ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том I 1959 № 10

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ

I. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Моисеев

Исследованию процесса термической деструкции полимеров посвящено значительное количество работ, в которых приводятся возможные механизмы распада полимерного материала. Результаты этих работ изложены в монографиях Грасси [1] и Еллинека [2]. В большинстве работ принимается, что термическая деструкция является радикально-цепной реакцией, сложный характер которой показан в недавно опубликованной работе, посвященной исследованию термического распада полиметилметакрилата [3]. Те реакции термического распада полимеров, которые ранее считались идущими по молекулярному механизму, как, например, разложение поливинилхлорида, в результате более поздних исследований также переводятся в разряд цепных [4].

В противоположность полимерным продуктам термический распад конденсационных смол почти не исследовался, несмотря на то, что они до настоящего времени широко применяются в промышленности.

В немногочисленных опубликованных работах [5, 6] приводятся данные, характеризующие продукты распада некоторых типов конденсационных смол. Процесс деструкции в этих работах фиксировался по убыли в весе исходной смолы, лишь в одной из них [7], посвященной окислительно-термической деструкции полисилоксанов, приводится анализ продуктов деструкции, которые по гипотезе, выдвинутой авторами, образуются в результате процесса, протекающего по радикально-цепному механизму.

Так как перед промышленностью стоит задача повышения теплостойкости конденсационных смол, необходимо изыскивать эффективные стабилизаторы и антиоксиданты для этих материалов. Поэтому исследование механизма термической деструкции эпоксидных смол является важной научной задачей. В связи с тем, что термический распад продуктов поликонденсации до настоящего времени почти не исследовался, необходимо в первую очередь накопление фактического материала в этой области.

Настоящая работа посвящена решению этой задачи для эпоксидной смолы марки ЭД-6, полученной на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана, с мол. весом 420.

Изучение процесса деструкции эпоксидной смолы проводилось на приборе, схема которого приведена на рис. 1. Навеска смолы ~0,5 *г* в лодочке *1* помещалась в предварительно нагретую до определенной температуры трубку *2*, соединенную при помощи шлифа с вакуумной системой, которая откачивалась до $2 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. Нагрев трубки производился в электропечи *3*, которая обеспечивала нагрев образца до 600—700°. О кинетике процесса термической деструкции судили по повышению давления в системе во времени за счет выделяющихся газов. Газы, получаю-

щиеся при деструкции, собирались через отросток *4* в предварительно вакуумированную ловушку, где они вымораживались жидким азотом; сконденсировавшиеся при вымораживании продукты исследовались химическими методами, а несконденсировавшиеся газы — при помощи хроматографического анализа. Вода определялась по посинению безводного $CuSO_4$, формальдегид — при помощи реакции с фуксинсернистой кислотой по Шиффу [8]. Смесь газов анализировалась на термохроматографе ХТ-2 [9]. Предварительно при помощи смеси газов H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_3H_6, C_4H_{10} и C_4H_8 известной концентрации строились градуировочные графики. Концентрация отдельных компонентов анализируемой газовой смеси определялась при помощи градуировочных графиков по высоте пиков.

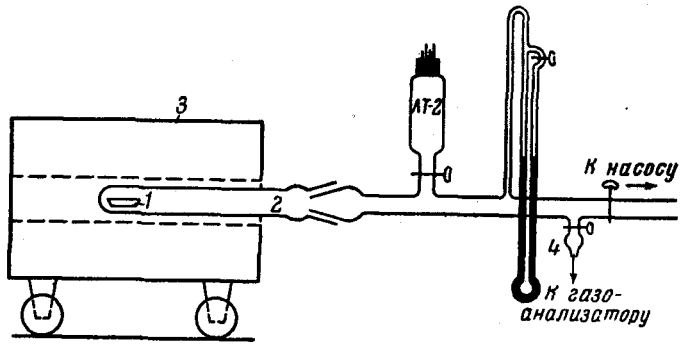


Рис. 1. Схема установки

1 — лодочка; *2* — реакционная трубка; *3* — электрическая печь; *4*—отросток для отбора проб

Наличие эпоксидных групп и гидроксилов определялось по инфракрасным спектрам поглощения исходной смолы и продуктов ее превращения. Растворимые и плавкие продукты в виде тонкого слоя наносились на пластинку из NaCl. Нерастворимый остаток также наносился на пластинку из NaCl в виде пасты с вазелиновым маслом. Спектры снимались на однолучевом инфракрасном спектрометре ИКС-11.

При исследовании деструкции эпоксидной смолы оказалось, что при низких температурах от 200 до 250° из смолы медленно выделяется небольшое количество газообразных продуктов и отгоняется прозрачная бесцветная жидкость, конденсирующаяся в холодных частях трубки. При более высоких температурах скорость образования и количество газовых продуктов резко возрастают, а отгоняющаяся жидкость окрашивается в желтый и коричневый цвет. В лодочке остается неплавкий и нерастворимый остаток, количество которого уменьшается по мере повышения температуры; соответственно этому постепенно возрастает количество отгоняющейся и конденсирующейся жидкости.

Кривые повышения давления при различных температурах в некоторых наших опытах приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что процесс деструкции начинается при 240—250°. Можно предположить, что при таких низких температурах из смолы отгоняются более летучие фракции и выделяется незначительное количество растворенных газов. По мере повышения температуры скорость деструкции быстро возрастает. Максимальные скорости деструкции w возрастают с температурой по закону Аррениуса, как видно из рис. 3, где результаты опытов изображены в координатах $\lg w$ и $1/T$. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую. По наклону этой прямой была рассчитана величина эффективной энергии активации термического распада смолы $E =$ $= 34000$ *кал/моль*. Низкое значение эффективной энергии активации свидетельствует о том, что распад не является простым мономолекулярным

процессом, а происходит по сложному, вероятно, радикально-цепному механизму.

Газовые продукты деструкции переводились в бюретку, откуда отбирался определенный объем, который со струей воздуха поступал в хроматограф. Одна из полученных нами хроматограмм приведена на рис. 4. Как видно из рисунка, лишь окись углерода и метан присутствуют в продуктах деструкции в больших количествах. Результаты хроматографического анализа газов, полученных при деструкции эпоксидной смолы при 345°, приведены в табл. 1.

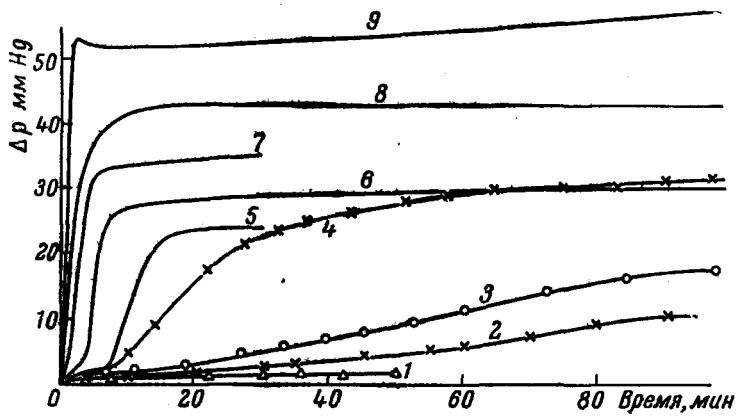


Рис. 2. Кинетика термической деструкции смолы ЭД-6
Кривые *1—9* соответствуют температурам: 200, 243, 250, 277, 300, 326, 342, 405, 500°

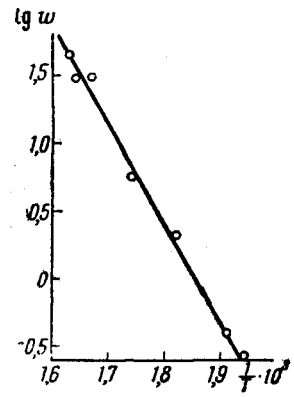


Рис. 3

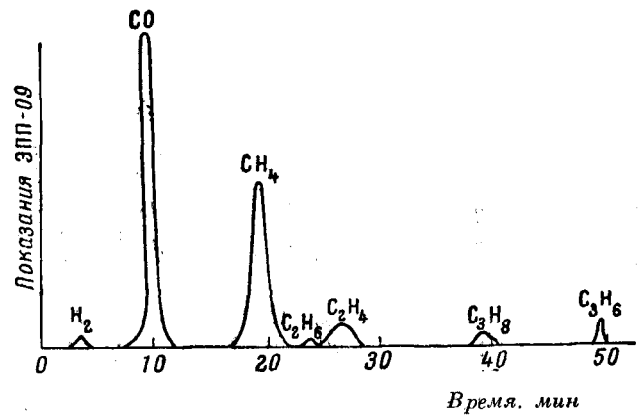


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости термического распада от температуры в координатах $\lg w$ и $1/T$

Рис. 4. Хроматограмма разделения газовых продуктов термической деструкции смолы

Как видно из таблицы, лишь ~2% исходной смолы при термической деструкции превращается в газообразные продукты. Вымороженные продукты термической деструкции смолы обладали резким альдегидным запахом. При помощи реактива Шиффа мы обнаружили в этих продуктах большое количество формальдегида — окраска реактива не пропадала в присутствии HCl.

Для того чтобы выяснить, имеется ли в продуктах деструкции эпоксидной смолы вода, мы внесли каплю вымороженных продуктов в порошок бесцветного $CuSO_4$. Интенсивное посинение порошка, связанное с образованием $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, показало, что в продуктах деструкции действительно имеется вода.

Незначительное количество вымороженной жидкости (~0,05 *г*) показывает, что не более 10% исходной смолы превращается в газы, воду и формальдегид, остальная часть превращается в жидкие продукты и в твердый нерастворимый остаток. Выход жидких продуктов растет с температурой.

Молекулярный вес жидких продуктов, полученных при 345°, оказался равным 270, а при 500°—200. Под действием отвердителей, применяемых для отверждения эпоксидных смол, таких как амины, ангидриды дикарбоновых кислот и др., эта жидкость, так же как смола, переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Таким образом, можно предположить, что образующаяся в процессе деструкции эпоксидной смолы жидкость представляет смесь низкомолекулярных фракций.

Таблица 1

Состав газов при деструкции эпоксидной смолы; $T = 345°$

Газ	Объем, *мл/г*	Выход газа по отношению к смоле, %
CO	11,5	1,5
CH_4	6,5	0,4
H_2	0,1	—
C_2H_6	0,03	0,004
C_2H_4	0,15	0,02
C_3H_8	Следы	—
C_3H_6	0,2	0,03

Для проверки этого предположения были сняты инфракрасные спектры поглощения исходной смолы и жидких продуктов деструкции, полученных при разных температурах. Инфракрасные спектры, снятые от 4 до 13 μ, приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что спектры поглощения исходной смолы и жидкости, полученной при 345°, полностью совпадают. Аналогичные результаты были получены для жидких продуктов, образующихся при более низких температурах. Чтобы удостовериться в полной идентичности строения жидких продуктов деструкции и исходной смолы, были сняты инфракрасные спектры поглощения в коротковолновой области при помощи призмы LiF.

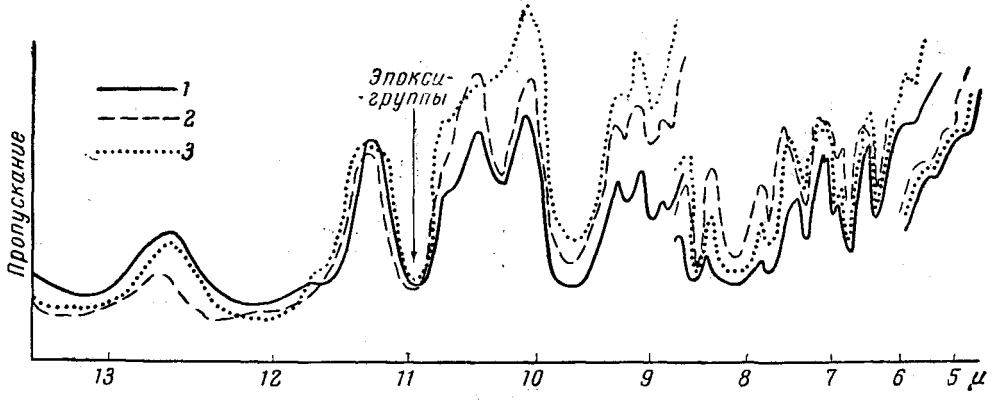


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения исходной смолы ЭД-6 (*1*) и жидких продуктов, полученных при 345 (*2*) и 503° (*3*)

Как видно из рис. 6, полосы поглощения группы CH и широкая полоса поглощения гидроксилов, связанных водородной связью, исходной смолы и жидких продуктов деструкции идентичны. Полученные спектры показывают, что предположение о том, что жидкие продукты являются низкомолекулярной фракцией смолы, оказалось правильным. Наличие эпоксидных групп в этой жидкости объясняет ее способность отверждаться, т. е. образовывать трехмерные структуры.

Следует отметить, что инфракрасные спектры жидких продуктов, полученных при более высоких температурах, например при 500°, несколько

отличаются от спектров исходной смолы, а именно в этих спектрах отсутствует полоса поглощения в области 10,2 μ. Однако полоса поглощения эпоксидной группы сохраняется.

Чтобы удостовериться в том, что твердый нерастворимый остаток подвергся глубоким необратимым химическим изменениям, были сняты его инфракрасные спектры поглощения. Для этого были отобраны пробы твердого остатка в различные моменты времени после начала деструкции при 345°. На рис. 7 изображены спектры поглощения исходной смолы и твердого остатка, отобранного через 2,5 и 5 мин. после начала опыта. Из рис. 7 видно, что полоса поглощения эпоксидной группы, сохраняющаяся в течение первых минут деструкции, через 5 мин. исчезает. Она отсутствует также в спектрах продуктов, отобранных через 18 мин. после начала опыта и в более поздние моменты времени.

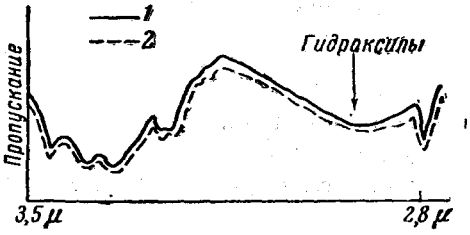


Рис. 6. Инфракрасные спектры поглощения групп CH и OH исходной смолы (*1*) и жидких продуктов (*2*)

Полученные данные позволяют предположить следующую схему протекания процессов при термической деструкции эпоксидной смолы. Низкомолекулярная часть смолы улетучивается и конденсируется на холодных частях реакционной трубки. Этот физический процесс конкурирует с химическим процессом термического разложения, который начинает играть заметную роль лишь при высоких температурах. Более высокомолекулярная часть смолы претерпевает глубокие химические изменения, связанные с образованием окиси углерода, метана, формальдегида и воды. Как

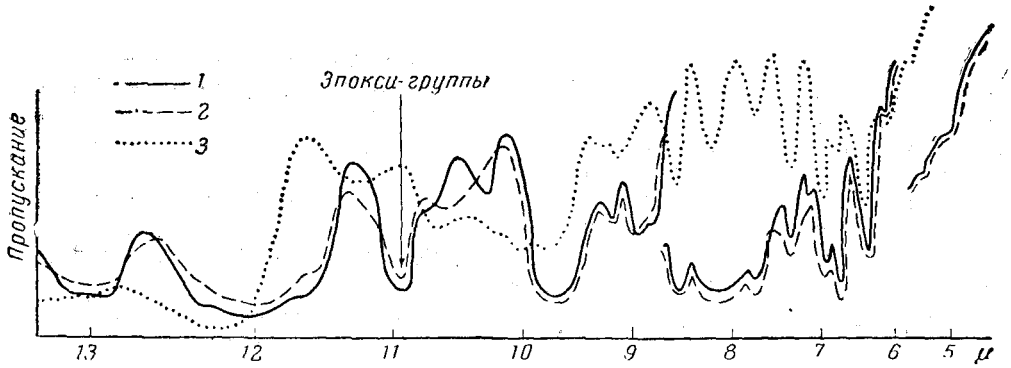


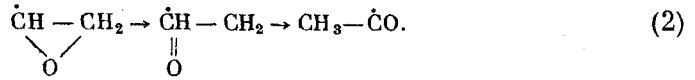
Рис. 7. Инфракрасные спектры поглощения исходной смолы (*1*) и твердого остатка через 2,5 мин. (*2*) и через 5 мин. (*3*) после начала опыта

известно, CO и CH_4 образуются в больших количествах при термическом распаде окиси этилена в газовой фазе [10—12]. Значительные количества CO были найдены также при термическом распаде окиси пропилена [13]. Поэтому можно предположить, что и в случае термического распада эпоксидных смол CO и CH_4 образуются в основном из эпоксидных групп.

Мы предполагаем, что в молекуле эпоксидной смолы при высоких температурах происходит отрыв эпоксидной группы по схеме

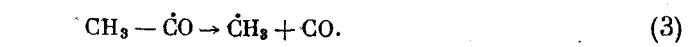
$$R-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \rightarrow RO\dot{C}H_2 + \underset{\diagdown O \diagup}{\dot{C}H-CH_2}\cdot \qquad (1)$$

Далее радикал изомеризуется следующим образом:



(2)

Получающийся ацетильный радикал распадается по реакции



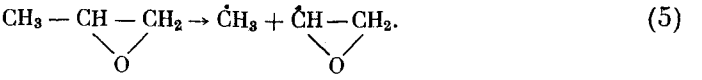
(3)

Метильный радикал отрывает атом водорода у молекулы смолы с образованием метана.

Радикал $ROCH_2$, получающийся по реакции (1), должен распасться с образованием формальдегида по реакции

(4)

Лежащее в основе нашей схемы предположение об отрыве эпоксидной группы весьма близко к гипотезе Лоссинга и Ингольда [14] о механизме пиролиза окиси пропилена. В цитированной работе для объяснения результатов масс-спектрометрического анализа предполагается, что окись пропилена распадается по схеме



(5)

Небольшие количества воды могли выделиться в процессе отверждения смолы за счет образования эфирных мостиков.

Выводы

1. Показано, что эпоксидная смола марки ЭД-6 заметно распадается при температурах выше 240°, причем эффективная энергия активации равна 34 000 *кал/моль*.

2. При распаде смолы образуются жидкие продукты, представляющие собой низкомолекулярную фракцию.

3. Показано, что при термическом распаде смолы образуются окись углерода, метан, формальдегид и вода.

4. Предложена схема радикального процесса распада смолы, начинающаяся с отрыва эпоксидной группы.

Научно-исследовательский институт пластмасс
Москва

Поступила в редакцию
30 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, Chemistry of High Polymer Degradation Processes. London, 1956.
2. H. H. G. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers. N. Y., 1955.
3. С. Е. Блеслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоид. ж., **20**, 403, 1958.
4. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., **35**, 3, 1959.
5. E. J. Arlman, J. Polymer Sci., **12**, 547, 1954.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 221.
7. S. Bywatter, J. Phys. Chem., **57**, 879, 1953.
8. Г. Майер, Анализ и определение строения органических веществ. Гостехиздат, Харьков, 1935.
9. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Химич. наука и пром-сть, **4**, 207, 1959.
10. W. W. Heckert, E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., **51**, 2706, 1929.
11. F. O. Rice, W. R. Johnston, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 214, 1934.
12. K. H. Mueller, W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1458, 1951.
13. H. W. Thompson, M. Meissner, Trans. Faraday Soc., **34**, 1222, 1938.
14. F. P. Lossing, K. U. Ingold, A. W. Tickner, Disc. Far. Soc., **14**, 34, 1953.

INVESTIGATIONS INTO THE THERMAL DEGRADATION OF CONDENSATION RESINS. I. THE THERMAL DEGRADATION OF EPOXIDE RESINS

M. B. Neiman, L. I. Golubenkova, B. M. Kovarskaya, A. S. Strizhkova, I. I. Levantovskaya, M. S. Akutin, V. D. Moiseev

Summary

The epoxide resin ED-6 has been shown to decompose noticeably at temperatures above 240° with an effective activation energy 34 000 cal/mole. Liquid decomposition products comprising low molecular fractions are formed. Among the decomposition products carbon monoxide, methane, formaldehyde and water have been shown to appear. A radical mechanism for the degradation of the resin has been proposed, beginning with cleavag of the epoxide group.