

УДК 541.64 : 547.551

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДОВ  
И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

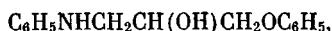
*Жорина Л.А., Зархин Л.С., Зеленецкий А.Н.,  
Каракозова Е.И., Кармилова Л.В., Кумпаненко Е.Н.,  
Мельников В.П., Нечволовода Е.М., Прут Э.В.*

Методом ТГА, ДТА, ЭПР, ГЖХ, ИК- и масс-спектрометрии изучена деструкция сетчатых полимеров, полученных на основе диглицидиловых эфиров диленолов и ароматических диаминов, и установлен цепной характер как термоокислительной, так и термической деструкции. NH-группы ароматических аминов и продукты их окисления являются ингибиторами окисления 2-оксициропиленовых фрагментов цепи сетчатого полимера. Основными реакциями, протекающими при  $T \geq 100^\circ$  в присутствии недостаточного для полного окисления полимера количества кислорода являются термической распад алифатических радикалов, возникающих на цепи сетчатого полимера, и их взаимодействие с ароматическими фрагментами сетки.

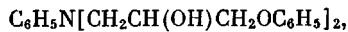
Работа посвящена изучению механизма термоокислительной и термической деструкций сетчатых полимеров — продуктов реакции диглицидиловых эфиров фенолов и ароматических аминов, взятых в различных соотношениях. Ранние исследования полимеров такого типа проводили в основном на стехиометрических системах [1—5]. До настоящего времени неясны вклад гомолитических реакций расщепления связи и цепных процессов, инициированных окислением, роль исходной структуры сетки и участие концевых групп в реакциях деструкции и синтеза молекулярных цепей сетчатого полимера. Сравнение деструкции сетчатых полимеров с различной концентрацией концевых групп и низкомолекулярных соединений, моделирующих различные фрагменты молекулярной цепи, позволяет решить некоторые из этих вопросов.

**Получение полимерных пленок и модельных соединений.** Полимеры получали реакцией диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) с *m*-фенилендиамином (МФДА) или 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС). Исходные эфир и амины — индивидуальные, хроматографически чистые вещества [6]. Полимерные пленки (50—100 мкм) с различной густотой сетки получали по стандартной методике [6] при соотношении эпоксигруппы: аминогруппа-1,4 (полимер А); 2,8 (полимер Б) и 2 (стехиометрия, полимер В). Температурно-временные режимы отверждения для системы ДГЭР — МФДА: либо 60°, 7 ч (для А и В) и 11 ч (для Б), либо ступенчатый режим — 60, 80 и 100° по 2 ч (для всех полимеров); для системы ДГЭР: ДАДФС 130 и 150° по 2 ч. Степень отверждения, оцененная калориметрически и по эпоксидным числам [7], достигла 85—95%.

Получение и константы низкомолекулярных соединений, моделирующих строение сетчатого полимера — 2-окси-3-феноксипропиланилина



*bis*-(2-окси-3-феноксипропил) анилина



ДЗА

и тетразамещенного *m*-фенилендиамина



ТЗ МФДА

описаны в работах [8, 9].

**Термолиз и термоокисление.** Эти процессы изучали при динамическом (ТГА, ДТА) и изотермическом режимах нагревания (навески образцов 20–150 мг, державтограф). Изотермические режимы и ампульную методику отбора газообразных проб в специальные, охлаждаемые ( $-196^\circ$ ) и отпиваляемые отростки применяли в кинетических исследованиях. Все пленки предварительно подвергали мягкому прогреванию в вакууме ( $120$ – $130^\circ$ , 30 мин) для удаления сорбированной воды. Кинетику деструкции изучали гравиметрически, по поглощению кислорода, накоплению летучих продуктов, по составу олигомерной фракции и накоплению долгоживущих свободных радикалов.

**Анализ продуктов.** Летучие продукты деструкции анализировали с помощью ГЖХ (хроматограф фирмы «Рюе-Упісам»: детекторы — катарометр и ДИП; разделяющие фазы — ПЭГ = 400 и 6000; апелозоны L и Q; SE-30, 1,2,3-*трист-цианэтоксипропан*, силикагель, молекулярные сита) и масс-спектрометрически (масс-спектрометр фирмы «Varian» с полевой ионизацией [9]). Жидкие олигомерные продукты анализировали тонкослойной хроматографией их растворов в ацетоне [8]. Нерастворимые полимерные продукты характеризовали по функциональности (ИК-спектрометрия, UR-10). Перекисные соединения определяли иодометрически в бензол-пропанольной вытяжке. За образованием и превращениями свободных радикалов следили с помощью метода ЭПР (прибор ЭПР-2, ИХФ).

**Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ деструкции.** Кривая ТГА для деструкции полимеров в присутствии кислорода имеет две отчетливо выраженных области: первая обусловлена, по-видимому, чисто термическими превращениями и наблюдается также при нагревании в аргоне, а вторая — окислительными (рис. 1).

Пик при  $250^\circ$  на кривой ДТА, полученной в аргоне и на воздухе, относится к реакции остаточных эпоксигрупп с гидроксильными, возникающими при формировании сетки. Эта реакция показана в работе [6]. Смещение пика ДТА в область более высоких температур у пленок, полученных с ДАДФС, связано с понижением по сравнению с МФДА основностью ДАДФС (амин, по-видимому, является катализатором реакции эпоксид — гидроксил). Данные ТГА свидетельствуют об ингибирующем влиянии амина на термоокислительную деструкцию: потери веса пленок, полученных при избытке амина (рис. 1, б, кривая 1), ниже, чем в случае стехиометрических соотношений (кривая 3) и приближаются к потерям веса пленок, полученных с ДАДФС (кривая 5).

**Образование и превращения свободно-радикальных центров при мягком термоокислении эпоксидных сеток.** При масс-спектроскопическом изучении термической деструкции полимера В продукты распада наблюдали уже при  $230$ – $250^\circ$ , видимо, вследствие присутствия в полимере примесей гидроперекисей, инициирующих деструкцию. В связи с этим мы исследовали окислительные превращения эпоксидных полимеров в условиях отсутствия весовых потерь и летучих продуктов в хроматографически определимых количествах. Кинетику окисления изучали по изменению интенсивности сигнала ЭПР (симметричный, неразрешенный синглет шириной  $\Delta H=14,5$ – $15$  Гц, который у образцов, отверженных в вакууме, отсутствует). Окисление эпоксидных полимеров начинается при достаточно низких температурах ( $\sim 100^\circ$ , т. е. ниже температуры стеклования) и первым актом его является, по-видимому, окисление NH-групп. Так, окисление (давление  $O_2$  60–79 кПа) модели МЗА можно наблюдать по сигналу ЭПР при  $80$ – $85^\circ$  уже после 40 мин, а то время как у ДЗА не возникает сигнала ЭПР даже при нагревании до  $120^\circ$  в течение 36 ч. МФДА окис-

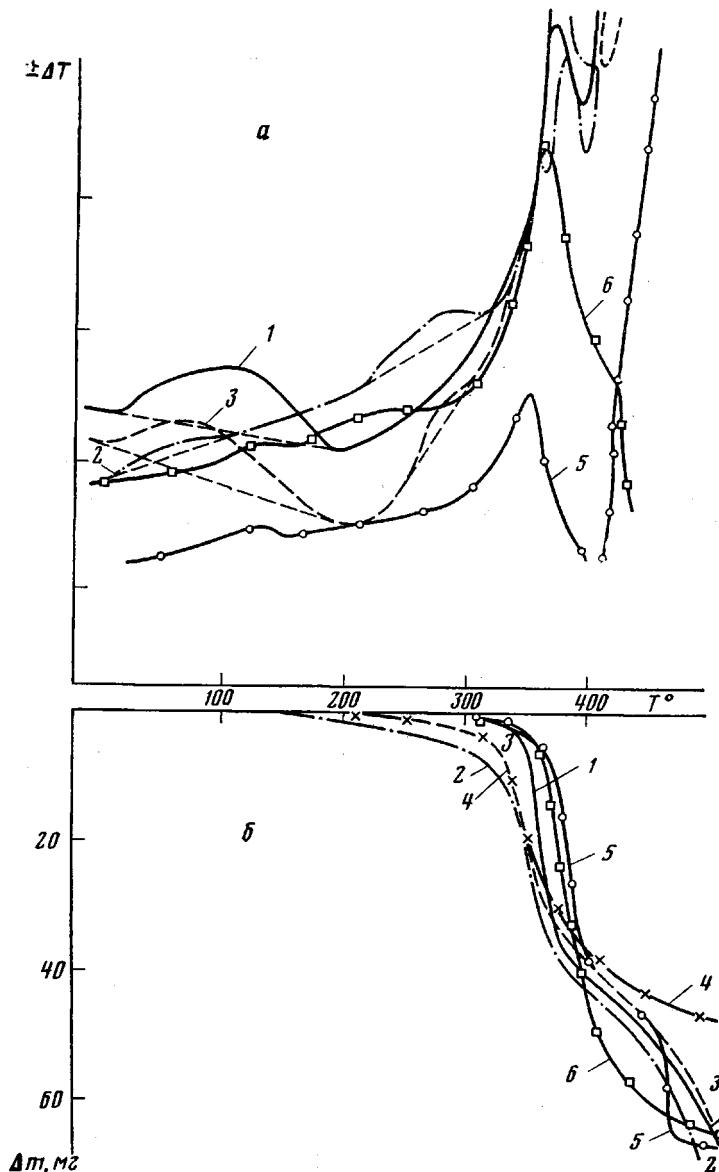


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) пленок трехмерных эпоксидных полимеров на основе ДГЭР: 1–4 – отвердитель МФДА; 5, 6 – ДАДФС; 1–3, 5 – на воздухе; 4, 6 – в аргоне. О:  $\text{NH}=1,4$  (1); 2,8 (2); 2,0 (3–6). Скорость нагревания 5 град/мин; навеска 0,1 г; толщина пленки 100 мкм

ляется с образованием радикалов при температурах, близких к т. пл. ( $\sim 78-80^\circ$ ).

Из данных по низкотемпературному (в области температуры стеклования) окислению полимеров А – В следует, что сетки, полученные при избытке амина, окисляются с наибольшей скоростью и содержание свободных радикалов  $[R]_{\max}$  в них наибольшее (рис. 2, а, кривая А). Наименьшее  $[R]_{\max}$  характерно для сеток, полученных при избытке эпоксидных групп (рис. 2, а, кривая Б). Из табл. 1 следует, что количество поглощенного кислорода  $\Delta[\text{O}_2]$  сравнимо с  $[R]_{\max}$ .

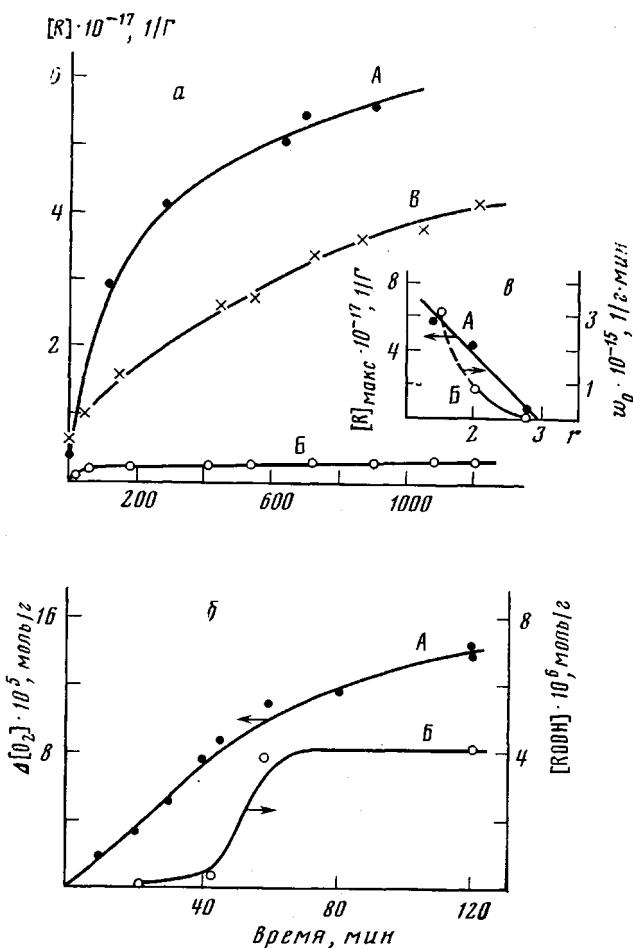


Рис. 2. Кинетические кривые накопления стабильных радикалов (а) и перекисей (б) при окислении полимеров А – В ( $P_{O_2}^0=77,9$  К кПа,  $120^\circ$ ), а также зависимость скорости образования радикалов  $w_0=d[R]/dt$  и  $[R]_{\text{макс}}$  от соотношения эпоксигруппы : аминогруппы  $r$  в исходной смеси (б)

Скорость накопления радикалов  $d[R]/dt$ , значение  $[R]_{\text{макс}}$  и начальные скорости поглощения кислорода  $\left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt}\right)_0$  пропорциональны количеству NH-групп в исходной системе (рис. 2, в, кривые А, Б). Скорости накопления ROOH у полимера с избытком NH-групп и МЗА одинаковые, что указывает на одинаковый механизм образования перекисей в этих соединениях. Следовательно, и поглощение кислорода полимером А без периода индукции – следствие окисления NH-связей, которое проявляется в возникновении сигнала ЭПР (по-видимому, его дают иминоксильные, иминные радикалы и продукты их превращений). Период индукции накопления алкилгидроперекисей у полимеров А (рис. 2, б, кривая Б) – результат ингибирующего действия остаточных NH-групп, которое проявляется и в ТГА. Этот ингибирующий эффект выражается также в понижении значений предельного выхода перекисей и соотношения  $[\text{ROOH}]/\Delta[\text{O}_2]$  (табл. 2) у полимера А по сравнению с полимером Б, у которого NH-группы практически отсутствуют.

Рост оптической плотности полосы валентных колебаний C=O при  $120^\circ$  указывает на наличие окисления полимерной цепи в начальной стадии

дии деструкции. Поскольку значения  $d[R]/dt$  и  $[R]_{\max}$  образовавшихся радикалов увеличиваются с ростом концентрации кислорода в системе (рис. 3), наблюдаемые методом ЭПР радикалы являются продуктами окисления. На отсутствие диффузионных ограничений реакции  $O_2$  с полимером указывают совпадение скорости накопления перекисей у твердого полимера и у жидкой модели, порядок скорости реакции накопления ра-

Таблица 1

Расход  $O_2$  и накопление радикалов при окислении пленок эпоксидных полимеров различного состава.

(Навеска полимера 0,15 г;  $(P_{O_2})_0 = 77,94$  кПа; 120°)

Параметр	Значение параметра для полимера		
	A	B	V
$\text{—O—} : \text{NH}$	1,4 : 1	2,8 : 1	2,0 : 1
Свободные NH-группы, 1/г	$8,3 \cdot 10^{19}$	$0,5 \cdot 10^{19}$	$3,0 \cdot 10^{19}$
$T_c^*$	105–110	<100	115–130
$[O_2]_0$ , моль/г	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
$\Delta [O_2]$ за 10 ч, моль/г	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$\frac{d [O_2]}{dt} = w_{\max}$ , моль/г·с	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$\frac{d [O_2]}{dt} = w_0$ , моль/г·с	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[R]_0$ , 1/г	$0,7 \cdot 10^{17}$	$0,8 \cdot 10^{16}$	$0,8 \cdot 10^{17}$
$[R]_0$ после термообработки, 1/г	$0,4 \cdot 10^{17}$	$0,2 \cdot 10^{16}$	$0,54 \cdot 10^{17}$
$\frac{d [R]}{dt}$ , 1/гс	$5,4 \cdot 10^{13}$	$0,2 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{13}$
$[R]_{\max}$ , 1/г	$5,6 \cdot 10^{17}$	$0,25 \cdot 10^{17}$	$4,0 \cdot 10^{17}$
$\frac{[R]_{\max}}{\Delta [O_2]}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

дикалов (рис. 3), равный 3/2, зависимости  $[R]_{\max}$  и  $d[R]/dt$  от соотношения NH:  $\text{—O—}$  и значения эффективной энергии активации окисления  $E_{\text{eff}}$  (табл. 2, 3).

В малых концентрациях стабильные радикалы присутствуют и в исходных свежеотверженных полимерах (табл. 1) и являются продуктами низкотемпературного окисления в ходе отверждения. При прогревании в вакууме эти радикалы погибают по реакции второго порядка (рис. 4), причем константы скорости гибели  $k_r$  меньше в наиболее густых сетках (табл. 3) из-за уменьшения подвижности межузловых цепей. Однако у образцов, окисленных при 120° ( $P_{O_2} = 78$  кПа),  $k_r$  становятся величинами одного порядка (табл. 3). Наиболее сильно понижается значение  $k_r$  у полимеров с избытком эпоксида. Видимо, продукты термоокислительной деструкции (например, фенолы) ускоряют реакцию гидроксил — эпоксид по механизму кислотного катализа, и понижение  $k_r$ , эффективной энергии активации накопления  $E_n$  и гибели  $E_r$  радикалов у полимера В по сравнению с полимером В (табл. 3) вызвано уменьшением длины межузловой цепи вследствие дополнительного спшивания.

**Исследование продуктов деструкции.** Мы определили основные продукты термической деструкции сетчатых полимеров А – В и сравнили их выходы с выходами продуктов деструкции моделей и предварительно окисленных полимеров А – В (табл. 4). У полимера В, в котором количество непрореагировавших концевых групп минимально, соотношение ос-

Таблица 2

Расход  $O_2$  и выход перекисей ROOH при окислении пленок полимеров и модельных соединений МЗА и ДЗА

Параметр	Значение параметра для полимера (модели)											
	А		Б		В				МЗА		ДЗА	
$P_{O_2}$ , кПа	77,80	77,80	77,80	77,94	77,94	77,94	77,94	77,94	77,54	77,54	77,54	77,54
$T^\circ$	120	25	120	25	25	25	120	20	120	20	120	120
Время, мин	120	3780	1200	43 000	13 000	600 000	120	3900	480	3900	480	480
$[ROOH]$ , моль/г	$3,9 \cdot 10^{-6}$	—	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0	0	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0	—	—
$[H_2O]$ , моль/г	—	0	—	0	0	—	—	—	$2,3 \cdot 10^{-5}$	—	0	—
$\frac{[ROOH]}{\Delta [O_2]}$	0,035	—	0,070	—	—	—	—	—	0,064	—	—	—
$\frac{d[ROOH]}{dt}$ , моль/г·с	$3,2 \cdot 10^{-9}$	—	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$6,9 \cdot 10^{-12}$	—	$1,3 \cdot 10^{-12}$	—	—	$1,4 \cdot 10^{-9}$	—	—	—
$\Delta [O_2]$ , моль/г	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
$\frac{d[O_2]}{dt}$ , моль/гс	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	—
$E$ , кДж/моль	142,0	142,0	105,5	105,5	105,5	105,5	105,5	—	—	—	—	—

новых продуктов деструкции — ацетона и ацетальдегида (3,35) совпадает с таковым для ТЗ МФДА (3,30), который моделирует строение узла сетчатого полимера. Это указывает на близость механизмов деструкции полимера и модели.

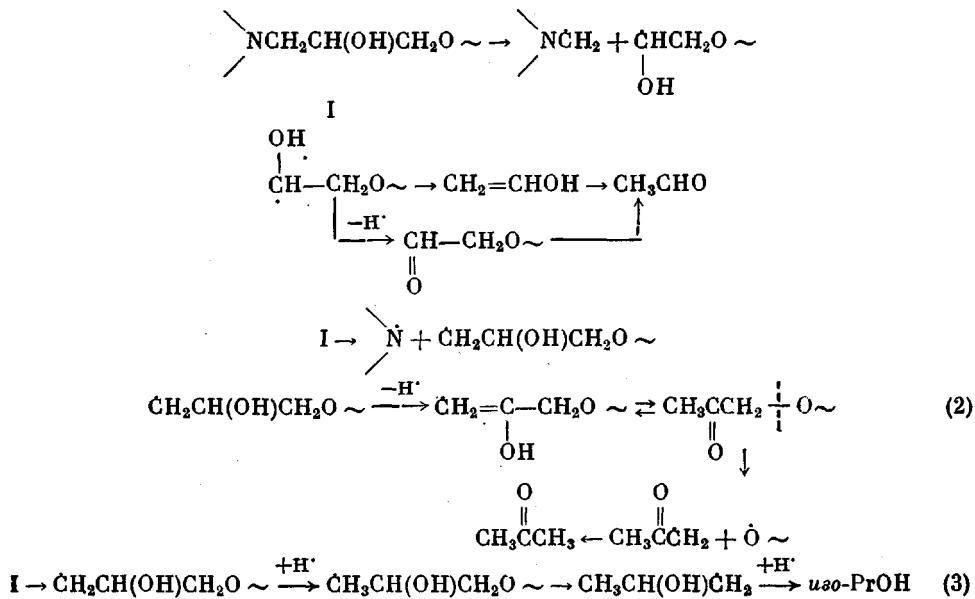
Основными летучими продуктами деструкции, не считая легких углеводородов, являются ацетон, ацетальдегид и изопропанол. Возможны два варианта распада главной цепи сетчатого полимера с образованием ука-

Таблица 3

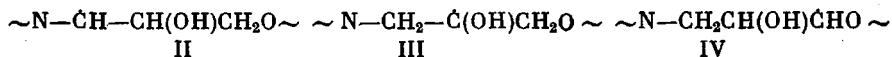
Значения  $k_{\text{аф}}$ ,  $E_{\text{н}}$  и  $E_{\text{г}}$  для первичных радикалов  $R_1$  и радикалов  $R_2$ , образовавшихся при окислении полимеров различного состава

Параметр	Значение параметра для полимера						
	A	B			B'		
$P_{\text{O}_2}$ , кПа	77,94	93,0	53,0	13,0	93,0	53,0	13,0
$k_1 \cdot 10^{22}$ , (R <sub>1</sub> ), г/с	130	2800	2800	2800	2	2	2
$k_2 \cdot 10^{22}$ , (R <sub>2</sub> ), г/с	1,46	1,06	1,06	1,06	0,70	0,70	0,70
$E_{\text{н}}$ , кДж/моль	—	60,0	69,3	60,0	71,0	70,2	71,0
$E_{\text{г}}$ , кДж/моль	—	9,2–10,5	9,2–10,5	9,2–10,5	25,0	25,0	25,0

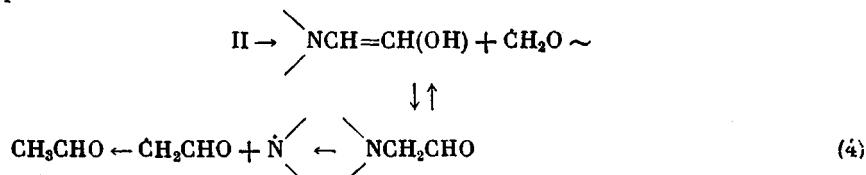
занных продуктов. Первый вариант — гомолитическое расщепление связей алифатического мостика



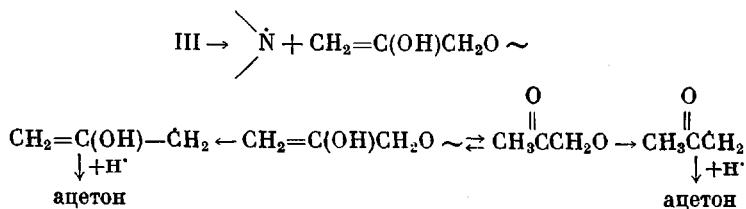
Второй вариант — распад радикалов II–IV, образующихся при передаче цепи на связь C–H окиспропиленового мостика



Например



Радикал IV реагирует аналогично радикалу II, а радикал III легко дает ацетон по схеме



Эти реакции, имеющие достаточно низкие энергии активации (иницирование, возможно, проходит при распаде примесей гидроперекисей,  $\Delta E \approx 125-145$  кДж), должны давать наибольший вклад в образование продуктов деструкции при умеренно низких температурах и незначительных количествах кислорода в системе. Увеличение содержания кислорода будет приводить к образованию пероксильных радикалов и продуктов их

превращений. Поскольку растворимость кислорода в сетчатых полимерах невысока, то продукты реакции алкильных радикалов всегда присутствуют среди продуктов

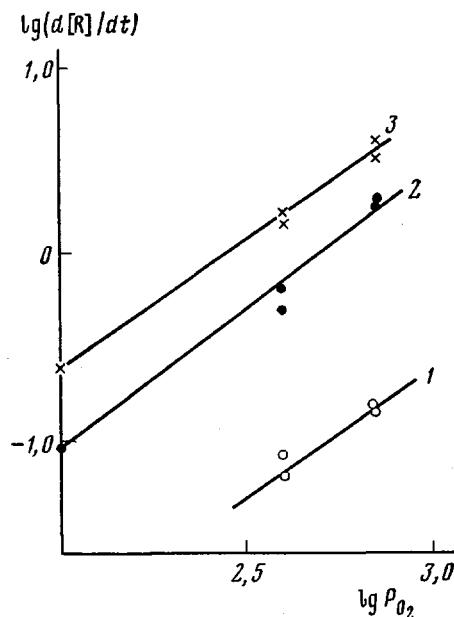


Рис. 3

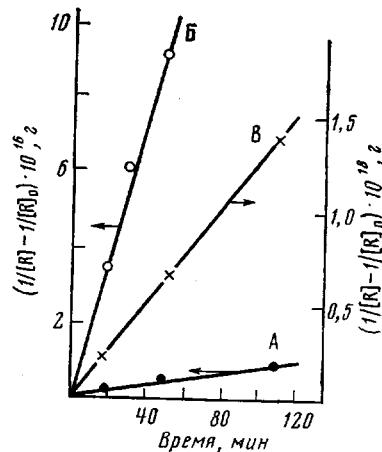


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $d[R]/dt$  от  $P_{O_2}$  для полимера Б при различных температурах (логарифмические аноморфозы): 1 – 100, 2 – 150, 3 – 180°; значения  $n$ : 1 – 1,33, 2 – 1,52, 3 – 1,40

Рис. 4. Линейные аноморфозы кинетических кривых гибели свободных радикалов в координатах реакции второго порядка для полимеров А – В.  $T = 120^\circ$ ,  $p = 1,33 \cdot 10^{-2}$  Па

тов распада. Масс-спектрометрически мы идентифицировали конечные и промежуточные продукты распада алифатического мостика по схемам (1) – (5) [9].

Сравнивая термоокислительную деструкцию моделей МЗА и ДЗА (табл. 5), мы пришли к выводу, что при переходе к полностью замещенной структуре выход продуктов распада по схемам (2), (3) и (5) увеличивается в пересчете на одну оксипропиленовую цепь. Выход ацетальдегида изменяется незначительно. При соответствии механизмов деструкции полимеров и моделей соотношение продуктов деструкции полимеров разного состава (А – В) будет коррелировать с выходом тех же соедине-

ний у МЗА и ДЗА (например,  $\frac{\text{продукт ДЗА}}{\text{продукт МЗА}} = q \frac{\text{продукт В}}{\text{продукт А}}$ ). Коэффициент  $q$  учитывает несоответствие условий деструкции моделей и полимера (жидкий расплав и твердая сетка) и неполное соответствие их структур (нет учета концевых групп). Действительно, для рассматриваемых трех продуктов (ацетальдегид, ацетон и изо-ПрОН (табл. 5, 6) величина  $q$  имеет один порядок (6,8; 15,4; 11,0 соответственно), что свидетельствует о близком механизме деструкции.

Таблица 4

Продукты пиролиза эпоксидных полимеров и ТЗ МФДА окисленных и неокисленных

(Температура пиролиза 300°, время 2 ч, навеска 0,05 г;  
температура предварительного окисления 120°, время 10 ч,  $(P_{O_2})_0 = 59,18$  кПа)

Пик №	Продукт	Площадь хроматографического пика *, мм <sup>2</sup> для полимера и модели					
		А		Б		В	
		окисленный	неокисленный	окисленный	неокисленный	окисленный	неокисленный
1	Легкие газы	4960	2916	13215	7450	1180	1900
2	Окись этилена	0	41	108	0	150	96
3	Ацетальдегид	272	26	3500	2620	75	1854
4	Окись пропилена	0	8	196	153	87	207
5	Пропионовый альдегид	81	12	202	0	0	63
6	Ацетон	1520	474	5147	1460	1122	6074
7	Акролеин	17	15	1180	30	22	146
8	Изопропанол	180	0	424	31	114	134
9	Аллиловый спирт	0	0	30	0	51	55
							8363

\* При чувствительности  $3 \cdot 10^{-10}$ .

Таблица 5

Продукты термоокислительной деструкции и пиролиза модельных соединений МЗА и ДЗА

(Навеска 0,05 г;  $(P_{O_2})_0 = 59,18$  кПа; время 4 ч.; 120°)

Продукт	Концентрация продукта $c \cdot 10^8$ (моль/г) для моделей			
	МЗА		ДЗА	
	окисленный	неокисленный	окисленный	неокисленный
Ацетальдегид	0,23	—	0,38	0,91
Ацетон	0,39	—	4,46	4,87
Изопропанол	1,77	—	9,60	17,40 *

\* Время выдержки образца 8 ч.

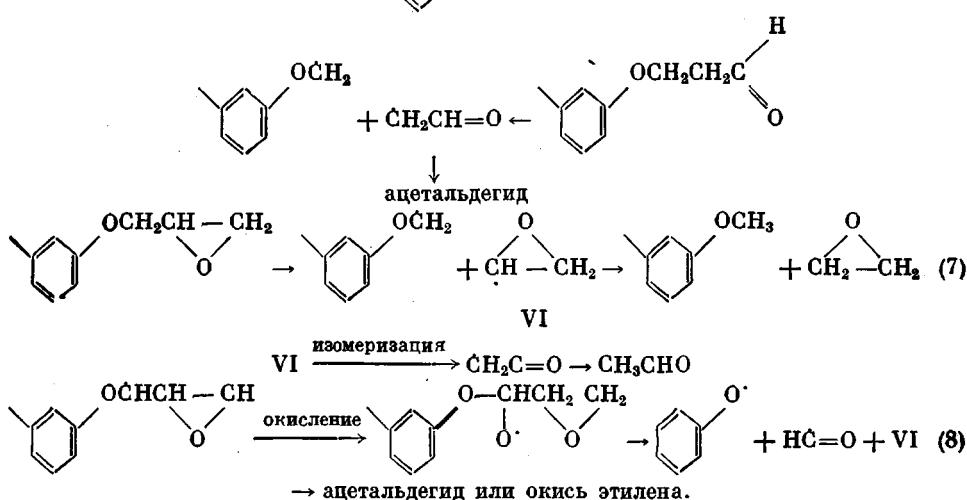
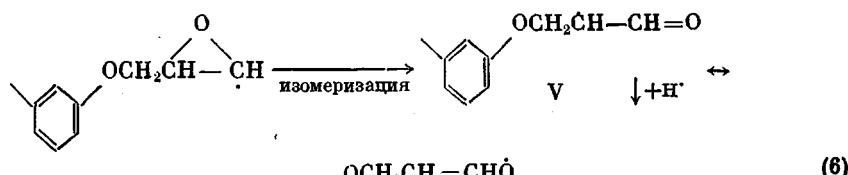
При замене полимера В на Б (количество концевых эпоксидных групп в 6 раз больше) эти коэффициенты совпадают лишь для ацетона и изопропанола (3,6 и 2,94), а для ацетальдегида  $q$  понижается до 0,12. Если учесть, что концевых глицидильных групп в полимере Б в 17 раз больше, чем в А (табл. 1), то избыточный ацетальдегид в продуктах распада полимера Б по сравнению с деструкцией моделей целиком приходится на долю концевых групп.

Таблица 6

Продукты пиролиза полимеров, окисленных и неокисленных  
(Условия опыта как в табл. 4)

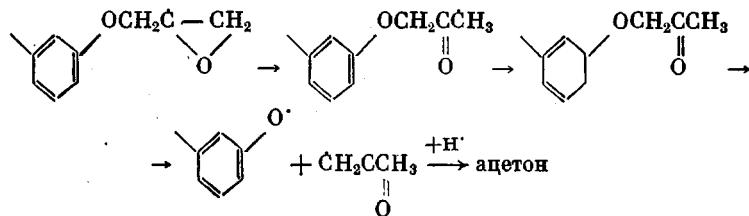
Продукт	Концентрация продукта $c \cdot 10^6$ (моль/г) для полимера					
	А		Б		В	
	окисленный	неокисленный	окисленный	неокисленный	окисленный	неокисленный
Ацетальдегид	0,85	0,08	10,20	7,40	0,23	6,00
Ацетон	2,40	0,72	7,50	2,26	1,77	9,40
Изопропионол	0,78	-	1,40	0,11	0,41	0,47

Можно предположить следующие схемы распада:



Окисление увеличивает выход радикалов V и долю распада по реакциям (6) и (8), что приводит к возрастанию выхода ацетальдегида из полимера Б по сравнению с термической деструкцией.

Ацетон может образоваться и из концевой группы по реакции

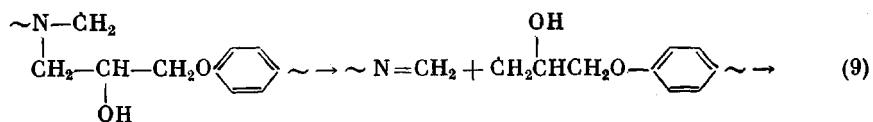


На выход ацетальдегида и ацетона при пиролизе полимеров также влияет ингибирование окисления аминогруппами и их реакции с ацетальдегидом и ацетоном. Продукты альдольной конденсации типа  $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OPh})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , при термоокислении МЗА иденти-

фицированы нами масс-спектрометрически. В случае моделей большое количество растворенного кислорода, реагирующего с NH-группами, и легкость выхода ацетальдегида и ацетона из жидкой фазы в объем уменьшают вклад этих реакций (табл. 6).

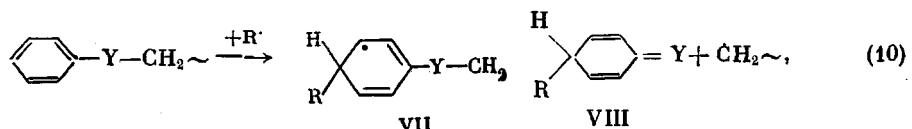
Окисление NH-групп в полимере А также приводит к увеличению выхода CH<sub>3</sub>CHO и ацетона. Однако более глубокое окисление основной цепи в полимерах без NH-групп понижает выход ацетальдегида и ацетона по сравнению с термализом в вакууме.

Изопропанол является не только продуктом гомолитического разрыва связей мостика по схеме (3), но и продуктом инициированного распада. Поскольку выход изо-PrOH растет при переходе от МЗА к ДЗА, можно предположить участие радикалов соседней цепи в его образовании

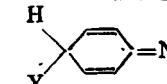


по реакции (3) изо-PrOH.

Теплота этой эндотермической реакции 160–200 кДж/моль. Примечательно, что в продуктах термической деструкции модели PhNEtCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OPh в присутствии следов O<sub>2</sub> изо-PrOH не обнаружен, но найдены продукты реакции этильного радикала [10]. Кроме того, реакции радикального замещения в бензольных кольцах могут приводить к разрыву связей гетероатом – С по схеме

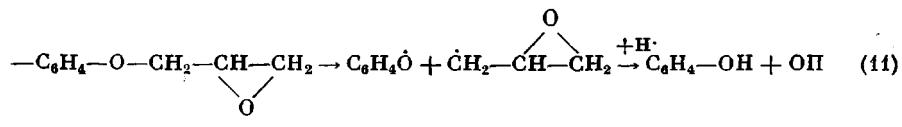


где Y=O или NR', а R – любой радикал, но наиболее вероятно, что это стабильные радикалы типов ArO<sup>·</sup> или ArNAlk. При этом энергия разрыва связи Y–С понижается на 40–60 кДж/моль. Если R'=H, то радикал VII может стабилизироваться передачей атома водорода с образованием ими-

на  =N–CH<sub>2</sub>, поэтому у МЗА выход изо-PrOH ниже, чем у

ДЗА. Радикал VIII далее перегруппированывается в R–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>YH. Указанные реакции обнаруживаются по присутствию в масс-спектрах окисленных МЗА и ДЗА пиков m/e=60 (изо-PrOH), 105 (PhN=CH<sub>2</sub>), 152 (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OPh), 184–186 (PhOPhOH) и пиков, характерных для еще более высокомолекулярных соединений. Продукт с m/e=184 накапливается на стадии окисления и почти полностью исчезает при пиролизе частично окисленной системы, т. е. реакция (10) легче протекает в присутствии O<sub>2</sub>, когда концентрация свободных радикалов в системе высокая.

Окиси этилена и пропилена (ОЭ, ОП), образующиеся при пиролизе – продукты реакций концевых групп, так они отсутствуют при пиролизе модели ТЗ МФДА. Они могут получаться по реакциям (7) или (11)



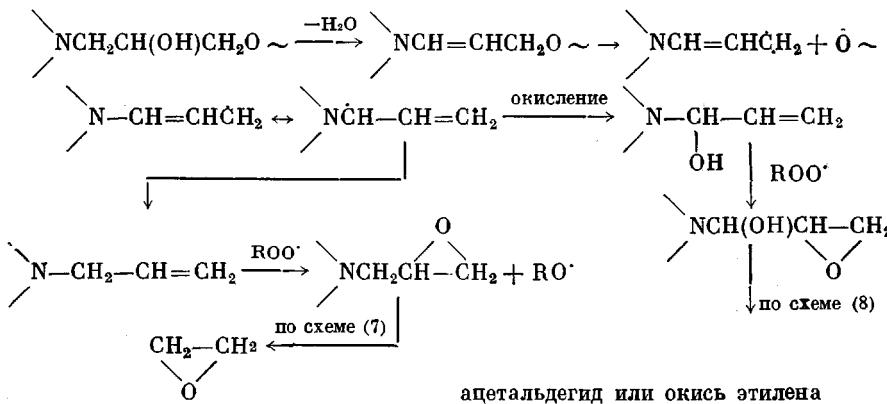
IX

Реакция (11) выгоднее, поскольку приводит к образованию более стабильных радикалов (фенокси-радикала и радикала, сопряженного с изо-

гнутыми  $\sigma$ -орбиталями кольца). Поэтому при пиролизе концевые группы деструктируют скорее всего по реакции (11).

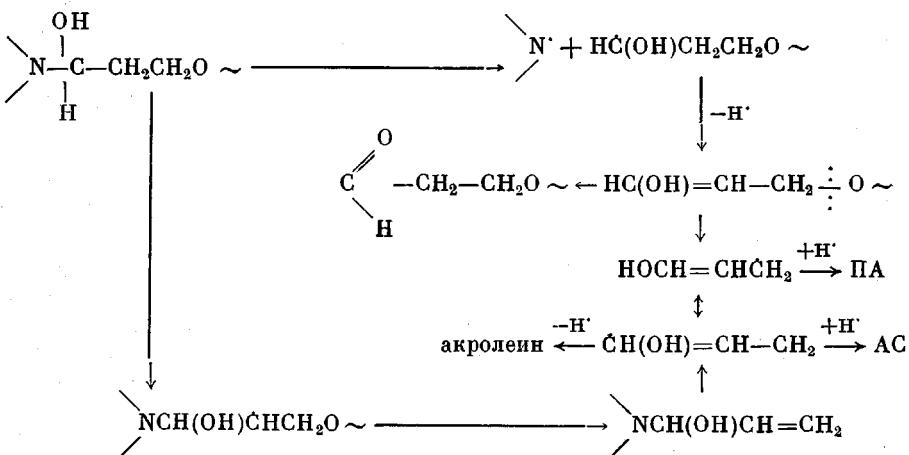
В присутствии кислорода наиболее активная метиленовая группа окисляется, и концевая группа распадается по схеме (8), поэтому при окислении образуется больше ОЭ, чем ОП.

Окиси могут быть и продуктами окисления двойных связей, образовавшихся при дегидратации, например

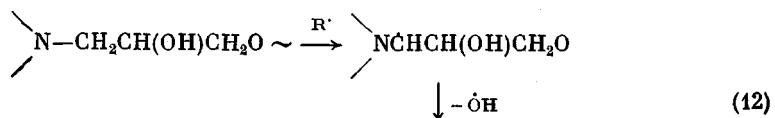


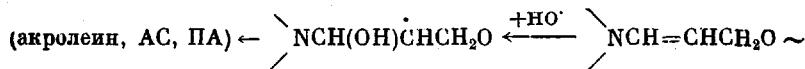
Эта реакция должна ингибироваться аминогруппами, уменьшающими концентрацию  $\text{ROO}^{\cdot}$ .

В отличие от эпокисей акролеин, аллиловый спирт (АС), пропионовый альдегид (ПА) — продукты деструкции основной цепи, так как они образуются при пиролизе модели и практически отсутствуют в продуктах пиролиза полимера Б. Чисто термический путь образования этих продуктов — обратная дегидратация, обратная реакция которой нуклеофильна.  $\text{H}_2\text{O}$  присоединяется предпочтительнее к  $\text{C}_1$  двойной связи, поскольку положительный заряд на этом атоме больше вследствие сопряжения  $\sim \text{X}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{X}^+=\text{C}-\text{C}^--\text{CH}_2$ . Продукт этой реакции распадается



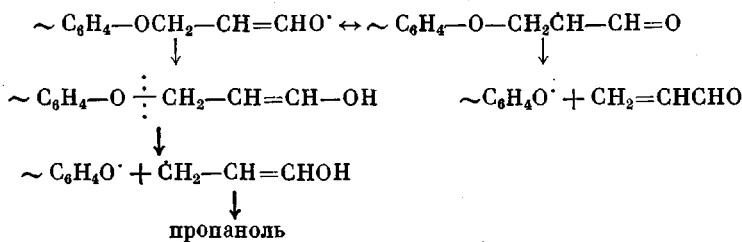
Отщепление воды через циклическое переходное состояние требует  $\sim 330-370$  кДж/моль. При более низких температурах вероятнее радикальный путь





Возможно, что вторая стадия — 1,2-миграция OH-группы в первичном радикале, аналогичная миграции радикалов с соседней ацильной группой [11].

Вклад концевых групп в выход акролеина, АС и ПА при окислении может увеличиться за счет передачи цепи на  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$ -группу и изомеризации образующегося радикала



Действительно, количество акролеина возрастает при предварительном окислении полимера Б. Указанные продукты появляются при предварительном окислении полимеров А и Б, что свидетельствует о возраста-

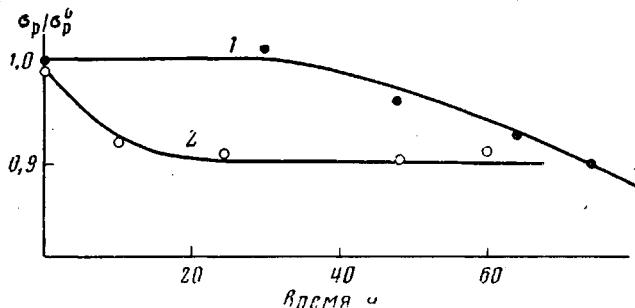
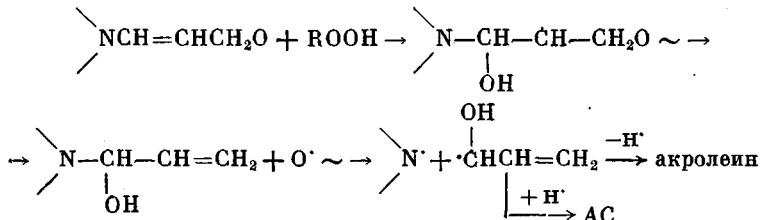
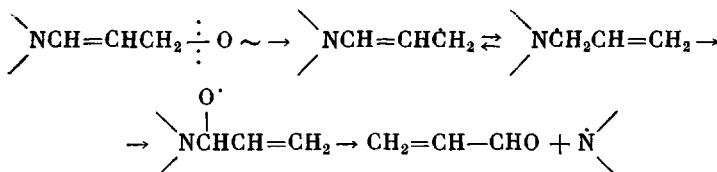


Рис. 5. Относительное изменение кратковременной прочности при растяжении  $\sigma_p/\sigma_p^0$  полимеров А и Б в зависимости от продолжительности нагревания в кислороде при 120°

щем вкладе реакции (12). Возможны и реакции с участием перекисей



или окисление активной метиленовой группы продукта дегидратации



**Влияние термоокисления на физико-механические свойства трехмерных эпоксидных полимеров.** Из рис. 5 видно, что изменение прочности полимеров соответствует рассмотренному механизму деструкции. Длительное постоянство отношения  $\sigma_p/\sigma_{p^0}$  у полимера А обусловлено ингибирующим действием NH-групп на термоокислительную деструкцию, а последующее уменьшение прочности связано, по-видимому, с разрушением алифатических цепей. Напротив, у полимера Б процесс быстрого падения прочности на начальной стадии (12–15 ч) замедляется, что обусловлено увеличением жесткости системы за счет дополнительной реакции остаточных эпоксигрупп с гидроксилем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нейман М. Б., Коварская Б. М., Стрижкова А. С., Левантовская И. И., Акугин М. С. О механизме термической деструкции отверженных эпоксидных смол.—Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 5, с. 1147.
2. Нейман М. Б., Коварская Б. М., Левантовская И. И., Стрижкова А. С., Акугин М. С. Исследование термической деструкции конденсированных смол. Термическая деструкция отверженных эпоксидных смол.—Пласт. массы, 1960, № 7, с. 17.
3. Левантовская И. И., Дралюк Г. В., Чубисова Е. И., Голубенкова Л. И., Коварская Б. М. Термостабильность эпоксидных смол, отверженных аминами.—Пласт. массы, 1972, № 8, с. 44.
4. Keenan M. A., Smith D. A. Further Aspects of the Thermal Degradation of Epoxy Resins.—J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 7, p. 1009.
5. Bishop D. P., Smith D. A. Combined Pyrolysis and Radiochemical Gas Chromotography for Studying the Thermal Degradation of Epoxy Resins and Polyimids. I. The Degradation of Epoxy Resins in Nitrogen Between 400°C and 700°C.—J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 1, p. 205.
6. Жорина Л. А., Кузнецова Е. М., Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. О реакциях гидроксила—эпоксид в сетчатых полимерах—продуктах взаимодействия глицидиловых эфиров с ароматическими аминами.—Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 213, № 11, с. 811.
7. Пахомова Л. К., Саламатина О. Б., Артеменко С. И., Берлин Ал. Ал. Особенности кинетики химических реакций в сетчатых полимерах.—Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 554.
8. Веденяпина Н. С., Кузнецова В. П., Зеленецкий А. Н., Плохоцкая Л. А., Иванов В. В., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Ениколопян Н. С. Исследование взаимодействия эпоксидного кольца со связью N—H на модельной реакции фенилглицидилового эфира с анилином.—Изв. АН СССР. Серия химич., 1976, с. 1956.
9. Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Механизм начальных стадий термической деструкции сетчатых полимеров на основе эпоксидов.—Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 360.
10. Patterson-Jones J. C. The Mechanism of the Thermal Degradation of Aromatic Amine—Cures Glicidyl Ether—Type Epoxy Resins.—J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 6, p. 1539.
11. Beckwith A. L. J., Tindal P. K. Free-radical Acetoxy Group Migration an E. P. R. Spectral Study.—Austr. J. Chem., 1971, v. 24, № 10, p. 2099.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.XI.1980

#### THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF NETWORK POLYMERS ON THE BASIS OF EPOXIDES AND AROMATIC AMINES

Zhorina L. A., Zarkhin L. S., Zelenetskit A. N.,  
Karakozova Ye. I., Karmilova L. V., Kumparenko Ye. N.,  
Mel'nikov V. P., Netchvolodova Ye. M., Prut E. V.

#### Summary

The degradation of network polymers obtained from diglycidyl esters of diphenols and aromatic diamines has been studied by TGA, DTA, ESR, GLC, IR-spectroscopy and mass spectrometry methods. The chain mechanism both of thermooxidative and thermal degradation was found. NH-groups of aromatic amines and the products of their oxidation are the inhibitors of the oxidation of the 2-oxypropylene fragments of the chain of the network polymer. The main reaction proceeding at the temperature  $\geq 100^\circ$  in the presence of oxygen in amount lesser than it is necessary for the total oxidation of a polymer, are the thermal decay of aliphatic radicals being formed in the chain of the network polymer and their interaction with aromatic fragments of the network.