

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20,  
 ОТВЕРЖДЕННОЙ СМЕСЯМИ АРОМАТИЧЕСКИХ  
 ДИАМИНОВ, КОМПЛЕКСАМИ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ  
 МЕТАЛЛОВ С ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМЕНОМ

М. Б. ОРДЯН, Л. Г. РАШИДЯН, Г. Б. АГІВАЗЯН, А. А. АКОПЯН,  
 А. Г. ОГАНДЖАНЫАН и Н. А. АВАНЕСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 13 I 1978

Изучены влияние на горючесть и некоторые физико-механические свойства эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной двойными и тройными смесями ароматических диаминов, модификации смолы комплексами солей некоторых металлов с триэтилентетраминоном.

Рис. 2, табл. 4, библ. ссылок 3.

Проблема получения негорючих и самозатухающих композиций является одной из актуальных задач полимерной химии.

Целью настоящего исследования является изучение влияния отверждения ЭД-20 двойными и тройными смесями ароматических диаминов и ее модификации комплексами на горючесть, а также на физико-механические свойства композиции.

В качестве отвердителей ЭД-20 использовались *m*-фенилендиамин (МФДА), 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) и 4,4'-диаминодифенилосид (ДДО). Режим отверждения [1]: 1—2 часа при 85° и 4 часа при 100° (табл. 1). Образцы испытывались на горючесть по стандартной методике определения кислородных индексов [2].

Таблица 1

Отвердитель	МФДА	ДДМ	ДДО
Соотношение смола : отвердитель	6:1	4:1	3,4:1
КИ, % O <sub>2</sub>	21,9	23,5	26,13
Теплостойкость по Вика	117°	119,5°	

Отверждение проводилось также бинарными и тройными смесями этих диаминов. Соотношение смола : отвердитель рассчитывалось из условия эквимольности. Результаты испытаний на КИ и другие показатели приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Показатели	ДДМ : МФДА			
	9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4
Весовое соотношение смола : отвердитель	3,4 : 1	3,7 : 1	3,9 : 1	4,3 : 1
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, $кгс/см^2$	1449,74	1433,23	1415,26	1280,65
Ударная вязкость, $кгс \cdot см/см^2$	16,39	29,01	14,79	12,49
Теплостойкость по Вика, °С	116,5	113,5	119	106
Твердость по Бригеллю, $кгс/мм^2$	$21,3305 \pm 0,3080$	$21,0799 \pm 0,2121$	$21,5718 \pm 0,3943$	$20,7390 \pm 0,3266$
КИ, % $O_2$	26,13	26,13	26,13	26,13

Таблица 3

Показатели	ДДМ : МФДА : ДДО			
	4 : 5 : 1	6 : 3 : 1	7 : 2 : 1	8 : 1 : 1
Весовое соотношение смола : отвердитель	4,5 : 1	4 : 1	3,7 : 1	3,4 : 1
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, $кгс/см^2$	1259,1	1276,56	1150,56	1061,51
Ударная вязкость, $кгс \cdot см/см^2$	6,3	2,58	6,88	6,44
Теплостойкость по Вика, °С	92	102,5	117	117
Твердость по Бригеллю, $кгс/мм^2$	$18,0737 \pm 0,5545$	$19,8888 \pm 0,7981$	$18,5481 \pm 0,4682$	$17,8887 \pm 0,3434$
КИ, % $O_2$	26,34	27,29	27,7	27,7

Из данных табл. 2 видно, что добавление 10% МФДА к ДДМ приводит к повышению КИ. Дальнейшее повышение содержания МФДА в отвердителе не влияет на КИ. Отверждение бинарной смесью не ухудшает основных физико-механических показателей.

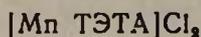
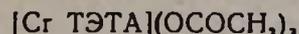
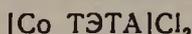
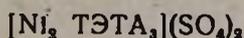
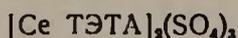
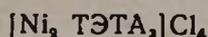
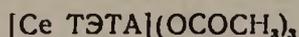
При отверждении бинарной смесью ДДМ-ДДО готовились системы с соотношением компонентов 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, соответственно. КИ смолы, отвержденной смесью ДДМ : ДДО = 90 : 10, равен 23, 13. С увеличением содержания ДДО увеличивалась хрупкость образцов—они крошились уже при извлечении из формы.

Результаты табл. 3 позволяют сделать следующие заключения: 1. увеличение содержания ДДМ в отверждающей системе приводит к повышению КИ; 2. увеличение содержания ДДМ от 70 до 80% от веса отвердителя не приводит к изменению КИ; 3. теплостойкость по Вика повышается с увеличением КИ; 4. основные физико-механические показатели смолы не ухудшаются по сравнению со смолой, отвержденной ДДМ.

Следовательно, использование бинарных и тройных смесей отвердителей более целесообразно, чем чистых диаминов. Предпочтительны смеси ДДМ : МФДА = 8 : 2 и ДДМ : МФДА : ДДО = 7 : 2 : 1 или 8 : 1 : 1.

Можно было ожидать, что комплексные соединения некоторых металлов переменной валентности с органическими аминами будут служить антипирующими модификаторами эпоксидной смолы, т. к., с одной стороны, они содержат подвижный атом водорода и, следовательно, являются антиоксидантами, с другой, при горении окислы некоторых металлов могут образовать достаточно плотную пленку на границе полимер—газовая фаза, благодаря чему произойдет затухание пламени.

Из патентной литературы известна модификация эпоксидных смол комплексами солей металлов с алифатическими аминами [3], имеющая целью получение компаундов высокотемпературного отверждения. В настоящей работе исследуется влияние содержания комплексов в эпоксидных композициях на горючесть последних. Для модификации использовались триэтилентетраминные (ТЭТА) комплексы:



Отвердителем бралась тройная смесь ДДМ : МФДА : ДДО = 8 : 1 : 1.

Данные о КИ в зависимости от содержания катиона в образце приведены на рис. 1, 2.

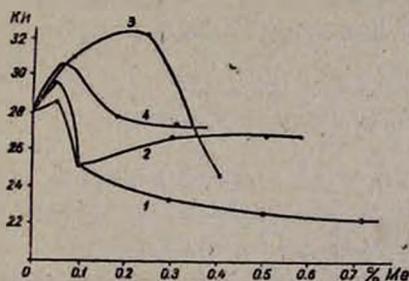


Рис. 1.

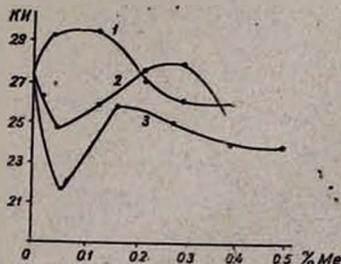


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость КИ ЭД-20, отвержденной ДДМ : МФДА : ДДО (8 : 1 : 1), от содержания комплексов: 1 —  $[\text{Ni}_2 \text{ ТЭТА}_3](\text{SO}_4)_2$ , 2 —  $[\text{Ni}_2 \text{ ТЭТА}_3]\text{Cl}_4$ , 3 —  $[\text{Mn ТЭТА}]\text{Cl}_2$ , 4 —  $[\text{Co ТЭТА}]\text{Cl}_2$ .

Рис. 2. Зависимость КИ ЭД-20, отвержденной ДДМ : МФДА : ДДО (8 : 1 : 1), от содержания комплексов: 1 —  $[\text{Ce ТЭТА}](\text{ОСОСН}_3)_3$ , 2 —  $[\text{Ce ТЭТА}]_2(\text{SO}_4)_3$ , 3 —  $[\text{Cr ТЭТА}](\text{ОСОСН}_3)_3$ .

Модификация комплексами в целом приводит к сложной зависимости КИ от % Me. На характер кривой влияет как металл, так и анион.

Значительное увеличение КИ наблюдается только при введении комплекса  $[\text{MnТЭТА}]\text{Cl}_2$  (до 0,24% Mn).

Данные о влиянии содержания комплекса на физико-механические свойства и на КИ эпоксидной смолы, отвержденной ДДМ : МФДА : ДДО (8 : 1 : 1), приведены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели	% Мп	
	0,08	0,24
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, $\text{кгс/см}^2$	1195,97	1370,81
Ударная вязкость, $\text{кгссм/см}^2$	14,0975	9,9727
Теплостойкость по Вика, °С	144	123,5
Твердость по Бринеллю, $\text{кгс/мм}^2$	$19,9866 \pm 0,2718$	$21,2959 \pm 0,1332$
КИ, % $\text{O}_2$	30,41	31,90

Из данных табл. 4 видно, что введение 0,08—0,24% Мп приводит к значительному увеличению КИ без ухудшения физико-механических показателей. Теплостойкость по Вика понижается с увеличением КИ. Следовательно, при разработке огнестойких полимерных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 можно с успехом применять отверждение трехкомпонентной системой ДДМ: МФДА : ДДО=8 : 1 : 1, сочетая его с модификацией триэтилететраминным комплексом марганца [Мп ТЭТА]  $\text{Cl}_2$ .

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՎ ԿԱՐԾՐԱՑՎԱԾ  
 ԷԴ—20 ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽԵԾԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ՈՐՈՇ ՄԵՏԱՂՆԵՐՈՎ  
 ԱՂԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻԷԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱՄԻՆԻՑ ՍՍԱՑՎԱՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐՈՎ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Լ. Ը. ՐԱՇԻԴՅԱՆ, Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ,  
 Ն. Ն. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Յ. ՕՉԱՆՋԱՆՅԱՆ և Ն. Ա. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է արոմատիկ դիամինների երկակի և եռակի խառնուրդներով կարծրացված էԴ—20 էպօքսիդային խեծի որոշ մետաղների և տրիէթիլենտետրամինից ստացված կոմպլեքսներով մոդիֆիկացման ազդեցութունը այրելիության և որոշ ֆիզիկա-մեխանիկական հատկութունների վրա:

MODIFICATION OF THE EPOXIDE RESIN ED-20 HARDENED  
 WITH MIXTURES OF AROMATIC DIAMINES BY MEANS OF  
 COMPLEXES OBTAINED FROM CERTAIN METALS WITH  
 TRIETHYLENETETRAMINE

M. B. ORDYAN, L. H. RASHIDIAN, G. B. AYVAZIAN, H. H. HAKOPIAN,  
 A. F. OHANJANIAN and N. A. AVANESSIAN

The influence of the modification of the epoxide resin ED-20 hardened with binary and ternary mixtures of aromatic diamines by means

of complexes of various metals with triethylenetetramine upon its combustibility and certain physico-mechanical properties has been investigated.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Кодолов, Горючесть и огнестойкость полимерных материалов, Изд. «Химия», М., 1976.  
Modern Plastics, 44, NT-II, 141 (1966).
3. Пат. США, № 2819233, 1958; Пат. США, № 3287303, 1966. Пат. Англии, № 836695, 1960.