

678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАРБОНАТА

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

Изменение свойств поликарбоната при высоких температурах в присутствии кислорода почти не изучалось. Между тем этот вопрос представляет несомненный теоретический интерес, а также большую практическую важность, так как деструкция поликарбоната имеет место при переработке и эксплуатации изделий из этого полимера.

В литературе имеются некоторые указания о характере старения поликарбоната. Так в работе [1] приводится изменение механических свойств поликарбонатных пленок при длительном воздействии высоких температур (140–160°). В работах [2, 3] рассматривается предполагаемый механизм старения поликарбоната под действием облучения.

В настоящей работе изучалась термоокислительная деструкция отечественного поликарбоната «дифлон» (мол. вес 18 000) в широком диапазоне температур и давлений кислорода на приборе, описанном в работе [4].

На рис. 1, а, представлена кривая окисления поликарбоната (температура 300°, давление кислорода 200 мм). Общий характер этой кривой заметно отличается от кривых термоокислительной деструкции полиолефинов, полiamидов и других полимеров. Известно, что процесс окисления полимеров является самоускоряющейся радикальноцепной реакцией с вырожденными разветвлениями, связанными с распадом гидроперекисей.

В начальной стадии окисления наблюдается период индукции, когда давление в системе заметно не изменяется, что соответствует малой скорости реакции. Далее реакция окисления ускоряется, что связано с возрастанием скорости поглощения кислорода и падением давления в системе.

Процесс окисления поликарбоната описывается S-образной кривой, характеризующей не падение, а нарастание давления в системе в результате значительного газовыделения.

На рис. 1, б приведены касательные к начальным участкам кривых окисления поликарбоната при 300° для различных исходных давлений кислорода.

Начальная скорость изменения давления в системе $w_0 = d\Delta p/dt$ при всех исследованных нами температурах изменяется пропорционально давлению кислорода и хорошо описывается формулой:

$$w_0 = kp, \quad (1)$$

как видно из рис. 2.

Начальная скорость реакции окисления w_0 возрастает с температурой, как показано на рис. 3.

Результаты экспериментов на рис. 4 изображены в координатах $\lg w_0$ и $1/T$. Экспериментальные точки для каждого начального давления лежат на прямой, так что зависимость от температуры может быть выражена формулой:

$$w_0 = ae^{-E/RT} \quad (2)$$

Прямые имеют одинаковый наклон, из величины которого была определена эффективная энергия активации $E = 36\ 500$ кал/моль.

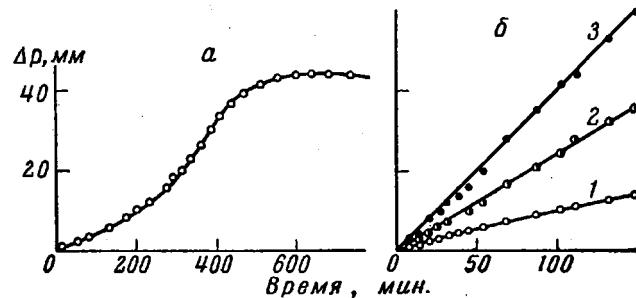


Рис. 1. Кинетика окисления поликарбоната при 300° и давлении кислорода: а — 200 мм, б — 92 мм (1), 190 мм (2) и 360 мм (3)

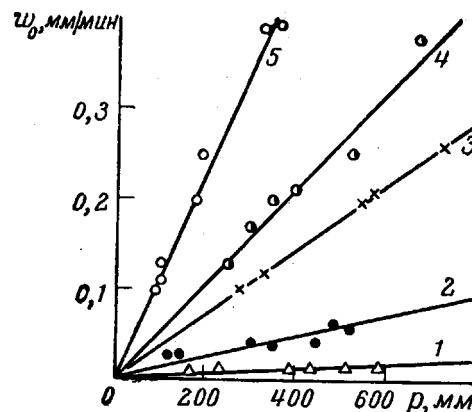


Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления w_0 поликарбоната от исходного давления кислорода при температурах: 240° (1); 260° (2); 280° (3); 290° (4); 300° (5)

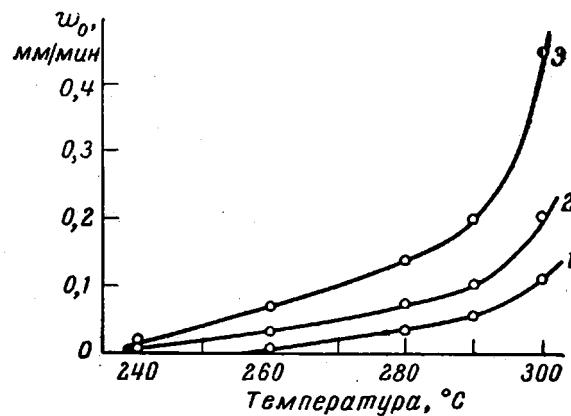


Рис. 3. Зависимость скорости окисления поликарбоната от температуры для различных исходных значений давления кислорода: 100 мм (1); 200 мм (2); 400 мм (3)

Известный интерес представляет приведенная на рис. 5 зависимость потери в весе полимера от времени окисления при 300° и при постоянных значениях исх одного давления кислорода. Эта зависимость, начиная с не-

которого значения времени окисления, имеет линейный характер, причем потеря в весе возрастает с увеличением исходного давления кислорода. Нелинейный характер начальных участков кривых объясняется потерями в весе образцов при предварительном вакуумировании в результате выделения влаги и газов, адсорбированных полимером. Потеря в весе полимера обусловлена образованием низкомолекулярных газообразных продуктов окисления поликарбоната, а также выделением и кристаллизацией на стенах реакционных сосудов избытка дифенилолпропана, не вошедшего в реакцию.

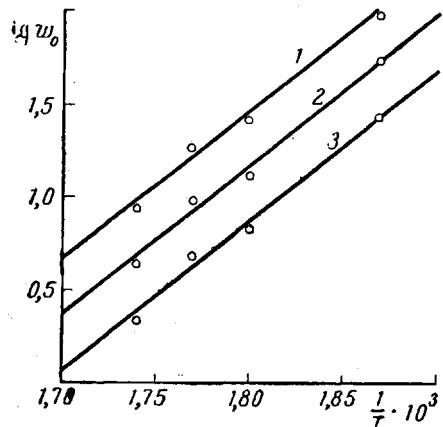


Рис. 4. Зависимость скорости термического распада от температуры в координатах $\lg w_0$ и $1/T$ для давлений кислорода: 100 мм (1); 200 мм (2); 400 мм (3)

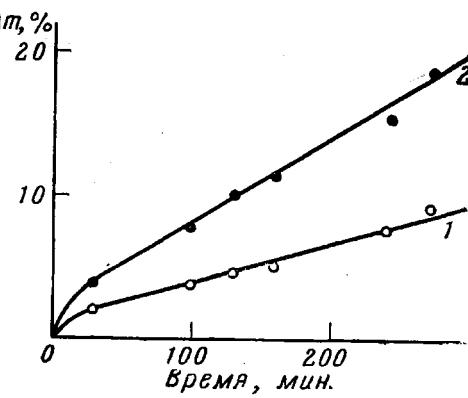


Рис. 5. Потеря в весе поликарбоната при длительном окислении при 300° и давлениях кислорода: 200 мм (1) 400 мм (2)

Как видно из рисунка, полимер теряет в весе за 300 мин. окисления при давлении O_2 200 мм $\sim 10\%$ исходного веса, а при давлении O_2 400 мм $\sim 20\%$.

Для выяснения механизма распада поликарбоната был проведен анализ деструктированного полимера на содержание гидроперекисей, которые, по-видимому, ответственны за вырожденные разветвления в процессе автокаталитического ускорения. Обработка деструктированных навесок полимера кислым раствором йодистого калия в изопропиловом спирте с последующим титрованием свободного йода раствором гипосульфита натрия не показала присутствия гидроперекисей в заметных концентрациях. Можно предположить, что образующиеся при окислении поликарбоната гидроперекиси не накапливаются в достаточных количествах из-за высокой скорости их разложения.

Анализ газообразных продуктов окисления, проведенный на хроматографе «Гриффин», показал присутствие значительных количеств CO_2 , CO и следов H_2 .

В продуктах деструкции поликарбоната были обнаружены также вода и формальдегид.

Обсуждение результатов

Процесс окисления поликарбоната, как видно из приведенных экспериментальных данных, является самоускоряющейся цепной реакцией с вырожденными разветвлениями. Этот процесс заметно ускоряется в присутствии примесей, попавших в полимер вследствие недостаточно тщательной очистки исходных продуктов производства поликарбоната (дифенилолпро-

лан, фосген), или из-за примеси дифенилолпропана, не вошедшего в реакцию.

Многократное переосаждение полимера из хлороформа метанолом, а также отмыка переосажденного полимера уксусной кислотой дает значительное снижение скорости окисления, т. е. повышает стабильность полимера к окислению, примерно на 50% (рис. 6).

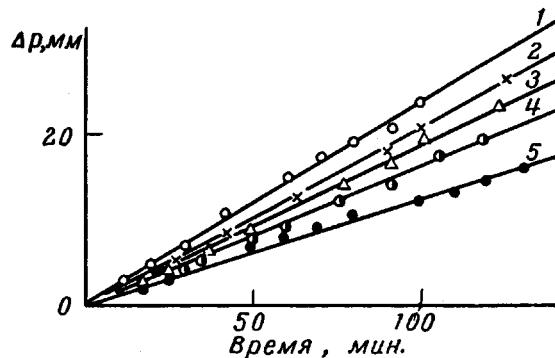
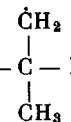
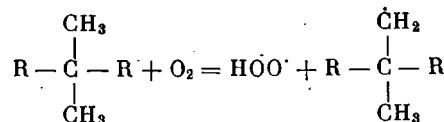
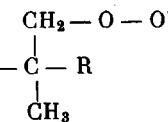
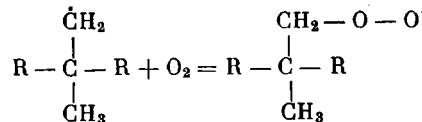


Рис. 6. Кинетика начального окисления поликарбоната различной очистки: исходный полимер (1); одно-, двух- и трехкратно переосажденный полимер (2, 3 и 4); трехкратно переосажденный полимер, промытый уксусной кислотой (5). Температура 300°, давление кислорода 200 мм

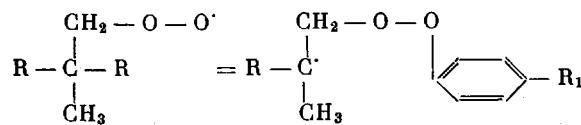
Полученные нами данные могут быть объяснены приведенной ниже схемой термоокислительной деструкции поликарбоната. Можно думать, что процесс окисления начинается с отрыва водорода от метильной группы



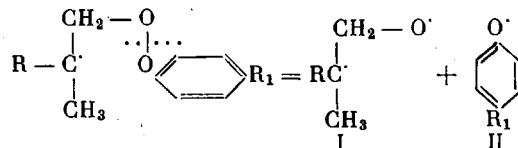
Полученный радикал присоединяет молекулу кислорода:



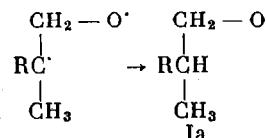
Образовавшийся перекисный радикал изомеризуется следующим образом:



Далее рвется слабая связь O—O, причем образуются радикалы I и II:

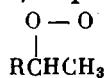


Бирадикал I отрывает у молекулы поликарбоната водород, образуя: радикал Ia

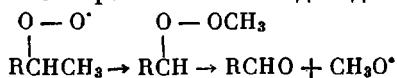


Далее радикал Ia распадается на формальдегид и радикал $\text{RC}\cdot\text{HCH}_3$. При термическом распаде формальдегида образуются водород и CO . Из радикала II, по-видимому, образуется производное фенола.

Радикал $\text{RC}\cdot\text{HCH}_3$, окисляясь, образует перекисный радикал



который изомеризуется с образованием альдегида по схеме:



Из метоксильного радикала образуется метиловый спирт.

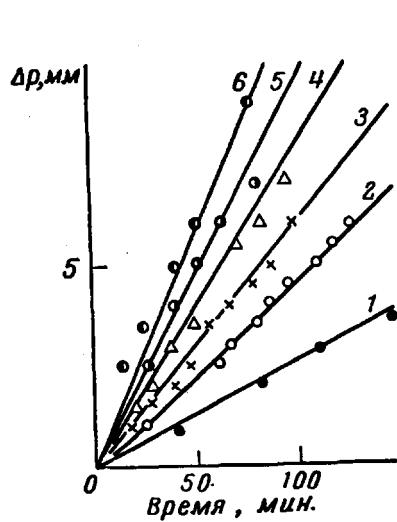


Рис. 7

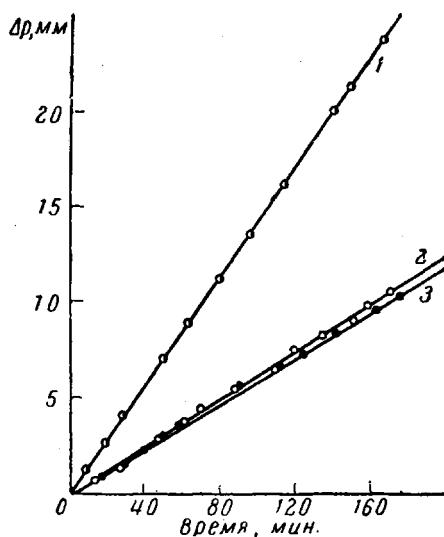


Рис. 8

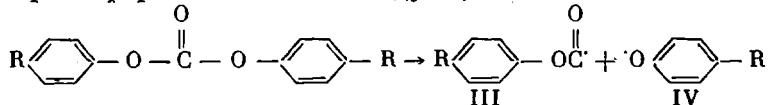
Рис. 7. Кинетика термического распада образцов поликарбоната, подвергнутых окислению в течение: 0 мин. (1); 50 мин. (2); 90 мин. (3); 120 мин. (4); 150 мин. (5); 190 мин. (6)

Рис. 8. Кинетика окисления поликарбоната: фирмы «Гатис» (1); макролона фирмы Байер (2) и отечественного поликарбоната «дифлон» (3). Температура 300°, давление кислорода 200 м.м

Приведенная схема показывает, что при окислении не только выделяются газообразные продукты, но в то же время значительно изменяется структура полимерных цепей, в которых накапливаются альдегидные и гидроксильные группы.

Если это верно, то термостабильность полимера должна резко уменьшаться в результате окисления. Для проверки этого вывода был поставлен ряд опытов, в которых на разных стадиях окисления поликарбоната мы откачивали кислород, не снижая температуры, и наблюдали после этого термическую деструкцию полимера. Термический распад протекал по линейному закону, причем скорость его пропорциональна длительности предварительного окисления (рис. 7). Относительное ускорение распада окисленного поликарбоната вероятно, связано с распадом образовавшихся при окислении альдегидных групп.

При высоких температурах, кроме указанных выше реакций, может идти разрыв эфирных связей по следующей схеме:



Далее III отщепляет CO_2 , причем образуется радикал $\text{V}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\cdot)$. Радикалы IV и V захватывают водород с образованием производных бензола и фенола.

Как показали наши опыты, результат которых изображен на рис. 8, поликарбонат марки «дифлон» по стойкости к окислению аналогичен макролону (поликарбонат фирмы Байер) и значительно более стоек, чем поликарбонат фирмы «Гатис».

Выводы

1. Термоокислительная деструкция поликарбоната является самоускоряющейся цепной реакцией с вырожденными разветвлениями.

2. Начальная скорость реакции пропорциональна давлению кислорода и растет с температурой по закону $w_0 = a \exp(-E/RT)$, где $E = 36\ 500\ \text{кал/моль}$.

3. При термоокислительной деструкции поликарбоната образуются CH_2O , CO , CO_2 , H_2O следы H_2 и дифенилолпропан.

4. Гидроперекиси при окислении не накапливаются в определимых количествах.

5. Предложена схема окисления поликарбоната, объясняющая образование найденных продуктов.

6. Окисленный поликарбонат при нагревании в отсутствие кислорода распадается гораздо быстрее, чем исходный поликарбонат. Это можно объяснить распадом образовавшихся при окислении поликарбоната альдегидных групп, а также облегчением разрыва эфирных связей благодаря образованию дополнительных кислородсодержащих групп в макромолекуле.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
6 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. W. S. Christopher, SPE Journal, 14, No 6, 31, 1958.
2. R. E. Barker, W. G. Mouldon, J. Polymer Sci., 47, 175, 1960.
3. R. Harrington, R. Giberson, Mod. Plast., 36, 199, 1958.
4. М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.

THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYCARBONATE

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

Summary

The thermooxidative degradation of polycarbonate is a self-accelerating chain reaction. The initial reaction rate increases with increase in temperature and oxygen pressure. The effective activation energy is 36 500 cal/mole. Aldehyde and carbonyl groups accumulate as the result of oxidation of the polymer chain, but no hydroxyl groups were detected. Among the volatiles were found CO , CO_2 , H_2O and diphenylpropane. A scheme of the oxidation process has been presented.