

Б. СТОЈЧЕВА-РАДОВАНИК\* и С. ПЕТРОВСКА-ЈОВАНОВИК\*\*

## УРЕАФОРМАЛДЕХИДНИ ПОЛИМЕРНИ КОМПОЗИТИ КОИ СОДРЖАТ АНТИПИРЕНИ

**Апстракт:** Испитувано е влијанието на различни метални оксиди и органски соединенија кои содржат халогени елементи (хлор или бром), фосфор и азот, како антипирени на термичката стабилност на уреаформалдехидни полимерни системи.

Термооксидната деструкција на добиените композити е следена со диференцијална термичка анализа. Како најефикасни антипирени кои ја смалуваат горивоста на полимерната матрица до 285 ° и 280 °C се покажаа  $TiO_2$  и  $Sb_2O_3$ , соодветно.

### Вовед

Термичката стабилност на полимерите може да се зголеми со додавање на огно-успорувачки соединенија кои се вградуваат во структурата на полимерната матрица или со дополнителна преработка на површината на полимерот [1, 2]. Најчесто употребувани антипирени поединечно и комбинирано се металните оксиди, како што се:  $TiO_2$  [3, 4, 5],  $Sb_2O_3$  [6],  $MoO_3$  [7],  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  [8] и други, како и органски соединенија кои содржат халогени елементи (хлор или бром), азот и фосфор, како што се: диетилхлорофосфат, три(2,3-дибромпропил)фосфат, амониумхидрогенфосфат, тиоуреа и др. [9-13].

За добивање на термоизолационен материјал врз основа на уреаформалдехидната смола потребно е да се зголеми нејзината термичка стабилност. Тоа може да се постигне со додавање на антипирени во текот на кондензацијата [3-5] или со приготвување на полимерни

\* Ст. група за хемија, Филрзофски факултет, Универзитет во Ниш, ул. „Кирил и Методиј“ 2, 18000 Ниш.

\*\*Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, 91000 Скопје.

композици со одреден масен удел на огно-успорувачи. За таа цел во овој труд, со помош на диференцијална термичка анализа (DTA), ќе биде следено влијанието на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , диетилхлорофосфат, три(2,3-дибромпропил)фосфат и тиосемикарбазид врз термичката стабилност на уреаформалдехидната матрица.

### Експериментален дел

#### 1. Материјали

Уреаформалдехидната смола е добиена со поликондензација на уреата и формалдехидот по литературно позната метода [14, 15]. Супстанциите  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , диетилхлорофосфат, три(2,3-дибромпропил)фосфат и тиосемикарбазид се добиени од "Merck" — Darmstadt.

#### 2. Диференцијална термичка анализа (DTA)

DTA кривите се снимени на "Heraeus" 500 DTA Derivatograf во термичка атмосфера на воздух. Загревањето е вршено во температурен интервал од  $100^\circ$  до  $400^\circ\text{C}$  со брзина од  $10\text{ s}\cdot\text{min}^{-1}$ . Како референтна супстанција е употребен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 3. Подготовка на композитите

На 90% претходно добиена смола, во чврста состојба се додава 10% антипирен, со непрестано мешање во текот на  $3\cdot 10^2\text{ s}$  на собна температура.

#### 4. Синтеза на уреаформалдехидниот кополимер [4]

На  $1,2\cdot 10^{-1}\text{ M}$  35% формалдехид и  $1,0\cdot 10^{-1}\text{ M}$  уреа (pH 7,5 – 8) се додава  $1,51\cdot 10^{-2}\text{ M}$  тиосемикарбазид и  $9,1\cdot 10^{-2}\text{ M}$   $\text{TiO}_2$ . Добиената реакциона смеса се меша на  $80^\circ\text{C}$  во текот на  $2,4\cdot 10^3\text{ s}$ . По овој реакционен период, со додавање на сулфатна киселина, pH се доведува до 5 и се продолжува со мешање на  $90^\circ\text{C}$  за време од  $3,6\cdot 10^3\text{ s}$ . По неутрализирањето до pH 7,5 се лади и се филтрира. Добиениот поликондензат се суши на  $100^\circ\text{C}$ . Температура на распаѓање е  $265^\circ\text{C}$ .

### Резултати и дискусија

Термичката деградација е термички процес при кој се менува конфигурацијата на макромолекулата, како резултат на топлотната подвижност во една нејзина врска. За повеќето примери енергијата при температури помеѓу  $200 - 300^\circ\text{C}$  е доволна за раскинување на врска. Меѓутоа, во присуство на кислород доаѓа до оксидационо распа-

ѓање на полимерите при многу пониски температури (100 – 200 °C) од оние за термичкото распаѓање [16].

За да се успори процесот на оксидационото распаѓање, во молекулата на полимерот во мали количини се додаваат огно-успорувачи. Со таква цел во уреаформалдехидната полимерна матрица се додаваат антипирени, дадени во табела I.

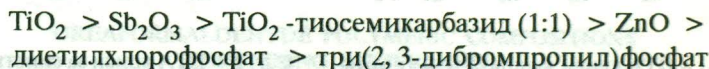
Табела I

DTA податоци за добиените уреаформалдехидни полимерни композити

UF-комп. (No)	Антипирен (10)%	Темп. интервал на термооксидестр. (°C)	Мах. на егзотерм. DTA пик (°C)
1	TiO <sub>2</sub>	273 – 301	285
2	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	266 – 293	280
3	TiO <sub>2</sub> + тиосемикарбазид (1:1)	240 – 296	270
4	ZnO	218 – 271	247
5	Диетилхлорофосфат	231 – 272	245
6	Три(2,3-дибромпропил)фосфат	209 – 256	240

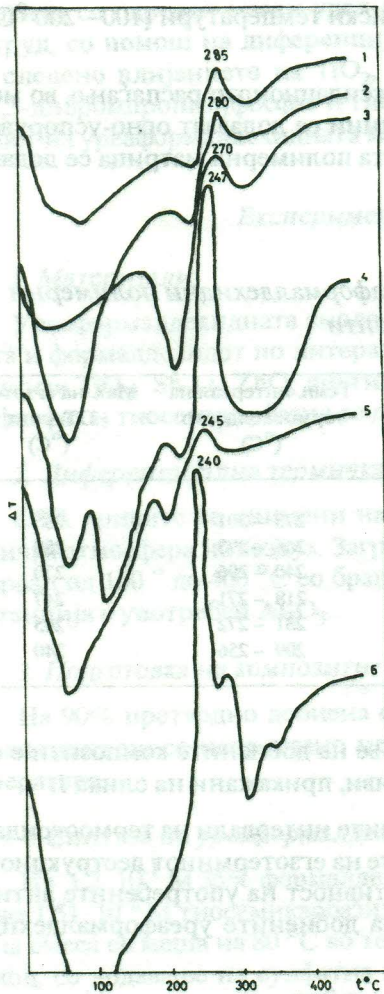
Термооксидационото распаѓање на добиените композити е следено со анализа на нивните DTA криви, прикажани на слика 1.

Анализирајќи ги температурните интервали на термооксидационото распаѓање, како и максимумите на егзотермниот деструкционен пик, може да се уочи следната ефективност на употребените антипирени врз термичката стабилност на добиените уреаформалдехидни полимерни композити:

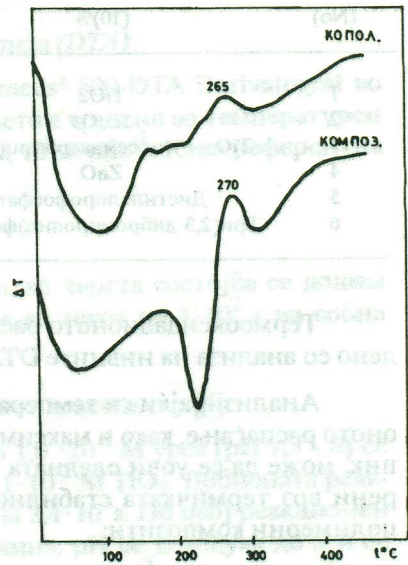


Како најефикасни антипирени кои ја смалуваат горивоста на полимерната матрица до 285 °C и 280 °C се покажаа TiO<sub>2</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соодветно.

Со цел да се изврши споредување на термичката стабилност на композит и кополимер кои се составени од исти компоненти, извршена е поликондензација на уреа и формалдехид во присуство на тиосемикарбазид и TiO<sub>2</sub>, како "coupling agent", како што е дадено во експерименталниот дел (4).



Сл. 1 – DTA криви за подготвените уреа-формалдехидни полимерни композити



Сл. 2 – DTA криви за синтетизираниот кополимер и композит (No 3)

Анализата на DTA кривите (слика 2) покажува дека термооксидационото распаѓање на синтетизираниот кополимер достигнува максимална вредност на 250 °C, а на соодветниот композит на 270 °C. Поради оваа мала температурна разлика, како и поради едноставноста во подготвувањето и поволниот економски ефект, поприфатливо е да се формираат композитни материјали од овој тип.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. B. Seumor, Ch. E. Carraher, Jr., *Structure-property relationships in polymer*, Wiley, N. York, 1972.
- [2] S. T. Rosen, *Fundamental principles of polymer of materials*, Ch. 8, Wiley, N. York, 1982.
- [3] A. A. Thorton, Pat. Brit. 1215183 (1970).
- [4] B. C. Stojčeva Radovanović, P. I. Premović, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, Paris (1990), 353.
- [5] B. C. Stojčeva Radovanović, *Eur. Polym. J.*, 27/8 (1991), 807.
- [6] R. M. Lum, *J. Polym. Chem.*, 15 (1977) 489.
- [7] W. H. Stornes, D. Edelson, *Macromol.*, 12 (1979) 797.
- [8] J. Simon, M. Szitanyi, T. Kantor, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1915.
- [9] И. Садих-Заде, В. М. Исмаилов, Л. Г. Альбова, *Пласт. массы*, 3 (1988) 43.
- [10] Е. Д. Арсенева, Н. В. Аулова, Л. А. Козловская, В. В. Коновалов, Л. И. Сокуменко, С. В. Широков, *Пласт. массы*, 11 (1981) 1801.
- [11] A. Gransom, C. Savides, *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 2195.
- [12] J. A. Alberight, USA Pat. 4,083,826 (1978).
- [13] Р. М. Ахметханов, Ф. М. Ахметханова, М. В. Проскурнина, А. А. Ходак, С. В. Колесов, К. С. Минскер, *Пласт. массы*, 1 (1988) 43.
- [14] J. Strickradt, G. Blume, Ger. Offen Pat. 1,917,569 (1971).
- [15] A. F. Price, A. R. Cooper, A. S. Maskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25 (1980) 2597.
- [16] Y. N. Sazanov, *Thermoch. Acta.*, 110 (1987) 477.

B. STOJČEVA-RADOVANOVIĆ - S. PETROVSKA-JOVANOVIĆ

UREAFORMALDEHYDE POLYMERIC COMPOSITIONS  
CONTAINING ANTIPIYRENES

(Summary)

The influence of the various metal oxide and organic compounds containing halogen atom (chlorine or bromine), phosphorus and nitrogen as antipyrenes on the thermal stability of ureaformaldehyde polymeric systems has been studied.

The thermooxidative degradation of the obtained compositions has been followed by differential thermal analysis.  $TiO_2$  and  $Sb_2O_3$  were found to be efficient antipyrenes (fire retardants) which reduce the inflammability of the polymeric matrix up to  $285^\circ$  and  $280^\circ C$ , respectively.