

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

М

1968

УДК 678.674:678.01:54

О ВЛИЯНИИ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ И СТАБИЛИЗАЦИЮ ПОЛИКАРБОНАТА

А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская,
Г. В. Дралюк, Л. М. Рагинская

Как известно, поликарбонат, находящий в последние годы все более широкое применение, перерабатывается при высоких температурах. В условиях литьевой переработки в полимере протекают процессы термоокислительной и механодеструкции, приводящие к падению молекулярного веса и ухудшению механических свойств поликарбоната [1].

В работе [2] было показано, что ряд соединений с системой сопряженных двойных связей проявляет высокую ингибирующую активность при высокотемпературном окислении поликарбоната, что проявляется в замедлении поглощения кислорода и потери веса, а также в сохранении исходного молекулярного веса полимера.

Наиболее эффективными оказались соединения с *p*, *π*-сопряжением, такие, как продукты взаимодействия антрацена с серой (AS), содержащие в цепи гетероатомы серы, полихинондиоксиины (ПХД) с гетероатомом кислорода, а также фосфорсодержащий антиоксидант — полигард.

Соединения с *π*-сопряжением, содержащие в цепи только углеродные атомы, такие, как полифенилацетилен (ПФА), полинафталин (ПН), сополимер нафталина с бензолом (НБ), значительно менее эффективны.

Следует отметить, что результаты, приведенные в работе [2], были получены на промышленной партии отечественного поликарбоната «дифлон» с мол. весом 21 000.

Такой поликарбонат (ПК) может содержать как органические, так и неорганические примеси, которые могут влиять на процессы окисления. Так, например, избыток не вошедшего в реакцию 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) может ускорять термоокислительную деструкцию поликарбоната [1, 3].

В промышленном ПК при недостаточно тщательной очистке его могут содержаться и неорганические примеси, такие, как хлористый натрий, образующийся при фосгенировании щелочного раствора диана; сернокислый натрий, получающийся при нейтрализации щелочного раствора серной кислотой, и др.

Известно, что неорганические соединения могут влиять на скорость окисления полимеров. Так, например, галогениды металлов (в том числе и NaCl) ингибируют термоокисление полиамидов [4], а примесь 0,02% железа значительно уменьшает стабильность полипропилена [5].

Для выяснения влияния примесей на скорость термоокислительной деструкции была проведена дополнительная обработка исследованной в работе [2] партии ПК.

Для очистки от диана и низкомолекулярных фракций ПК переосаждали из 10%-ного раствора в метиленхлориде ацетоном. Для удаления неорганических примесей ПК обрабатывали дважды 10-кратным (по весу) количеством смеси (4 : 1) дистиллированной воды с ацетоном.

Образцы переосажденного и отмытого водой ПК промывали ацетоном и сушили в течение 3 час. при 110°. В промывной воде были открыты анионы Cl⁻ и SO₄²⁻, ионы Fe³⁺ не были обнаружены.

Количественное определение Cl-ионов титрованием по методу Фольгарда [6] показало, что исследованная партия ПК содержит около 1,5% NaCl.

Кинетические кривые поглощения кислорода (рис. 1), снятые на статической установке [7], показывают, что переосаждение практически не влияет на стабильность данной партии ПК, в то время как очистка от неорганических примесей резко понижает скорость поглощения кислорода и характер кинетической кривой.

Кинетические кривые окисления необработанного ПК имеют *S*-образную форму, что указывает на автокатализический характер процесса; окисление же ПК после отмыки водой происходит в условиях опыта в течение 4 час. практически с постоянной скоростью.

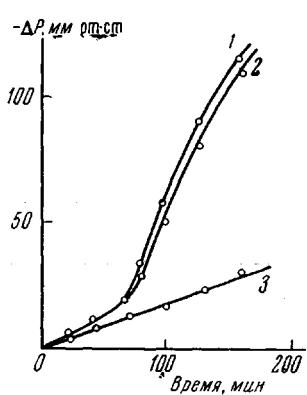


Рис. 1

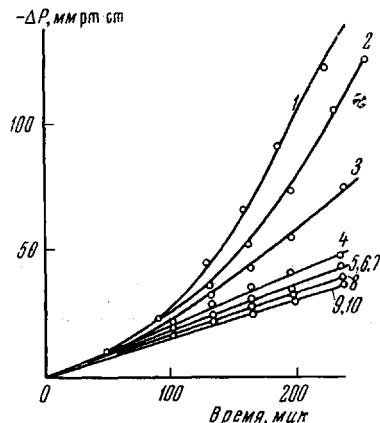


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые падения давления ($-\Delta P$) в системе при термоокислительной деструкции очищенного и неочищенного ПК при 300° и $P_{O_2} = 400$ мм рт. ст.:

1 — ПК необработанный, 2 — ПК пересаженный, 3 — ПК после обработки водой

Рис. 2. Кинетические кривые падения давления ($-\Delta P$) при термоокислении ПК, обработанного водой в присутствии солей и ингибиторов при 300° и $P_{O_2} = 400$ мм рт. ст.:

1 — + 5% NaCl, 2 — + 2% NaCl, 3 — + 0,5% NaCl, 4 — + 0,1% NaCl, 5 — + 1% Na_2SO_4 , 6 — без добавок, 7 — + 2% NaCl — 2% ПТДЭ, 8 — + 2% NaCl + 2% AS, 9 — + 2% NaCl + 2% ПХД, 10 — + 2% NaCl + 2% полигарда

Для выяснения причин ускорения термоокислительной деструкции ПК в него вводили из водноацетоновой смеси NaCl или Na_2SO_4 (затем ПК обрабатывали ацетоном и сушили, как описано выше).

Из рис. 2 следует, что примесь сернокислого натрия не влияет на скорость окисления, небольшие же добавки хлористого натрия (0,1—0,5 вес. %) значительно ускоряют поглощение кислорода. Как и для исследованной промышленной партии ПК, кинетические кривые поглощения кислорода указывают на автоускоренный характер окисления ПК в присутствии NaCl.

Значения энергии активации процесса, рассчитанные из кинетических кривых поглощения кислорода при 300 , 310 и 320° , составляют 23 ккал/моль для чистого ПК и 32 ккал/моль для ПК в присутствии 2% хлористого натрия.

На рис. 3 приведены результаты термогравиметрического анализа, полученные на приборе «дериватограф» для обработанного ПК и ПК с 2% NaCl. По этим данным потеря в весе при термоокислении ПК «загрязненного» хлористым натрием, происходит с большей скоростью, чем в случае чистого ПК, причем с ростом температуры это различие в скоростях потери веса увеличивается, что также указывает на большую величину энергии активации термоокислительной деструкции ПК в присутствии хлористого натрия.

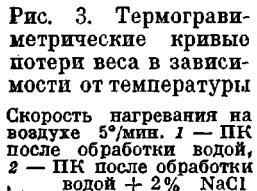
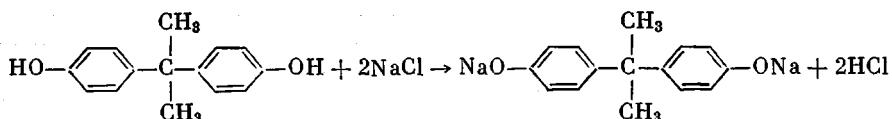


Рис. 3. Термогравиметрические кривые потери веса в зависимости от температуры
Скорость нагревания на воздухе 5°/мин. 1 — ПК после обработки водой, 2 — ПК после обработки водой + 2% NaCl

В присутствии хлористого натрия уменьшение молекулярного веса ПК при окислении происходит с большей скоростью, чем для чистого полимера.

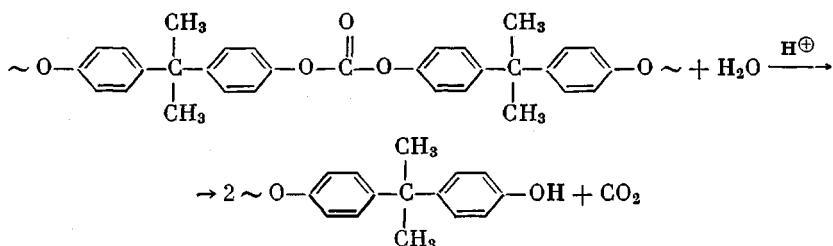
Так, значение удельной вязкости 0,5%-ного раствора полимера в метиленхлориде после 30 мин. окисления ПК при 300° и $P_{O_2} = 500$ мм рт. ст. падает с 0,29 до 0,19 для чистого ПК и до 0,11 для ПК в присутствии 2% NaCl.

Для объяснения полученных результатов по влиянию хлористого натрия на скорость термоокислительной деструкции ПК мы предположили, что при высокой температуре NaCl реагирует с дианом, следы которого всегда имеются в промышленном ПК. Диан, кроме того, образуется в процессе термоокислительной деструкции

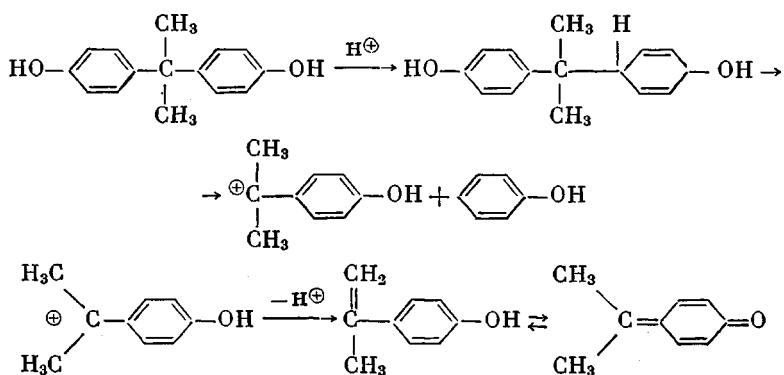


Возможно также взаимодействие хлористого натрия с концевыми группами полимера с образованием солевых соединений и выделением HCl .

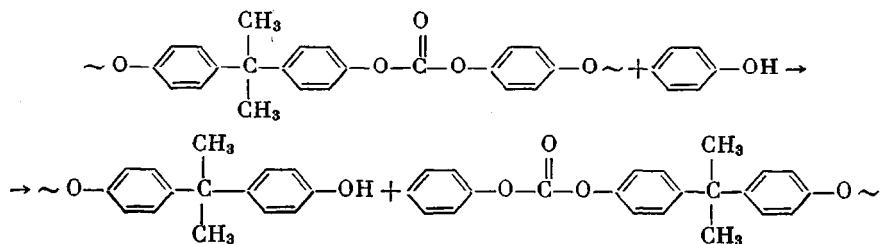
Образующийся хлористый водород катализирует гидролиз эфирной связи:



Процесс гидролиза на конце молекулы полимера приводит к образованию CO₂ и диана. При повышенных температурах, особенно в присутствии кислых катализаторов, диан нестабилен и разлагается с образованием монофенола [3]:



Образующийся при распаде диана фенол может действовать как кислый катализатор, а также вызывать алкоголиз эфирной связи.



При термоокислении в присутствии NaCl большую роль играют гидролитические процессы. Для чистого ПК влияние гидролиза оказывается в меньшей степени из-за отсутствия катализитического действия хлористого водорода.

Предложенная схема объясняет ускорение процесса термоокислительной деструкции ПК в присутствии хлористого натрия, а также автоускоренный характер этого процесса в результате образования и накопления диана и продуктов его распада.

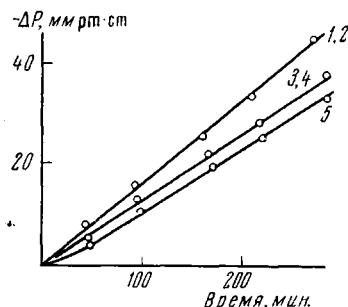


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода для обработанного водой ПК в присутствии стабилизаторов:

1 — без стабилизатора, 2 — + 2% ПТЦЭ, 3 — + 2% АС, 4 — + 2% полигарда, 5 — + 2% ПХД

хлористого водорода, который был обнаружен по реакции с AgNO_3 (выпадение характерного белого осадка, растворимого в насыщенном водном растворе аммиака и нерастворимого в HNO_3) и кислой реакции на лакмус.

Как уже указывалось выше, наиболее эффективными при ингибиравании термоокислительной деструкции промышленной партии ПК, содержащей примесь хлористого натрия, являются продукты с *p,l*-сопряжением (AS, ПХД), а также трионилфенилфосфит (полигард).

На рис. 2 приведены кинетические кривые термоокисления отмытого водой образца ПК этой партии и того же образца с 2% NaCl , нестабилизированного и стабилизированного указанными антиоксидантами. В присутствии стабилизаторов ускоряющее действие NaCl не проявляется.

Ингибирующее действие соединений типа AS, ПХД и полигарда, по-видимому, объясняется тем, что выделяющийся хлористый водород образует комплексные соединения со стабилизаторами, имеющими атомы с неподеленной парой электронов (атом серы в AS, кислорода — в ПХД, фосфора — в полигарде), и в дальнейшем не может влиять на процессы деструкции.

Интересно отметить, что политетрацетилен (ПТЦЭ), являющийся акцептором хлористого водорода при стабилизации хлорсодержащих полимеров, также является эффективным ингибитором при окислении ПК, «загрязненного» примесью хлористого натрия (рис. 2).

При окислении ПК, отмытого от NaCl , преобладают радикально-цепные процессы окисления. Роль гидролитических процессов, как уже указывалось, оказывается в этом случае в меньшей степени.

Соединения, эффективные для ПК, содержащего хлористый натрий, проявляют значительно меньшую ингибирующую активность при стабилизации очищенного полимера. Так, ПТЦЭ практически не замедляет термоокислительную деструкцию чистого ПК; ингибиование этого процесса такими соединениями, как AS, ПХД, полигард, оказывается не столь существенным, как в присутствии NaCl (рис. 4).

Изложенные выше данные показывают, что для получения стабиль-

Повышение энергии активации процесса термоокислительной деструкции ПК в присутствии хлористого натрия объясняется высоким активационным барьером реакции взаимодействия поваренной соли с фенольными гидроксилами.

С повышением температуры влияние примеси хлористого натрия будет сказываться сильнее на кинетике окисления ПК.

Для проверки возможности взаимодействия при высоких температурах хлористого натрия с дианом был проведен следующий опыт. Диан, смешанный с хлористым натрием в мольном соотношении 1 : 2, нагревали при 250—300° в сосуде, через который продували кислород. Выносимые током газа летучие продукты растворяли в дистиллированной воде. При 270° начиналось образование

ного полимера необходима тщательная очистка его от возможных примесей, например хлористого натрия.

Наличие таких примесей, несомненно, будет сказываться на падении молекулярного веса полимера при его переработке.

Введение ряда стабилизаторов, таких, как полигард, продукты взаимодействия антрацена с серой, полихинондиоксин, политетрацианэтилен позволяет устраниТЬ влияние поваренной соли.

Некоторые из этих стабилизаторов также эффективны при обрыве радикально-цепных процессов при высоких температурах окисления ПК, очищенного от NaCl.

Выводы

1. Показано, что небольшая примесь хлористого натрия значительно ускоряет термоокислительную деструкцию поликарбоната.

2. Влияние хлористого натрия объясняется возможностью его взаимодействия при высоких температурах с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном или концевыми группами полимера с выделением хлористого водорода, ускоряющего гидролиз карбонатных связей.

3. Введение ряда стабилизаторов, способных связывать хлористый водород, устраняет влияние хлористого натрия.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 255.
- А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Kovarskaya, Р. М. Асеева, Г. В. Дралюк, Л. М. Омельченко и др., Пласт. массы, 1967, № 4, 21.
- L.-H. Lee, J. Polymer Sci., A2, 2859, 1964.
- Пат. США 2705227, 1955; Chem. Abstrs, 49, 1066, 1965; Хим. волокна, 1960, № 4, 3; Англ. пат. 722 724, 1955; Chem. Abstrs, 49, 9938, 1955.
- М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 247, 1966.
- С. А. Шапиро, М. А. Шапиро, Аналитическая химия, изд-во «Высшая школа», 1963.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

EFFECT OF SODIUM CHLORIDE ON THERMOOXIDATION DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYCARBONATE

*A. A. Berlin, I. I. Levantovskaya, B. M. Kovarskaya, G. V. Draluk,
L. M. Raginskaya*

Summary

Minor admixtures of sodium chloride accelerate thermooxidation degradation of polycarbonate. The effect is related to reaction of NaCl with diphenylolpropane and end groups of polycarbonate producing hydrogen chloride catalyzing hydrolysis of ester bonds. Introduction of triphenylphosphite and $p\pi$ -conjugated compounds forming complexes with HCl removes the effect of NaCl.