

NEUE ANGABEN ÜBER DIE THERMOANALYSE VON INDEN-CUMARONHARZEN

Al. TSATSCHEV und D. RUSTSCHEV

Chemisch-Technologisches Institut, Lehrstuhl Technologie der Brennstoffe, Sofia 56, Bulgarien

(Eingegangen am 2. November, 1976; in revidierter Form am 20. Juli, 1977)

Thermal analysis data on indene-cumaron resins prepared with various catalysts [$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, FeCl_3 , I_2] are presented. Some of the catalysts were copolymerized with crude oil pyrolysis fractions. The thermal stabilities of the resins are given.

Die Thermoanalyse findet immer breitere und erfolgreiche Verwendung bei der Untersuchung von verschiedenen Natur- und synthetischen Polymerprodukten [1, 2] statt. Dieses Verfahren wurde in einer Reihe unserer Arbeiten über Inden-Cumaronharze angewendet [1–4]. Vorliegende Untersuchungen hatten den Zweck einige neue Arten von Inden-Cumaronharzen, die bei unseren Untersuchungen [5, 6] erhalten wurden zu prüfen.

Experimenteller Teil

Die Thermoanalyse wurde mit dem Derivatographen OD-102 (MOM Budapest) bei nicht kontrollierter Luftatmosphäre, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $7.5^\circ/\text{min}$ und erhärtetem Kaolin als Referenz-Substanz durchgeführt. Die ungefähr 0.3 g betragenden Proben von einer Teilchengröße unterhalb 0.2 mm Durchmesser, wurden in keramische Tiegel gelegt ohne Zudeckung.

Versuchsdaten und Diskussion

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Thermostabilität der Inden-Cumaronharze, die mit Katalysator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, FeCl_3 und I_2 erhalten wurden, verschieden ist. Die Versuchsdaten zeigen, daß bei allen untersuchten Harzen der Beginn des thermischen Zerfalls von 140 bis 195° variiert (Abb. 1, c, c', c''). Für eine volle Charakterisierung der thermischen Stabilität müßten die Temperaturen der intensiven Zersetzung den DTG-Kurven entnommen werden. Das mit Katalysator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ausfallende Harz zeichnet sich durch die höchste Zersetzungstemperatur aus (390°), bei der eine maximale Geschwindigkeit der Abspaltung flüchtiger Substanzen erfolgt (Abb. 1, a). Das mit FeCl_3 gewonnene Harz weist zwei Maxima auf – bei 280° und 380° , während

das Harz mit I_2 kein deutlich ausgeprägtes Maximum (Abb. 1, Kurve a' und a'') zeigt.

Die Exo- und Endo-Effekte der DTA-Kurven sind folgende. Das mit Katalysator $BF_3O(C_2H_5)_2$ erhaltene Harz ergibt nur einen, jedoch sehr großen Endo-Effekt bei 390° (Abb. 1, Kurve b). Beim mit Katalysator $FeCl_3$ gewonnenen Harz stellte man intensive exotherme Reaktionen, charakterisiert durch zwei große Peaks bei 280° und 420° (Abb. 1, Kurve b') fest. Diese Effekte sind in Übereinstimmung mit dem zweistufigen, schroffen Massenverlust, der aus Kurve 2 auf

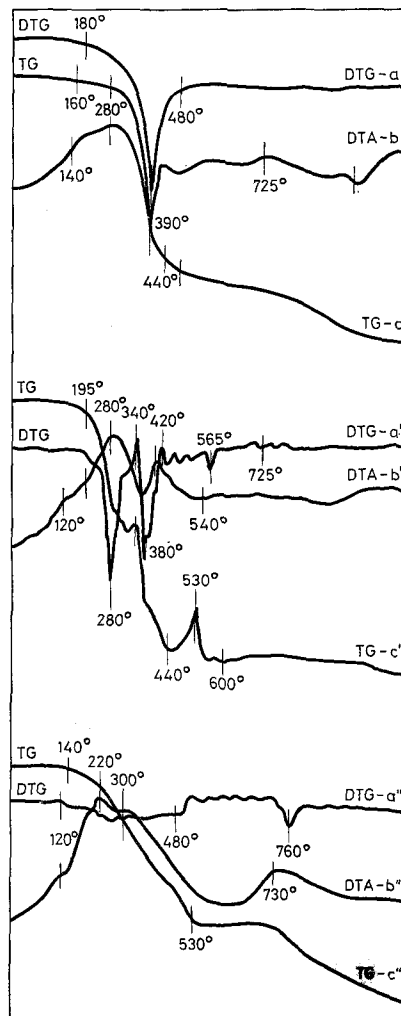


Abb. 1. DTG-DTA und TG-Kurven von Harzen, erhalten mit den Katalysatoren: a, b, c — $BF_3O(C_2H_5)_2$; a', b', c' — $FeCl_3$; a'', b'', c'' — I_2

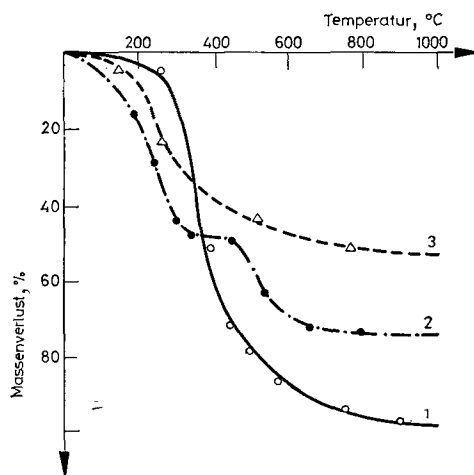


Abb. 2. TG-Kurven von Harzen, erhalten mit den Katalysatoren: 1 — $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 2 — FeCl_3 ; 3 — I_2

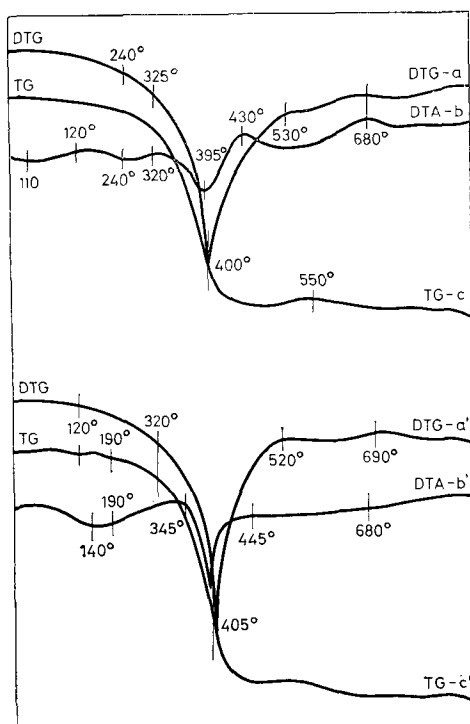


Abb. 3. DTG-, DTA- und TG-Kurven von Harzen, erhalten beim Verhältnis Inden-Cumaron-Fraktion—schwere Pyrolyse-Fraktion. a, b, c — 1 : 1; a', b', c' — 1 : 2

Abb. 2 zu entnehmen ist. Nach einigen Autoren [7] können solche schlagartige Veränderungen der Masse bei Temperaturen oberhalb 200°, nur auf eine Zerstörung des Polymeren zurückgeführt werden. Andererseits kann man voraussetzen, daß sich bei den mit FeCl_3 erhaltenen Inden-Cumaronharzen irgendeine Wechselwirkung der flüchtigen Zerfallprodukte mit dem Luftsauerstoff vollzieht und als Resultat der große Exo-Effekt bei 280° entsteht.

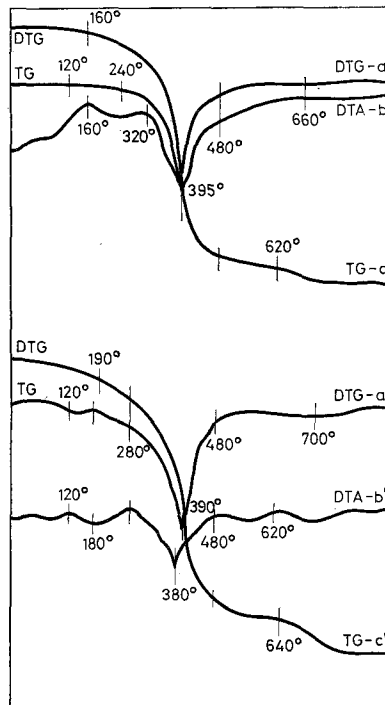


Abb. 4. DTG-, DTA- und TG-Kurven von Harzen, erhalten beim Verhältnis Inden-Cumaron-Fraktion—Pyrokondensat-Fraktion: a, b, c — 1 : 1; a', b', c' — 2 : 1

Der Massenverlust bei allen drei Harzarten, der auf Abb. 2 gezeigt wird, ist verschieden und hängt von der Art des benutzten Katalysators ab. Während bei $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei einer Temperatur von 900° fast kein Koksrückstand nachgewiesen wird, ist bei FeCl_3 und I_2 -Katalysatoren (Abb. 2, Kurven 2, 3) der nichtflüchtige Rest ziemlich groß, er beträgt 23% und 47% der Ausgangsharze. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß bei den Harzen, die anhand der bezeichneten zwei anorganischen Katalysatoren erhalten werden, Fe- und I_2 -Einschlüsse in den Polymeren möglich sind. Grund für diese Voraussetzung gibt uns die Tatsache, daß die Menge der Katalysatoren FeCl_3 und I_2 bei der Polymerisation entsprechend 4 und 5% in bezug auf die industrielle Inden-Cumaronfraktion (Tab. 1) ist.

Die durchgeführte Thermoanalyse zeigt, daß die mit FeCl_3 und J_2 gewonnenen Harze eine geringere thermische Beständigkeit im Vergleich mit derjenigen des mit Katalysator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhaltenen Harzes aufweisen.

Der Thermoanalyse wurden auch manche andere Inden-Cumaronharze unterworfen, die durch Kopolymerisation mit einer schweren Pyrolyse- und Pyrokondensatfraktion [5] erhalten wurden. In Abb. 3, 4 sind die charakteristischen thermischen Kurven der mit diesen Fraktionen kopolymerisierten Inden-Cumaronharze im Verhältnis: Pyrokondensat–schweres Benzol 1 : 1 und 1 : 2 (Abb. 4) und schwere Pyrolyse-Fraktion–schweres Benzol 1 : 1 und 2 : 1 (Abb. 3) dargestellt. Die Kennzeichen der Polymere sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1
Charakteristik der Ausgangs-Inden-Cumaronharze

| Art der Fraktion | Katalysator | | Ausbeute gegenüber der Fraktion, % | Erweichungstemperatur, °C | Molekülmasse |
|--|---|-----|------------------------------------|---------------------------|--------------|
| | Art | % | | | |
| Reine Inden-Cumaronfr. | $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 1.5 | 52.5 | 129 | 661 |
| | FeCl_3 | 4.0 | 33.1 | 108 | 495 |
| | I_2 | 5.0 | 27.8 | 75 | 383 |
| Inden-Cumaron und schwere Pyrolysefr. 1:1 | AlCl_3 | 1.5 | 53.7 | 142 | 480 |
| | AlCl_3 | 1.5 | 52.2 | 136 | 420 |
| Inden-Cumaron und Pyrokondensatfr. 1:1 | AlCl_3 | 1.5 | 50.3 | 118 | 428 |
| | AlCl_3 | 1.5 | 51.8 | 142 | 528 |

Anmerkung: Die Erweichungstemperatur wurde nach der "Ring-Kugel" Methode, und die Molekülmasse – nach dem kryoskopischen Verfahren bestimmt.

Bei den mit schwerer Pyrolyse-Fraktion kopolymerisierten Inden-Cumaronharze erfolgt eine maximale Abspaltung der flüchtigen Substanzen bei 400° und 405° (Abb. 3, Kurven a, a'). Die ersten kleinen Endo-Effekte, die in der DTA-Kurven wahrgenommen werden, sind wahrscheinlich dem Verdunsten eines Teils des in den Harzen eingeschlossenen Lösungsmittels zu verdanken. Bei ähnlichen Beobachtungen der Inden-Cumaronharze ist festgestellt worden [8], daß das Ausmaß der Endo-Effekte zu Beginn der Thermoanalyse von dem in den kopolymerisierten Indenharzen eingeschlossenen Solvens abhängt. Die charakteristischen großen Endo-Effekte bei den Inden-Cumaronharzen werden in einem engen Temperaturintervall – 400 bis 405° (Abb. 3, Kurven b, b') beobachtet, und sie sind auf die thermische Destruktion der untersuchten Proben zurückzuführen. Es ist zu bemerken, daß bei dem Polymeren, das die schwere Pyrolyse-Fraktion

in kleinerer Menge (1 : 1) enthält, einige Exo-Effekte bei 320, 430 und 680° beobachtet werden. Diese Effekte sind wahrscheinlich den verlaufenden, zusätzlichen Polymerisationsprozessen zu verdanken.

Die DTG-Kurven der mit Pyrokondensat-Fraktion kopolymerisierten Inden-Cumaronharze zeigen, daß eine intensive Abtrennung der flüchtigen Substanzen bei 160° (für das Verhältnis 1 : 1) und 190° (bei 2 : 1) (Abb. 4, Kurven a, a') beginnt. Die DTA-Spitzentemperaturen äußern sich in einem niedrigeren Tem-

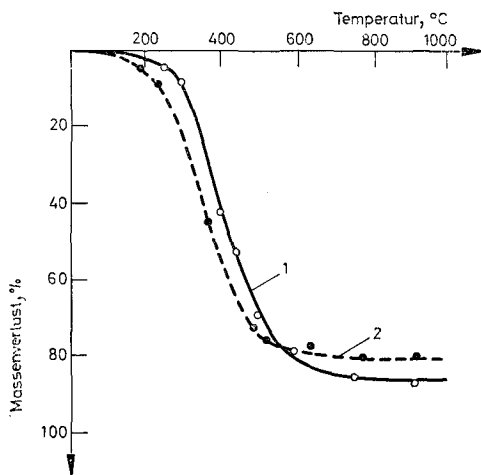


Abb. 5. TG-Kurven. 1 — Verhältnis Inden-Cumaron-Fraktion—schwere Pyrolyse-Fraktion 1 : 1; 2 — Verhältnis Inden-Cumaron-Fraktion—Pyrokondensat-Fraktion 1 : 1

peraturintervall von 390 bis 395°. Es ist als charakteristisch zu bezeichnen, daß bei größeren Mengen der Inden-Cumaron-Fraktion sich in der DTA-Kurve (Abb. 4, Kurve b') je einige Exo- und Endo-Effekte bemerkbar machen, das darauf hinweist, daß der summarische Thermoeffekt einige Male seinen Zeichenwert ändert.

Der Massenverlust von diesen zwei Harzarten (Abb. 5) zeigt nicht wesentliche Unterschiede. Mehr charakteristisch erscheint die Tatsache, daß die mit der Pyrokondensat-Fraktion kopolymerisierten Inden-Cumaronharze einen größeren Koksrückstand — 19% (Abb. 5, Kurve 2) ergeben, als diejenigen mit der schweren Pyrolyse-Fraktion kopolymerisierten 13%, was darauf zu schließen läßt, daß die mit der schweren Pyrolyse-Fraktion kopolymerisierten Harze thermisch stabiler sind.

Schlußfolgerungen

1. Die mit Katalysator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gewonnenen Harze sind thermisch stabiler als die mit FeCl_3 und I_2 erhaltenen.
2. Die Thermostabilität der Inden-Cumaronharze hängt von der Menge des benutzten Kopolymeren (schwere Pyrolyse- oder Pyrokondensat-Fraktion) ab.

3. Die Menge des nicht flüchtigen Koksrestes hängt sowohl von der Art des benutzten Katalysators als auch vom Charakter des Comonomeren bei der Kopolymerisation ab.

Literatur

1. D. RUSTSCHEV, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 337.
2. D. RUSTSCHEV und P. PETKOV, *Chem. Ind.*, Sofia, (1973) 441.
3. D. RUSTSCHEV, *J. Thermal Anal.*, 3 (1972) 263.
4. H. PICHLER, W. RIPPERGER und D. RUSTSCHEV, *Chem. Ind.*, (1970) 264.
5. D. RUSTSCHEV und A. TZACEV, *Farbe Lack*, 6 (1975) 510.
6. D. RUSTSCHEV und A. TZACEV, *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.*, 28 (1975) 647.
7. F. ÖRSI, I. RUSZNÁK, GY. BERTALAN, P. ANNA, I. GYURKOVICS und M. LACZKÓ, *Thermal Analysis (Proc. of the 4th ICTA Budapest, 1974) Vol. 2*, p. 105, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
8. A. GRÖBLER und T. KADA, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 407.

RÉSUMÉ — On présente les données d'analyse thermique obtenues avec les résines indène-coumarone préparées avec divers catalyseurs ($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, FeCl_3 , I_2). Certains d'entre eux ont été copolymérisés avec des fractions provenant de la pyrolyse du pétrole brut. On donne la stabilité thermique des résines.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde eine thermoanalytische Untersuchung von Inden-Cumaronharzen durchgeführt, die mit verschiedenen Katalysatoren [$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, FeCl_3 , I_2] gewonnen und wovon einige mit erdölchemischen Pyrolyse-Fractionen kopolymerisiert wurden. Die thermische Stabilität der Harze wurde festgestellt.

Резюме — Представлены данные термического анализа инденкумароновых смол, полученных с различными катализаторами [$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, FeCl_3 , I_2]. Некоторые из этих катализаторов сополимеризуются с пиролизными фракциями нефтяного масла. Дана термическая стабильность этих смол.