

УДК 678.674:678.01:54

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИКАРБОНАТОВ ПОЛИМЕРНЫМИ ХИНОНАМИ

*В. И. Лиогонький, Г. В. Драмюк, А. А. Гуров,
И. И. Левантовская, Эмин Абдулла-Заде,
Б. М. Коварская, А. А. Берлин*

В работе [1] показано, что ряд соединений и полимеров с системой сопряженных двойных связей тормозят окисление поликарбоната «дифлон» при высоких температурах.

При рассмотрении большого числа подобного рода ингибиторов оказалось, что наибольшую ингибирующую активность проявляют полимеры, содержащие в основной цепи гетероатомы с неподеленной парой *p*-электронов, такие, как продукты взаимодействия антрацена с серой и полихинондиоксины (стабилизаторы Д [1]).

Промышленный поликарбонат (ПК) может содержать примесь NaCl, которая, как было показано в [2], значительно ускоряет деструкцию специально очищенного ПК при высоких температурах. Влияние NaCl, по-видимому, объясняется его взаимодействием с концевыми фенольными OH-группами. Выделяющийся при этом HCl катализирует гидролиз эфирных связей в поликарбонате. Присутствие хлористого натрия, несомненно, должно влиять и на эффективность стабилизаторов. В данной работе исследовали ингибирующую активность ряда полимерных хинонов, в которых хинонные циклы разделены различными гетероатомами (O, N, S) по отношению к промышленной партии ПК, содержащей около 1,5% NaCl, а также по отношению к той же партии ПК, тщательно обработанной водой для очистки от примеси NaCl.

Структурные формулы полимеров, исследованных в качестве стабилизаторов, приведены в таблице.

Полимеры лестничной структуры (П-4—П-7, П-9, П-10), а также полимер П-3 обладают свойствами, характерными для сопряженных систем (наличие сигнала ЭПР, полупроводниковые свойства и т. д.), т. е. в них благодаря компланарности осуществляется сопряжение *p*-электронов гетероатомов с π -электронами хинонных и ароматических циклов. В полимерах П-1, П-2 и П-8 сопряжение проявляется в меньшей степени, хотя и не исключается полностью из-за возможного вклада сопряженных мезомерных структур и таутомерных переходов (в наименьшей степени сопряжение проявляется в полихиноноксиде, для которого не возможен таутомерный переход). Термоокислительную деструкцию проводили при 300° и давлении O₂ 500 мм рт. ст.

Эффективность стабилизаторов при термоокислительной деструкции ПК оценивали по кинетике поглощения кислорода и по результатам вискозиметрических измерений в метиленхлориде.

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения давления в системе при окислении неочищенного ПК без стабилизаторов и в присутствии 1 и 2 вес.% стабилизаторов.

Как видно, все исследованные хиноны содержащие полимеры ингибируют процесс деструкции ПК. Особенно эффективно проявляют ингибирующее

Полимерные хиноны, исследованные в качестве стабилизаторов ПК

Полимер	Формула звена полимера	Примечания
II-1		Мол. вес 1600; имеются концевые группы Br и ответвления; дает очень слабый сигнал ЭПР [3]
II-2		Мол. вес 1310; концевые NH ₂ -группы; дает слабый сигнал ЭПР [4]
II-3		Мол. вес 1400—1700, концевые группы H и Cl; дает сигнал ЭПР
II-4		Мол. вес 2200—2500; концевые группы OH и Cl; дает сигнал ЭПР [5, 6]
II-5		Мол. вес 1800; имеются концевые группы Br и ответвления; дает сигнал ЭПР [3]
II-6		Мол. вес 1600—1700; дает сигнал ЭПР [4]
II-7		Мол. вес 1600—1900; концевые группы H и Cl; дает сигнал ЭПР
II-8		Мол. вес 1500—1800; концевые группы H и -NH ₂ ; дает слабый сигнал ЭПР [7]
II-9		Мол. вес 2000—2300; дает сигнал ЭПР
II-10		Мол. вес 2000—2200; дает сигнал ЭПР

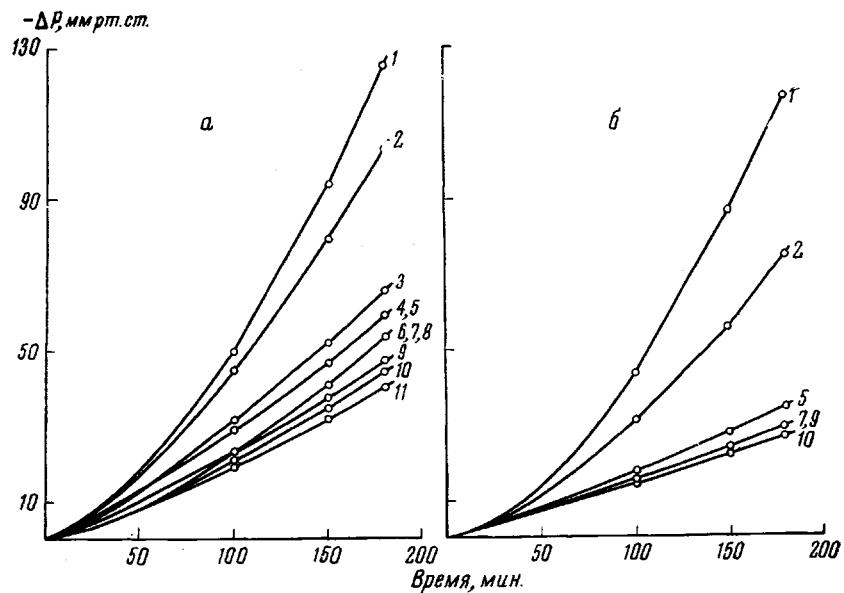


Рис. 1. Кинетика падения давления ($-\Delta P$) при термоокислительной деструкции неочищенного ПК в присутствии 1 (а) и 2% (б) стабилизаторов
1 — без стабилизатора; 2 — П-3; 3 — П-5; 4 — П-7; 5 — П-2; 6 — П-1; 7 — П-4;
8 — П-8; 9 — П-9; 10 — П-6; 11 — П-10

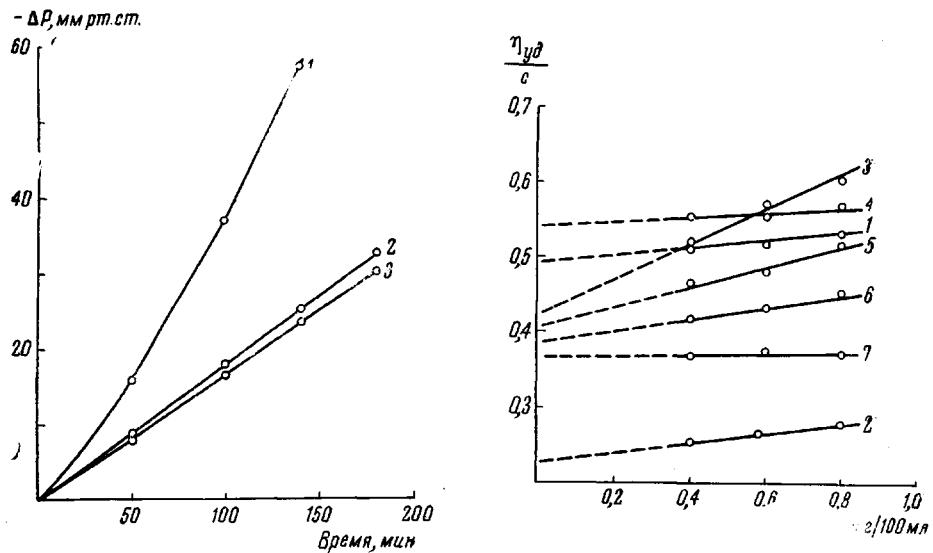


Рис. 2. Кинетика падения давления при термоокислительной деструкции очищенного ПК в присутствии NaCl и стабилизатора П-7
1 — очищенный ПК + 2% NaCl; 2 — очищенный ПК + 2% NaCl + + 2 стабилизатора П-7

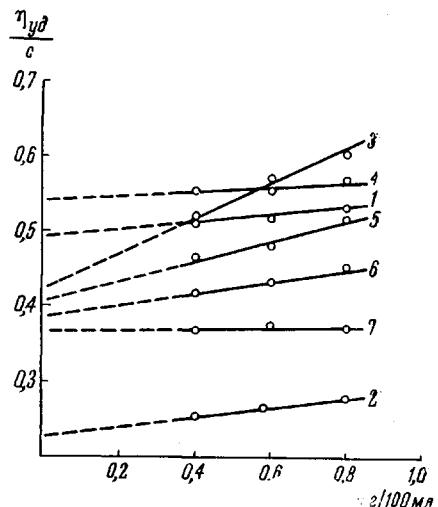


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации (c) раствора в метиленхлориде при 20° для неочищенного ПК до окисления (1) и после окисления в течение 20 мин. без стабилизатора (2) и со стабилизаторами П-5 (3); П-6 (4); П-4 (5); П-1 (6) и П-2 (7). Концентрация стабилизаторов — 2%

действие полимеры лестничной структуры (содержат два гетероатома на звено полимера). Как правило, ингибирующая активность полимеров линейной структуры ниже (П-3, П-7, П-2, П-6, П-8, П-9; исключение П-5 и П-1). Увеличение добавки хинонсодержащих полимеров до 2 вес. % приводит к усилению эффекта стабилизации (рис. 1, б).

Из приведенных на рис. 2 кинетических кривых падения давления при термическом окислении очищенного ПК и его смеси с 2 вес. % NaCl видно, что в присутствии стабилизатора П-7 ускоряющее действие NaCl полностью снимается.

Полученные результаты можно объяснить тем, что выделяющийся в присутствии NaCl хлористый водород, по-видимому, образует соли с исследованными стабилизаторами — протоны взаимодействуют с неподеленными парами на гетероатомах O, S, N, образуя, соответственно, ионы оксония, сульфония и аммония.

Полимерные хиноны сильно замедляют падение молекулярного веса ПК, содержащего хлористый натрий (рис. 3). Здесь также наиболее эффективны полимеры лестничной структуры. В присутствии некоторых из них вязкость растворов ПК, подвергнутого окислению, даже превышает вязкость растворов исходного ПК (рис. 3). Так как концевыми группами в полимерных хинонах являются атомы галоида (Cl или Br), OH- и NH₂-группы, то возможно их химическое взаимодействие с концевыми группами поликарбонатов. Изменение структуры молекулярных цепей ПК особенно четко проявляется при их окислении в присутствии полихинонтиоксина с высоким содержанием брома.

В этом случае наблюдается резкий рост константы Хаггинса (увеличение угла наклона кривой вязкости при одновременном уменьшении характеристической вязкости). При окислении нестабилизированного ПК увеличение константы Хаггинса не столь резкое.

Особенно наглядно действие стабилизатора проявляется при рассмотрении ИК-спектров (рис. 4). Как видно из рис. 4, в спектре прогретого нестабилизированного ПК происходит почти полное исчезновение полосы



1770 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям карбонила $\sim \text{O}-\text{C}-\text{O}$ -группы и появляется интенсивная широкая полоса в области $1690-1730 \text{ cm}^{-1}$. Эта полоса может быть обусловлена валентными колебаниями карбонила в альдегидной, ацетофеноновой или сложноэфирной группировках, образование которых имеет место при термоокислительной деструкции ПК.

В стабилизированном ПК исходная полоса карбонильного поглощения остается практически неизменной; появления других полос карбонильного колебания не наблюдается. Соотношение интенсивностей полос валентных колебаний $-\text{C}=\text{C}-$ ароматических систем (1600 и 1510 cm^{-1}) резко меняется после прогрева нестабилизированного ПК. В стабилизированном образце эти изменения менее существенны.

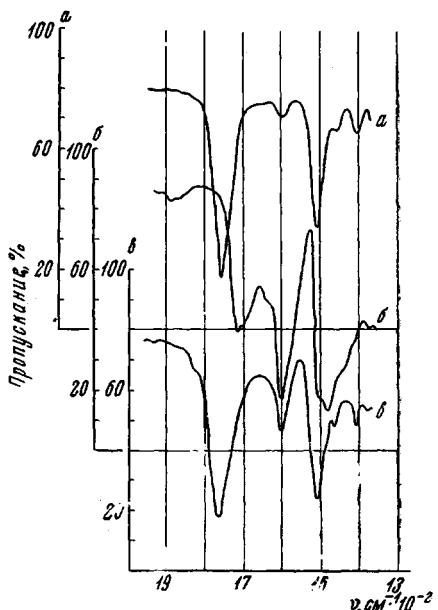


Рис. 4. ИК-спектры: *a* — исходный неочищенный ПК; *b* и *c* — то же, после 2 час. термоокисления без стабилизатора и с 2% П-4, соответственно

Как видно из рис. 5, полихиноны замедляют процесс поглощения кислорода очищенным ПК, но в значительно меньшей степени, чем в присутствии хлористого натрия. Действие стабилизаторов при деструкции очищенного ПК

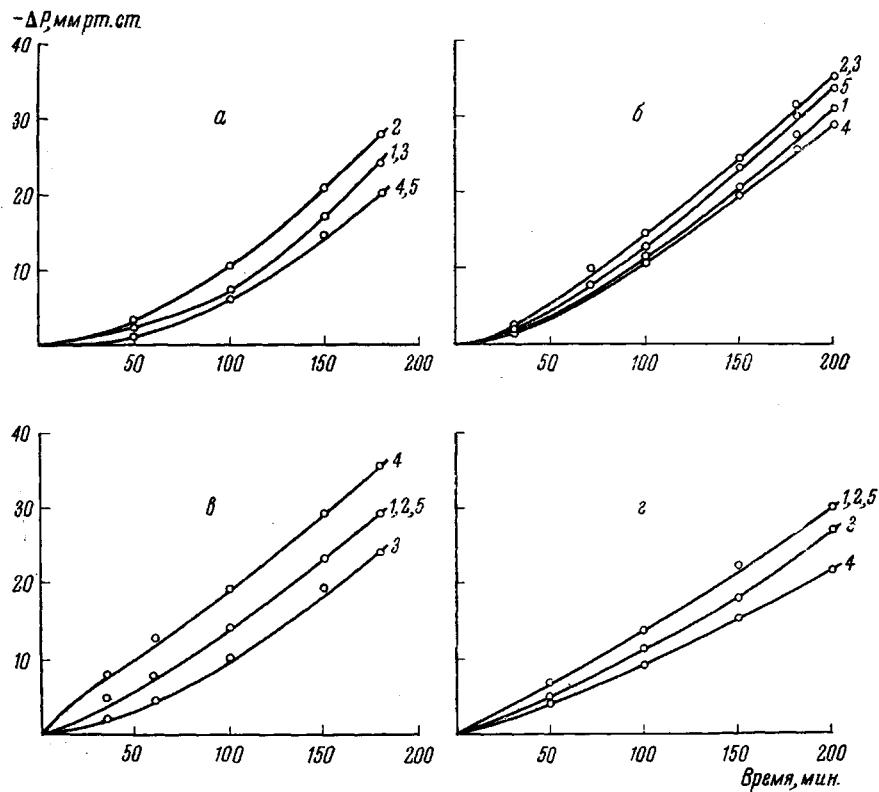


Рис. 5. Кинетика падения давления при термоокислительной деструкции очищенного ПК в присутствии стабилизаторов П-4 (а); П-5 (б); П-1 (в); П-6 (г). Количество стабилизатора, %:
1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 5

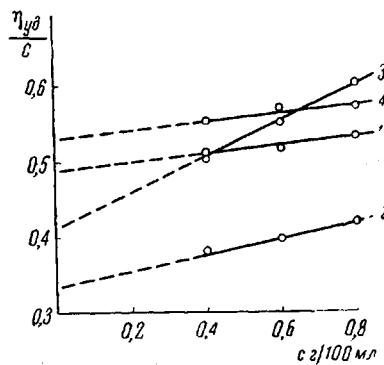


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации (c) раствора в метиленхлориде при 20° для очищенного ПК до окисления (1) и после окисления в течение 20 мин. без стабилизатора (2) и со стабилизаторами П-4 (3) и П-6 (4). Концентрация стабилизаторов — 2%

очищенного ПК сильнее сказывается при измерений характеристической вязкости окисленных образцов (рис. 6). Так, для нестабилизированного ПК значение $[\eta]$ падает за 20 мин. окисления при 300° с 0,49 до 0,34, а в присутствии 2 вес. % полихинонтиазина (полимер П-6) значение $[\eta]$ даже увеличивается до 0,53. Если сравнить влияние стабилизаторов на очищенный ПК и ПК, содержащий NaCl , по вискозиметрическим кривым (рис. 3 и 6), то оказывается, что их влияние на вязкость растворов этих двух образцов практически одинаково.

Соответствующие полигидрохиноны неэффективны при стабилизации как очищенного, так и неочищенного ПК (рис. 7). В их присутствии термоокисление ПК ускоряется в значительной степени. По-видимому, это

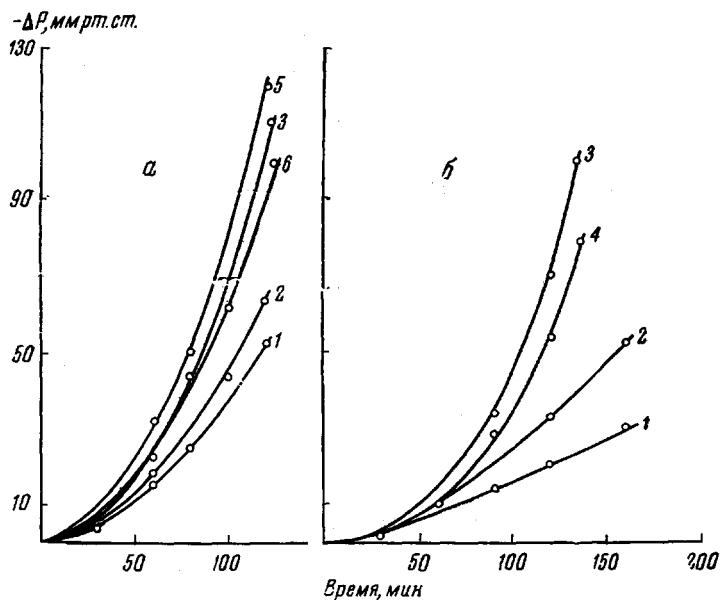


Рис. 7. Кинетика падения давления при термоокислительной деструкции неочищенного (а) и очищенного (б) поликарбоната в присутствии полигидрохинонов:

1 — без стабилизатора; 2 — сантовар «а» (1%); 3 — П-1 (1%); 4 — П-1 (0,5%); 5 — П-4 (1%); 6 — П-3 (1%)

обусловлено процессами алкоголиза, протекающими в присутствии фенольных OH-групп и приводящими к распаду эфирных мостиков. Действительно, в присутствии 2,5-диамилгидрохинона (сантовар «а») окисление поликарбоната ускоряется. Естественно ожидать, что эти процессы должны перекрывать эффект стабилизации.

Выводы

1. Исследована ингибирующая активность ряда полимерных хинонов при высокотемпературном окислении поликарбоната.
2. Ускорение термоокислительной деструкции поликарбоната небольшими примесями хлористого натрия не проявляется в присутствии стабилизаторов типа полимерных хинонов.
3. Многие из исследованных полихинонов эффективно тормозят окисление поликарбоната. Особенно высокую ингибирующую активность проявляют полимеры лестничной структуры.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Р. М. Асеева, Г. В. Дралюк, Л. М. Омельченко, О. В. Смирнова, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Пласт. массы, 1967, № 4, 21.
2. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дралюк, Л. М. Рагинская, Высокомолек. соед., А10, 1103, 1968.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., А10, 1590, 1968.
4. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 1890, 1968.

5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Е. Ф. Развадовский,
Высокомолек. соед., А9, 532, 1967.
 6. А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9,
2259, 1967.
 7. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Э. Абдула-Заде, Высокомолек. соед.,
А9, 1725, 1967.
-

STABILIZATION OF POLYCARBONATES
WITH POLYMERIC QUINONES

*B. I. Liogon'kii, G. V. Draluk, A. A. Gurov, I. I. Levantovskaya,
Emin Abdulla-Zade, B. M. Kovarskaya, A. A. Berlin*

Summary

Inhibition activity of series of polymeric quinones in thermooxidative degradation of polycarbonate has been studied. Some of them especially ladder polymers are active inhibitors. Studied polymers impede oxidation of polycarbonate containing NaCl as impurity. The mechanism of preservation from NaCl action has been proposed.
