

ности протекания одних и тех же процессов в зависимости от природы полиолефина и антицирена.

Огнегасящая эффективность синергических смесей с ГБЦД и ГББ в полиолефиновых композициях изменяется в рядах: ПП>ПЭНП>ПЭВП и ПП>ПЭВП>ПЭНП, а эффективность ХП и бармилона в рядах: ПЭНП>ПЭВП>ПП и ПП>ПЭНП>ПЭВП [5]. Сравним эффективность антициренов с данными по количественному составу продуктов горения полимерных композиций (таблица). Как бром, так и хлорсодержащие антицирены в различных полиолефинах проявляют большую эффективность в тех случаях, когда в каплях обнаруживается высокое содержание оксигалогенидов сурьмы, и эффективность их ниже, если в твердых продуктах горения высокое содержание металлической сурьмы. Полученные данные дают более однозначный ответ на вопрос о вкладе ингибирующего действия галогенидов сурьмы в газовой и конденсированной фазах, чем данные работы [6]. Ингибирование галогенидами сурьмы радикальных процессов в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с ингибированием аналогичных процессов в конденсированной фазе.

Образование и накопление оксигалогенидов способствует постепенному выводу галогенидов сурьмы в газовую фазу без расходования их на взаимодействие с radicalными продуктами термолиза полимерной матрицы в конденсированной фазе с образованием металлической сурьмы.

Полученные результаты показывают, что повышение эффективности синергических смесей  $Sb_2O_3$  – галогенсодержащие органические соединения возможно путем ускорения реакции  $HCl$  с  $Sb_2O_3$  до оксигалогенидов, образование которых обеспечивает оптимальные условия выхода галогенидов сурьмы в газовую фазу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федеев С. С., Богданова В. В., Сургаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 1, с. 56.
2. Справочник по растворимости. М.: Химия, 1961, т. 1, кн. 1, с. 157.
3. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 150.
4. Федеев С. С., Майорова Н. З., Сургаев А. Ф., Румянцев В. Д., Богданова В. В., Лесникович А. И. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 543.
5. Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Майорова Н. З., Румянцев В. Д. Хим. физика, 1983, № 8, с. 1113.
6. Федеев С. С., Богданова В. В., Сургаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. Докл. АН БССР, 1984, т. 28, № 1, с. 1020.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем при Белорусском  
государственном университете  
им. В. И. Ленина

Новополоцкое отделение  
Охтинского научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
3.IV.1986

УДК 541.64.542.954

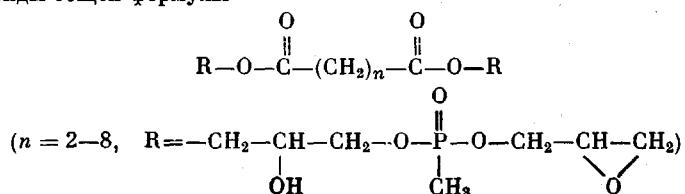
#### ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИДЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Губанов Э. Ф., Вершинина Г. Е., Бельская Э. А.,  
Ризположенский Н. И., Зуев Б. М.

Полифункциональные эпоксидные соединения являются одним из основных продуктов при получении полимерных материалов с заданным комплексом физико-химических и физико-механических свойств [1]. Особо-

бы́й интерес представляют фосфорсодержащие эпоксиды, полимеры на основе которых должны отличаться специфическими ионообменными и комплексообразующими свойствами, высокой адгезионной способностью и огнестойкостью [2, 3]. В настоящем сообщении описан синтез и некоторые свойства фосфорсодержащих диэпоксидов и сетчатых полимеров на их основе.

## Диэпоксиды общей формулы



получены взаимодействием диглицидилового эфира метилфосфоновой кислоты (ДГМФ) с дикарбоновыми кислотами при 80° (при соотношении исходных компонентов 2 : 1) в течение 5–10 ч, после чего диэпоксиды очищали переосаждением из раствора в этиловом спирте *n*-гексаном. Полноту прохождения реакции контролировали по эпоксидному числу. Чистоту продуктов реакции проверяли также элементным анализом и методами ТСХ и ИК-спектроскопии.

ДГМФ синтезировали по методике [4].

Малениновый ангидрид (МА) и диамины очищали возгонкой, дикарбоновые кислоты — возгонкой либо перекристаллизацией. Константы очищенных продуктов соответствовали литературным данным [5].

Отверждение диазоксидов проводили в блоке в силанизированных ампулах димамины при комнатной температуре и в случае ангидридов — при ступенчатом подъеме температуры:  $80^\circ - 8$  ч,  $100^\circ - 6$  ч,  $150^\circ - 4$  ч,  $200^\circ - 4$  ч.

Содержание золь-фракции определяли экстракцией в кипящем ацетоне в течение 20 ч.

Термостойкость полимеров оценивали по кривым ТГА, полученным на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин.

Синтезированные полимеры представляют собой негорючие прозрачные стекла от бесцветных до темно-вишневой окраски, термические свойства которых, как и характеристика исходных диэпоксидов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Число групп $\text{CH}_2$ в кислоте	Содержание эпоксидных групп *, %	Содержание фосфора *, %	$T^\circ \text{C}$	Содержание золь-фракций, %	$T^{**}, ^\circ\text{C}$
диэпоксиды			полимеры		
2	16,10/15,20	11,61/11,15	80	1,6	260
3	15,95/16,50	11,31/10,88	55	8,7	250
4	15,30/14,70	11,03/10,47	60	4,6	260
5	14,93/15,10	10,76/10,33	50	10,8	260
6	14,57/13,20	10,50/9,85	55	—	235
7	14,23/13,10	10,26/9,98	45	8,4	255
8	13,91/12,80	10,03/9,57	55	5,3	—

\* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

\*\* Температура 10%-ной потери в весе по данным ТГА.

Обращает на себя внимание проявление у спицых полимеров «фактора четности», а именно при закономерном понижении температуры стеклования с увеличением длины межузлового фрагмента у полимеров с четным числом метиленовых групп в кислотном остатке она, как видно из табл. 1, выше, нежели, у соседей с нечетным их числом. Как следует из данных по экстракции золь-фракций, это связано с различной степенью дефектности образующихся сеток или различной глубиной протекания процесса их формирования.

При получении полимеров из мономерного диэпоксида (ДГМФ), т. е. при дальнейшем увеличении густоты сетки, образуются значительно более теплостойкие полимеры, температуры стеклования которых даже при «холодном отверждении» диаминами лежат выше 100° (табл. 2).

Таблица 2

**Термические свойства полимеров на основе ДГМФ и ДГЭ, отверженных различными аминами**

Амин	$T_c^\circ$	$T_{10\%}^\circ$	$T_c^\circ$	$T_{10\%}^\circ$
	на основе ДГМФ		на основе ДГЭ	
Диэтилентриамин	100	240	75	—
<i>m</i> -Фенилендиамин	120	230	110	275
<i>o</i> -Фенилендиамин	115	210	100	230
4,4'-Диаминодифенилметан	115	250	—	—

Заметный вклад в теплостойкость вносит наличие в структуре ДГМФ полярной фосфорильной группы. Для сравнения у соответствующих полимеров на основе диглицидилового эфира (ДГЭ) — бесфосфорного аналога ДГМФ — температуры стеклования ниже на 10–20°, хотя густота сетки (число узлов в единице объема, рассчитанное по равновесному модулю высокозластичности) у полимеров на основе ДГЭ значительно выше, чем у образцов на основе ДГМФ, — соответственно  $24,2 \cdot 10^{20}$  и  $13,4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985, с. 10.
2. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980, с. 97.
3. Зуев Б. М., Губанов Э. Ф., Ризположенский Н. И., Кудрявцев Б. В., Степашкина Л. В., Диколенко Э. П. А. с. 794054 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1981, № 1, с. 101.
4. Ризположенский Н. И., Бойко Л. В., Зверева М. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 5, с. 1137.
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КФАН СССР

Поступила в редакцию  
4.IV.1986

УДК 541.64:536.7

**ДИАГРАММА ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ СМЕСЕЙ  
СЕГМЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРУРЕТАНА  
С ТРИФЕНИЛФОСФАТОМ**

Петров В. И., Рабинович И. Б., Зарудаева С. С.

В последние годы для получения полимерных материалов с повышенной эластичностью и высокой морозостойкостью применяют смеси промышленных полимеров (ПВХ, ПЭ, производных целлюлозы) с ПУ и пластификаторами [1]. В связи с этим важно изучение пластификации самого ПУ. Ранее изучали свойства смесей этого полимера с диметилфталатом [2]. В данной работе исследованы пластификация сегментированного полиэфируретана (СПЭУ) трифенилфосфатом (ТФФ) и стеклование их смесей, получена диаграмма физических состояний системы СПЭУ — ТФФ.