

КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД ТА ТОКСИЧНІСТЬ ПРОДУКТІВ ТЕРМООКСИСНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ

Наведено результати експериментальних досліджень процесу термоокисної деструкції епоксидного олігомера, а також затвердненого поліетиленполіаміном матеріалу на його основі. Узагальнено наявні відомості щодо можливих механізмів їх терморозкладу. Залежно від умов піролізу передбачено можливість утворення найрізноманітніших продуктів. Проаналізовано вплив продуктів розкладу на організм людини.

Ключові слова: піроліз, термічна та термоокисна деструкція, токсичність, продукти деструкції, епоксиполімери.

Постановка проблеми. Характерною особливістю горіння полімерних матеріалів, зокрема матеріалів на основі епоксидних смол, є багатостадійність процесу перетворення їх в кінцеві продукти згорання [1, 2]. На відміну від газів, горіння полімерів характеризується специфічною стадією розкладу і газифікації матеріалу, що супроводжується виділенням легких низькомолекулярних продуктів і карбонізованого залишку.

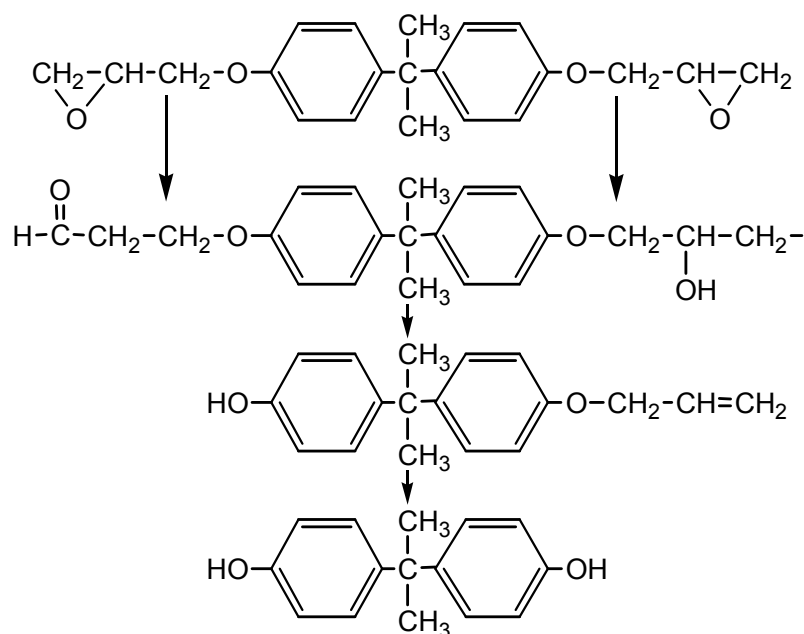
На даний час не існує єдиної думки щодо ролі кисню повітря в процесі розкладу полімерів при горінні. Очевидно переважання термічної чи термоокисної деструкції в процесі газифікації полімерів при горінні залежить від природи полімеру, механізму його розкладу, температури піролізу, яка визначається температурою поверхні матеріалу, що горить, а також від дифузії кисню, тобто від умов горіння. Тому склад продуктів розкладу полімерів не завжди є прогнозованим, однак результати численних досліджень показали, що практично всі полімерні матеріали є джерелами міграції в повітря токсичних хімічних речовин, які проявляють негативний вплив на організм людини.

Тому **метою роботи** є узагальнення наявних відомостей та експериментальне дослідження процесу термоокисної деструкції епоксиполімерів, встановлення можливих механізмів їх терморозкладу та виявлення негативного впливу продуктів розкладу на організм людини.

Виклад основного матеріалу. Об'єктами досліджень були епоксидіановий олігомер ЕД-20 з молекулярною масою 350-400, а також затверднений поліетиленполіаміном (ПЕПА) матеріал на основі ЕД-20. Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи Ф.Паулік, Й.Паулік і Л.Ердей, який дає можливість для зразка одночасно визначити втрату маси (термогравіметричний ТГ) та теплові ефекти (диференційно-термічний аналіз ДТА) термолізу. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері кисню. Як еталон використовували прожарений алюміній оксид. Нагрівання проводили зі швидкістю 1,25°C/хв. та 5°C/хв., наважка становила в середньому 200 та 500 мг, чутливість каналу за шкалою ТГ – 200 та 500 мг, а за шкалою ДТА – 100 мкВ для вихідного олігомеру та для затвердлого матеріалу відповідно. Зразки в процесі проведення дериватографічного аналізу нагрівали до температури 500°C.

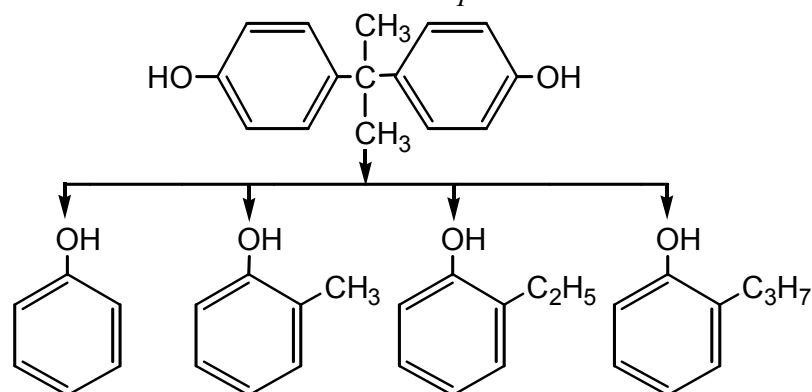
Механізм термічної деструкції епоксидних смол є складним процесом та до сьогодні достеменно не встановлений. Згідно з експериментальними даними (рис.1), термічний розклад епоксидного олігомеру розпочинається при температурі вище 257°C і протікає у три стадії. Втрата маси зразка на першій стадії спостерігається в температурному інтервалі 257–350°C і становить 29%. Екзотермічний ефект на цій стадії, згідно з даними кривої ДТА (рис. 1б), проявляється в області температур 300–350°C.

Згідно з [3], появу екзоэффекту на першій стадії можна пояснити ізомеризацією епоксидних груп смоли ЕД-20 в карбонільні та спиртові групи, після чого відбувається дегідратація і розрив макромолекулярного ланцюга. Проміжним продуктом розкладу є дифенілолпропан.

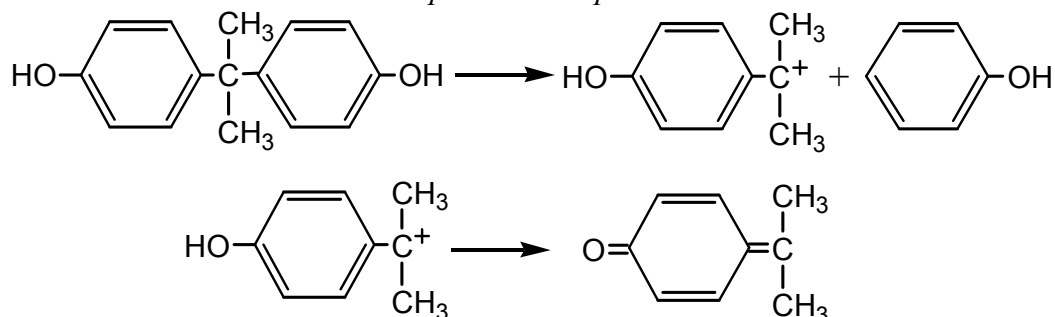


Надалі дифенілолпропан може розкладатися як за гомолітичним, так і за гетеролітичним механізмом. При гомолітичному розкладі дифенілолпропану окрім фенолу можуть утворюватися ізомери інших фенолів: метилфенол, етилфенол і пропілфенол, а при гетеролітичному – ізопропілфенол. Ізопропілфенол може легко ізомеризуватися в сполуку з хіноїдною структурою, яка, зазвичай, стабілізується при подальшому заміщенні, наприклад, при взаємодії з киснем. Отже, можна передбачити, що на першій стадії основними продуктами деструкції діанових епоксидних смол є феноли.

Гомолітичний розклад



Гетеролітичний розклад



Друга стадія розкладу епоксидного олігомера протікає в інтервалі температур 350–450°C та супроводжується значною втратою маси зразка, яка становить 38%.

На третій стадії, при температурі вищій 450°C відбувається згоряння кінцевих продуктів розкладу, чому відповідає поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА.

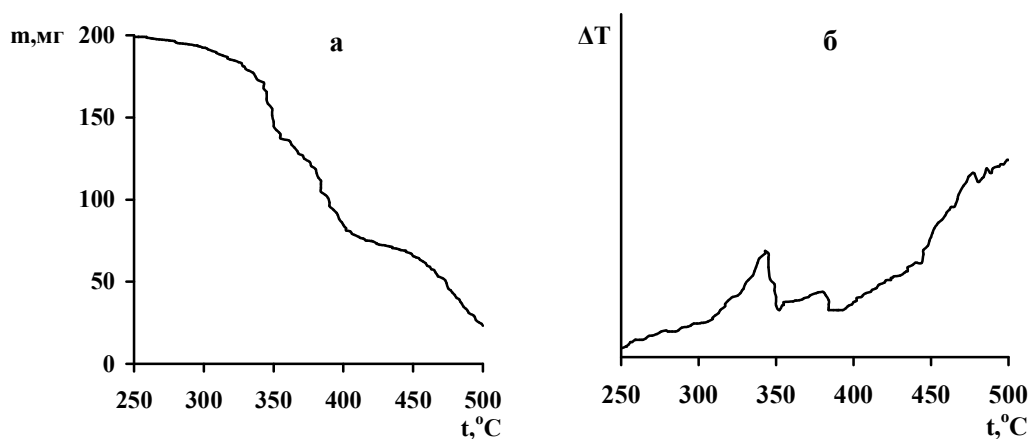


Рис. 1. Криві ТГА (а) та ДТА (б) епоксидіанового олігомеру

Авторами роботи [4] встановлено, що продуктами деструкції епоксидних смол є карбон (II) оксид, метан, а також формальдегід, акролеїн та ацетальдегід. В продуктах деструкції епоксидних смол виявлено [5] також і незначну кількість етану, етилену, пропану, пропілену. Вони можуть утворюватися як з аліфатичної частини молекули смоли, так і при деструкції залишків молекул дифенілолпропану, який входить в склад полімерного ланцюга. Продукти розпаду, які утворюються в результаті розриву зв'язків в ланці дифенілолпропану молекули епоксидної смоли, залишаються переважно в твердих продуктах розкладу у вигляді стабільних радикалів. Ці радикали можуть виникати при розриві зв'язку фенольна група – карбон чи оксиген – карбон.

Передбачено [6] також можливість термічного перетворення діанових епоксидних смол, яке супроводжується циклізацією з утворенням похідних бензопірану і їх гомологів, а саме метилбензпірану, етилбензпірану та пропілбензпірану.

Вивчення процесу термоокисної деструкції затвердлених епоксидних смол показало, що склад летких продуктів піролізу олігомерів і полімерів на їх основі різний. На кривих ДТА (рис. 2б) затвердлого епоксиполімеру спостерігається поява глибокого ендотермічного ефекту, який зумовлений розм'якшенням полімерної структури. Цей процес не супроводжується втратою маси на кривій ТГ (рис. 2а). Для зразка затвердлої смоли ендотік проявляється в області температур 37–257°C. За даними кривої ДТГ (рис. 2а) перша стадія деструкції затвердлої смоли спостерігається в області температур 251–306°C. Вона супроводжується незначною втратою маси на кривій ТГ і пов'язана із виділенням летких продуктів незв'язаних в тривимірну сітчасту структуру чи продуктів часткового окиснення. Цей процес супроводжується появою незначного екзо ефекту на кривих ДТА (рис. 2б).

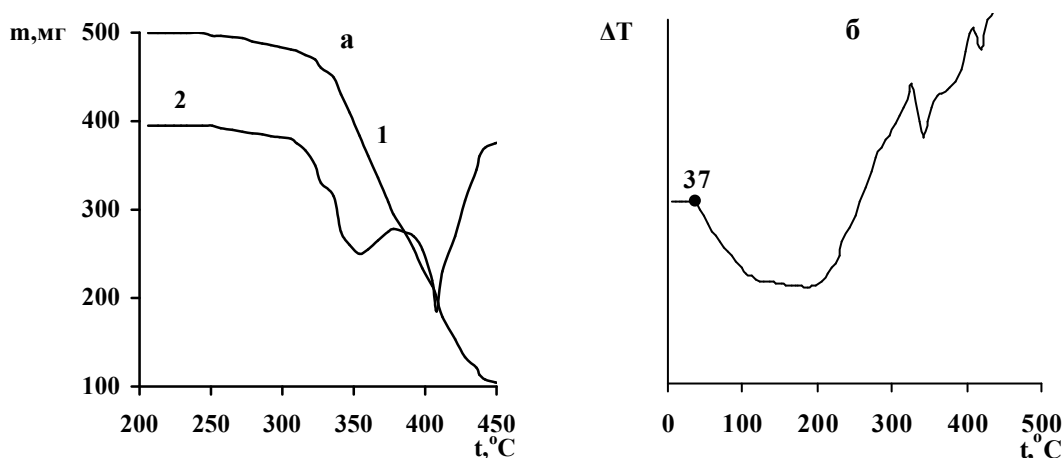


Рис. 2. Дані термогравіметричного (1), диференційно-термогравіметричного (2) (а) та диференційно-термічного (б) аналізів затвердлого епоксиполімеру

Інтенсивна втрата маси зразка затвердлої смоли при нагріванні до 500°C відбувається в температурному інтервалі 306–466°C. На цій температурній ділянці протікає основний процес термоокисної деструкції зразка. S-подібний характер кривої ТГ свідчить про автокаталітичний характер вільнорадикального процесу деструкції з утворенням гідропероксидів, причому проміжними продуктами розкладу є алкільні і пероксидні радикали [7].

На кривій ДТА в області температур вищих за 300°C спостерігається поява трьох екзотермічних ефектів. Максимум першого екзоефекту відповідає температурі 327°C. Другий екзоефект з невираженим максимумом проявляється в інтервалі температур 341–378°C. Максимум третього екзотермічного ефекту відповідає температурі 407°C. Появі першого екзоефекту відповідає втрата маси 13%, другому – 22%, третьому – 33%.

В роботах [8, 9] зазначено, що термодеструкція затверднених амінами епоксидних полімерів протікає за таким механізмом. За температур 400-500°C відщеплюється водень від ароматичної чи аліфатичної ланок ланцюга, що пояснюється великим його вмістом в продуктах піролізу. При цьому відбувається конденсація вуглецевих залишків і утворення квазіграфітової структури.

Наступною стадією розкладу полімеру є розрив ланцюга і утворення гліцидилових ефірів, з подальшим руйнуванням ефірного зв'язку в результаті чого утворюються ізопропілбензол, толуол та ксилоли. Можливе також утворення карбон (II) оксиду та різноманітних альдегідів. Причому в летких продуктах піролізу не виявлено нітрогенвмісних сполук, які, очевидно, знаходяться в смолянистих нелетких залишках.

Отож залежно від умов піролізу епоксидного олігомера та затвердлої смоли ідентифіковані найрізноманітніші продукти термолізу. Та все ж основними продуктами є ароматичні сполуки зокрема фенол, крезолі, етилфенол, пропілфенол, ізопропілфенол, а також толуол, ксилоли та ізопропілбензол. Такі хімічні речовини, виділяючись навіть в невеликих кількостях, можуть викликати суттєві порушення стану людського організму.

Пил та пара фенолу подразнюють слизові оболонки очей, дихальних шляхів, шкіру, викликають на ній опіки. Фенол викликає порушення функцій нервової системи. Потрапляючи в організм, фенол дуже швидко всмоктується навіть через неушкоджені ділянки шкіри і вже через декілька хвилин починає діяти на тканини головного мозку. Спочатку виникає короточасне збудження, а потім і параліч дихального центру. Навіть при дії мінімальних доз фенолу спостерігається чхання, кашель, головний біль, запаморочення. Важкі випадки отруєння характеризуються втратою свідомості, утрудненням дихання, слабким пульсом, нерідко судомами. Часто фенол є причиною онкозахворювань. ГДК = 0,003 мг/м³. Крезолі подразнюють слизові оболонки дихальних шляхів, викликають кон'юнктивіти. При потрапленні в рот крезолі роз'їдають слизові, викликаючи біль, нудоту та блювоту. Для *m*-крезолу і *p*-крезолу ГДК = 0,5 мг/м³, а для *o*-крезолу ГДК = 0,1 мг/м³. Етилфенол знижує тиск та рухливу активність, призводить до гострого пригнічення.

Толуол уражає людину через органи дихання і шкіру, викликає нервове збудження, блювоту, при великих концентраціях – втрату свідомості. ГДК = 0,6 мг/м³. Ксилоли проявляють наркотичну дію як бензол і толуол. ГДК = 50 мг/м³. Ізопропілбензол при інгаляції викликає гострі та хронічні ураження кровотворних органів (кісткового мозку, селезінки).

Висновки. Оскільки визначальною стадією горіння полімерів найчастіше є піроліз, який забезпечує надходження в зону горіння горючих продуктів, то одержані результати дадуть змогу науково обґрунтовано провести пошук шляхів зниження горючості епоксиполімерів та зменшення виділення токсичних продуктів при їх розкладі та горінні.

Література:

1. **Stuetz D.E.** Polymer combustion / Stuetz D.E. // J. Polymer Sci., 1975. – v.13. – №3. – P. 585-621.
2. **Fristrom R.M.** Chemistry, combustion and flammability / Fristrom R.M. // J. Fire and Flammability, 1973. – v.4. – №3. – P. 174-184.

3. **Благонравова А.А.** Лаковые эпоксидные смолы / Благонравова А.А., Непомнящий А.И. – М.: Химия, 1970. – 248 с.

4. **Исследование** термической деструкции конденсационных смол. I. Термическая деструкция эпоксидных смол / Нейман М.Б., Голубенкова Л.И., Коварская Б.М. и др. // Высокомолекулярные соединения, 1959. – Т.1. – №10. – С. 1531-1537.

5. **Термическая** деструкция конденсационных смол. I. Исследование термической деструкции эпоксидных смол при помощи метода меченых атомов / Моисеев В.Д., Нейман М.Б., Коварская Б.М. // Пластические массы, 1962. – №6. – С. 11-15.

6. **Коршак В.В.** Термостойкие полимеры / Коршак В.В. – М.: Наука, 1969. – 411 с.

7. **Исследование** деструкции конденсационных смол. III. Термоокислительная деструкция эпоксидных смол / Невский Л.В., Фролова М.И., Нейман М.Б. и др. // Высокомолекулярные соединения, 1961. – Т.3. – №4. – С. 602-606.

8. **Paterson-Jones J.C., Smith D.A.** The Thermal Degradation of a Amine-Cured Epoxide Resin of Temperatures between 200° and 310°C // J. Applied Polymer Sci., 1968. – v.12. – №7. – P. 1601-1620.

9. **Paterson-Jones J.C.** The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidil ether-type epoxide resins // J. Applied Polymer Sci., 1975. – v.19. – №6. – P. 1539-1547.

10. **Химическая** энциклопедия: В 5т. – М.: Большая российская энциклопедия, 1988. – 773с.

Е.И. Лавренюк

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТОКСИЧНОСТЬ ПРОДУКТОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса термоокислительной деструкции эпоксидного олигомера, а также отвержденного полиэтиленполиамином материала на его основании. Обобщены имеющиеся сведения относительно возможных механизмов их терморазложения. В зависимости от условий пиролиза предусмотрена возможность образования самых разнообразных продуктов. Проанализировано влияние продуктов разложения на организм человека.

Ключевые слова: пиролиз, термическая и термоокислительная деструкция, токсичность, продукты деструкции, эпоксиполимеры.

О.И. Lavrenyuk

COMPONENT COMPOSITION AND TOXICITY OF PRODUCTS OF OXIRANE POLYMERS' THERMOOXIDATIVE DEGRADATION

The results of experimental studies of the epoxy oligomer's thermooxidative degradation process and solidification of polyethylenepolyamin material that is based on it are presented. Available information about possible mechanisms of their thermal decomposition is summarized. Depending on the conditions of pyrolysis, the possibility of formation of a wide variety of products is foreseen. The influence of decomposition products on the human body is analyzed.

Keywords: pyrolysis, thermal and thermooxidative degradation, toxicity, degradation products, epoxy polymers.

