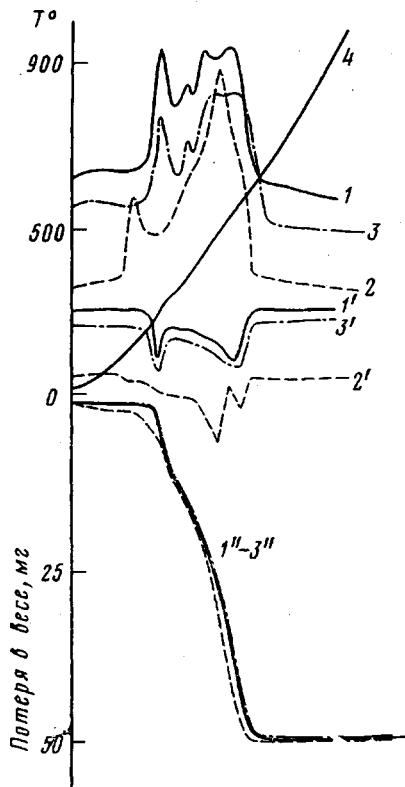


Рис. 3

Особый интерес представляет исследование влияния антициреновых добавок на термоокислительную деструкцию, так как в поверхностном слое горящей эпоксидной смолы возможно присутствие кислорода. Кривые термоокислительного разложения отверженного исходного ДГЭБА и смолы с добавками солей Mn^{+2} , Ni^{+2} приведены на рис. 3. Термоокислительное разложение исходного ДГЭБА без добавки начинается с 250° и происходит в несколько стадий (кривая ДТГ). Первая стадия от 250 до 300° идет со скоростью потери веса $1,2$ мг/мин и сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Затем вплоть до 450° скорость по-

тери веса замедляется до 0,63 мг/мин, хотя в этом интервале температур наблюдается тепловыделение, а начиная с 450°, опять происходит увеличение скорости потери веса до 1,25 мг/мин, сопровождаемое сильным экзотермическим эффектом. Форма кривых ДТА свидетельствует о протекании в интервале температур от 250 до 550° нескольких взаимоналагающихся процессов.

Введение в смолу соли Mn⁺² изменяет ход термоокислительной деструкции. Происходит смещение температуры начала разложения на 80–100° в область более низких температур. Потеря веса наблюдается уже при 160° и сопровождается сильным экзотермическим эффектом, максимум которого также смещен на 100° в область более низких температур. Однако начало разложения в отличие от исходной смолы, которая на начальной стадии характеризуется резкой потерей веса, протекает сравнительно медленно, со средней скоростью 0,25 мг/мин. Кривая ДТГ имеет слаженный характер вплоть до 350°. Затем происходит сильное ускорение потери веса, причем в интервале температур 350–570° видны две четкие стадии потери веса, чего нет у исходного ДГЭБА. При этом первая из этих двух стадий в интервале температур 350–530° сопровождается сильным экзотермическим эффектом с максимумом при 490°. Аналогичные результаты получены при введении в эпоксидную композицию солей Ce⁺³, Cr⁺³. Введение же в смолу такой добавки, как соли Ni⁺², практически не влияет на термоокислительную деструкцию изучаемой эпоксидной смолы.

Таким образом, можно сделать вывод, что антиприреновые добавки солей Mn⁺², Ce⁺³, Cr⁺³ не влияют на термическую деструкцию эпоксидной композиции на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана, а влияют только на термоокислительную деструкцию, а именно понижают термоокислительную стабильность отверженного ДГЭБА, сдвигают температуру начала разложения на 80–100° в область более низких температур и изменяют ход начальной (до глубины разложения 40 вес. %) и конечной (от 70 до 100 вес. %) стадий процесса.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1979

Литература

1. Flame Retardancy of Polymeric Materials, Ed. by M. Dekker, v. 1, N. Y., 1973.
2. Аннотированный указатель описаний отечественных и зарубежных изобретений «Огнезащищенные полимерные материалы», Минмонтажспецстрой, 1978.
3. Патент США, № 3734877, 1971.
4. Ингибирование цепных газовых реакций, под ред. К. Ксандопуло, Изд-во Казахского гос. ун-та, 1971.
5. Аналитическая химия полимеров, т. 2, «Мир», 1962.
6. К. Невилл, Х. Ли, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.

УДК 541.64:547(39+462)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С АДДУКТОМ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ЦИКЛОГЕНТАРИЕНА

Панунцева Т. Б., Савицкая А. Н., Стоцкий А. А.

Как известно, реакция Дильса – Альдера является распространенным способом получения циклических соединений [1]. На основе этой реакции открывается перспектива синтеза новых мономеров, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения высокомолекулярных соединений, обладающих специфическими свойствами.