

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III

№ 4

1961

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ

III. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

*М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова,
А. И. Сиднев, М. С. Акунин*

Термическая деструкция низкомолекулярной эпоксидной смолы ЭД-6 и эпоксидной смолы, отверженной полиэтиленполиамином и малеиновым ангидридом, была изучена в работах [1, 2]. Было показано, что термическая деструкция является радикально-цепным процессом. Стабильные радикалы, образующиеся при термической деструкции отверженных эпоксидных смол, были обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса в работе [3].

Так как при эксплуатации эпоксидных смол при повышенных температурах в присутствии воздуха смола может окисляться, мы провели в настоящей работе исследование термоокислительной деструкции эпоксидных смол, отверженных полиэтиленполиамином (ПЭПА) и малеиновым ангидридом (МА). До настоящего времени работ, посвященных этому вопросу, опубликовано не было. В обзорных статьях также не приводится данных о термическом окислении отверженных эпоксидных смол [4].

Результаты эксперимента

Опыты производили на установке, схема которой приведена на рис. 1. Отверженную смолу в виде тонкого порошка помещали в реакционные сосуды 8, которые на шлифах присоединяли к вакуумной установке. Каждый реакционный сосуд соединяли с манометром 2. В установке было пять реакционных сосудов, что позволяло одновременно проводить пять опытов. После откачки установки вакуумным насосом, контролировавшейся вакуумметром 1, в пробирки впускали очищенный сухой кислород из колбы 6. Давление кислорода (мм рт. ст.) в реакционных сосудах определяли при помощи манометров 5. После выпуска кислорода каждый реакционный сосуд отключали от системы при помощи кранов 9. За изменением давления в каждом реакционном сосуде можно было следить по показаниям манометров 2. После подготовки всех пробирок термостат 4, заполненный силиконовым маслом, нагретым до температуры опыта, поднимали, причем пробирки погружали в масло. Масло перемешивали мешалкой 3. При помощи контактного термометра 7 и электронного реле температуру термостата поддерживали при заданном постоянном значении с точностью $0,1^\circ$.

Опыты показали, что в реакционных сосудах с отверженной эпоксидной смолой, нагретых до различных температур в интервале от 160 до 250° , давление кислорода в течение некоторого времени τ остается постоянным. Затем давление начинает падать, как показано на рис. 2, где для примера приведены кинетические кривые термоокислительной деструкции эпоксидной смолы, отверженной ПЭПА. Величина периода индукции τ характеризует устойчивость смолы против окисления. Из рисунка видно, что по мере возрастания давления кислорода период индукции закономерно сокращается.

Мы произвели ряд серий опытов по исследованию термоокислительной деструкции эпоксидной смолы ЭД-6, отверженной 7,0% ПЭПА. Опыты

¹ Конструкция установки была разработана в Институте химической физики АН СССР Ю. А. Шляпниковым и В. Б. Миллером.

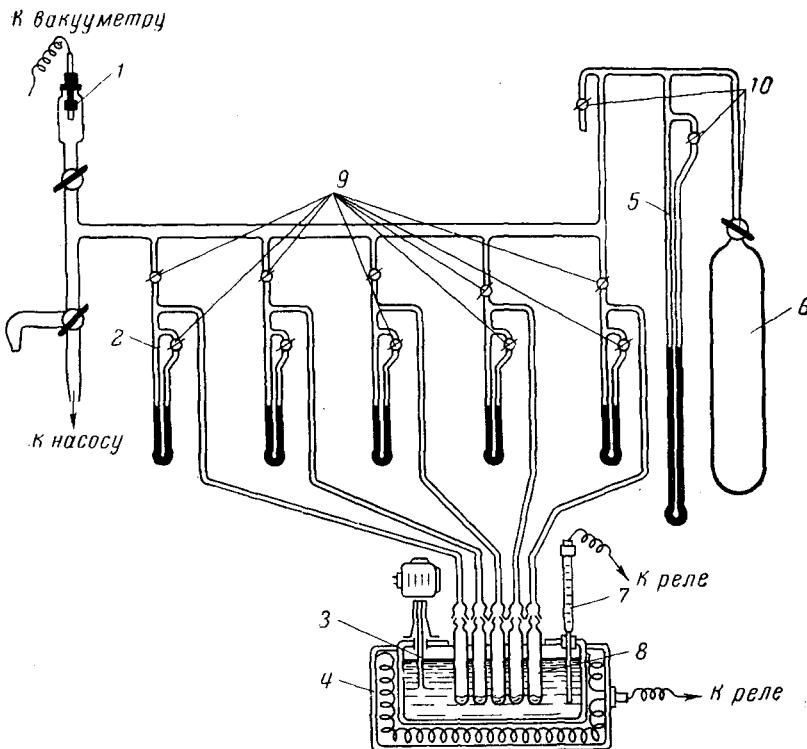


Рис. 1. Схема установки:

1 — лампа вакуумметра; 2 — манометр; 3 — мешалка; 4 — терmostат; 5 — манометр;
6 — колба с кислородом; 7 — контактный термометр; 8 — реакционный сосуд (реакционная бирка); 9, 10 — краны

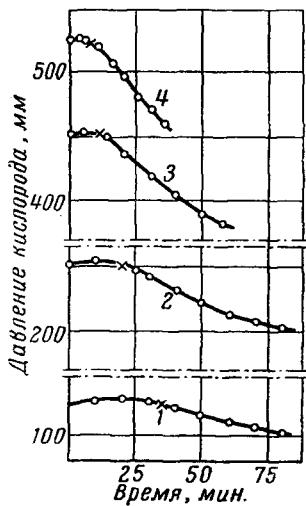


Рис. 2

Рис. 2. Изменение давления кислорода в зависимости от продолжительности термоокислительной деструкции смолы ЭД-6, отверженной 7,0% ПЭПА:
1 — 124; 2 — 252; 3 — 452; 4 — 525 мм О₂. Температура 200°

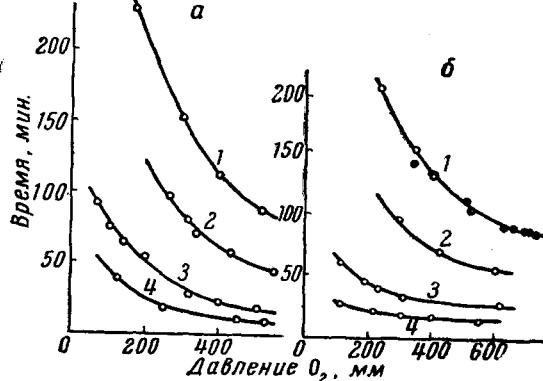


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость периода индукции от давления кислорода при термоокислительной деструкции смолы ЭД-6:
а — отверженной ПЭПА: 1 — 160°; 2 — 170°; 3 — 180°; 4 — 200°. б — отверженной МА: 1 — 200°;

2 — 220°; 3 — 230°; 4 — 250°

проводили в интервале давлений кислорода от 70 до 600 м.м и интервале температур от 160 до 200°. Результаты этих опытов изображены на рис. 3, а. Как видно из рисунка, периоды индукции закономерно сокращаются при повышении температуры и давления кислорода. Аналогичные опыты были проведены со смолой ЭД-6, отверженной 30% МА. Результаты этих опытов изображены на рис. 3, б. Периоды индукции при окислении смолы, отверженной МА, также закономерно уменьшаются по мере повышения температуры и давления кислорода. Хорошая воспроизводимость опытов видна из кривой, полученной при 200°. На этой кривой точками, кружками и наполовину зачерненными кружками изображены результаты трех серий опытов, проведенных в идентичных условиях.

Наличие периодов индукции при термоокислительной деструкции отверженных эпоксидных смол указывает на автокатализический характер реакции. По аналогии с термоокислительной деструкцией других полимеров можно предположить, что окисление эпоксидных смол является цепной реакцией с вырожденными разветвлениями.

Промежуточными продуктами, ответственными за вырожденные разветвления при окислении полипропилена, являются гидроперекиси [5]. Мы предположили, что при окислении отверженных эпоксидных смол вырожденные разветвления также связаны с распадом гидроперекисей, образующихся в процессе окисления. Образование гидроперекисей можно было бы объяснить падение давления кислорода, наблюдавшееся нами при термоокислительной деструкции эпоксидных смол.

Для проверки этого предположения мы провели ряд опытов по определению перекисей в образцах окисленных эпоксидных смол. Обрабатывая окисленные эпоксидные смолы кислым раствором КJ, мы наблюдали выделение свободного йода, который оттитровывался раствором гипосульфита. Опыты показали, что в окисленных отверженных эпоксидных смолах образуются перекисные соединения. Концентрация перекисей в смоле, отверженной ПЭПА, значительно больше, чем в смоле, отверженной МА. Концентрация перекисей в начале процесса возрастает по экспонциальному закону с увеличением продолжительности окисления.

Описанные опыты позволяют считать вероятным предположение о том, что окисление отверженных эпоксидных смол идет по цепной реакции через алкильные и перекисные радикалы с образованием гидроперекисей. Распад последних приводит к разветвлениям, что связано с автоускорением процесса.

Наши опыты показали, что эпоксидная смола, отверженная ПЭПА, начинает окисляться с заметной скоростью при 150°, а смола, отверженная МА, — при 200°.

В таблице приведены температуры окисления некоторых полимерных материалов для сравнения их стабильности со стабильностью эпоксидных смол.

Температуры начала окисления некоторых полимеров
при давлении кислорода 500 м.м

Полимер	Темпера- тура, °С
Полипропилен	100
Полиформальдегид	135
Эпоксидная смола, отверженная ПЭПА	150
Эпоксидная смола, отверженная МА	200
Поликарбонаты	250

Из таблицы видно, что по стабильности против окисления отверженные эпоксидные смолы в ряду полимеров занимают среднее место.

Обсуждение результатов

Мы уже указывали на то, что период индукции при окислении отверженных эпоксидных смол уменьшается при повышении давления кислорода. Представляло интерес описать зависимость τ от P_{O_2} эмпирической формулой. Оказалось, что результаты наших опытов с эпоксидной смолой, отверженной ПЭПА, хорошо описываются эмпирической формулой:

$$\tau P = \text{const.} \quad (1)$$

Насколько хорошо формула (1) описывает результаты опытов, видно из рис. 4, б, где наши экспериментальные точки изображены в координатах τ и $1/P$. При всех температурах точки хорошо ложатся на прямые, проходящие через начало координат, что свидетельствует о приемлемости формулы (1).

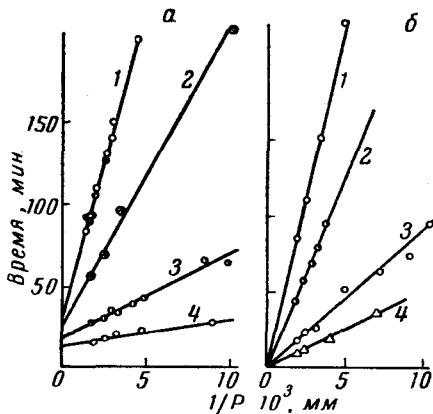


Рис. 4

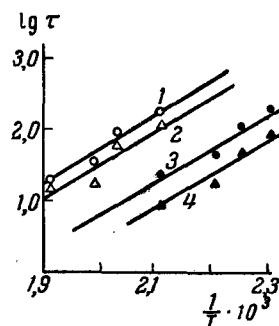


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость периода индукции термоокислительной деструкции смолы ЭД-6 от давления кислорода в координатах τ и $1/P$
а — отверженной МА: 1 — 200°; 2 — 220°; 3 — 230°; 4 — 250°; б — отверженной ПЭПА:
1 — 160°; 2 — 170°; 3 — 180°; 4 — 200°

Рис. 5. Зависимость периода индукции от температуры в координатах $\lg \tau$ и $10^3/T$
Смола ЭД-6, отверженная МА, при $p = 300$ мм (1) и при $p = 500$ мм (2).
Смола ЭД-8, отверженная ПЭПА, при $p = 200$ мм (3) и $p = 500$ мм (4).

Результаты опытов со смолой, отверженной МА, хорошо описываются формулой:

$$\tau = a + \frac{b}{P}, \quad (2)$$

о чем свидетельствует рис. 4, а, где наши экспериментальные точки изображены в координатах τ и $1/P$. В согласии с формулой (2) при всех температурах точки хорошо ложатся на прямые линии. Величины a и b формулы (2) возрастают с повышением температуры.

Таким образом, результаты всех наших опытов хорошо описываются формулой (2), причем в случае смолы, отверженной ПЭПА, $a \approx 0$.

Представляло интерес выяснить закон убыванию периода индукции при возрастании температуры. Если величины a и b в формуле (2) одинаково зависят от температуры, то можно предположить, что τ убывает с температурой в согласии с формулой:

$$\tau = A \cdot e^{-\chi/RT}. \quad (3)$$

Для проверки этого предположения мы на рис. 5 представили результаты наших опытов в координатах $\lg \tau$ и $1/T$.

Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямые, из наклона которых следует, что величина γ в формуле (3) равна 22000 кал/моль.

Выводы

1. Показано, что по стабильности против окисления отверженные эпоксидные смолы занимают среднее место в ряду полимерных веществ.

2. Показано, что период индукции при окислении отверженных эпоксидных смол изменяется с температурой и давлением кислорода в согласии с формулой

$$\tau = (Q_1 + (b_1/P)) e^{\gamma/RT}$$

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
14 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Kovarskaya, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Мойсеев, Высокомолек. соед., 1, 1531, 1959.
2. М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, Пластич. массы, 2, 1000, 1960.
3. М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, Докл. АН СССР, 110, 700, 1960.
4. R. W e g l e r, Angew. Chem., 67, 582, 1955.
5. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Ладеर, Высокомолек. соед., 1, 1696, 1959.

INVESTIGATION OF THE DEGRADATION OF CONDENSATION RESINS. III. THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF HARDENED EPOXY RESINS

*M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya, M. P. Yazvikova, A. I. Sidnev,
M. S. Akutin*

Summary

Thermooxidative degradation of epoxide resins hardened by polyethylenepolyamine and maleic anhydride is a self-accelerated chain reaction during which hydroperoxide accumulates in the resin. The induction period τ of the reaction diminishes with increase in oxygen pressure P and with temperature T according to the equation: $\tau = (a_1 + b/p)e^{\gamma/RT}$, where $\gamma/RT = 22000$ cal/mole.