

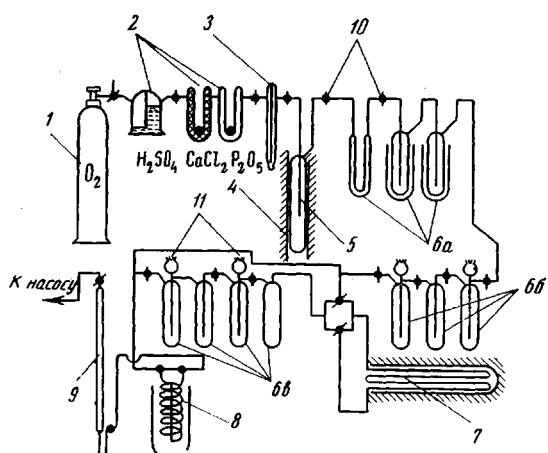
УДК 678.674:678.01:54

О ХАРАКТЕРЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА

А. И. Сиднев, А. Н. Приведников, Б. М. Коварская

В ранее опубликованных работах [1—4] было показано, что процесс термоокислительной деструкции поликарбоната имеет цепной радикальный характер и сопровождается окислением метильных и распадом сложнозефирных групп. Распад последних имеет гидролитический характер, обусловленный присутствием воды, образующейся в результате окисления [3, 4]. Было установлено, что гидроперекиси в заметных количествах не образуются.

Однако вместе с тем известно, что окисление низкомолекулярных ароматических углеводородов, содержащих различные алкиленовые группировки между двумя бензольными кольцами, при 175° развивается через гидроперекиси [5, 6]. В этой связи представляется интересным изучить продукты окисления 2,2 - ди-(4-оксифенил)пропана (диана) — соединения, модельного по отношению к поликарбонату, и сравнить их с продуктами окисления собственно полимера.



Общая схема струевой установки:

1 — баллон с кислородом; 2 — осушительная система; 3 — реометр; 4 — реактор; 5 — вход кислорода в реактор; 6 — ловушки; 7 — печь с окисью меди; 8 — змеевик для улавливания CO_2 ; 9 — газовая бюретка; 10 — вакуумные краны; 11 — воронка с ледяной уксусной кислотой

ной температуре и состоящие в основном из ароматических углеводородов. В следующих ловушках серии *ba* улавливались продукты, конденсирующиеся при температуре сухого льда, представляющие собой кислородсодержащие продукты алифатического ряда. Газообразные продукты реакции пропускали через насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в ловушках серий *bb* и *bb*, в результате чего поглощалась CO_2 и выпадал BaCO_3 . Прочие газообразные продукты, содержащие CO и O_2 , пропускали над окисью меди в змеевике 7, нагретом до 700°, где CO окислялся до CO_2 . Последняя поглощалась вышеописанным способом. Карбонат бария разлагали ледяной уксусной кислотой, и CO_2 анализировали волюметрическим методом.

Методика эксперимента

Окисление диана проводили в струевой установке, изображенной на рисунке, при 175 и 200°. Скорость подачи кислорода составляла 1000 мл/мин. Окисление поликарбоната проводили в аналогичных условиях при 300°.

Летучие продукты деструкции улавливали в ловушках *ba*, *bb*, *bb*. В первой ловушке серии *ba* собирались продукты реакции, конденсирующиеся при комнат-

Кислородсодержащие продукты окисления идентифицировали хроматографически на колонке с силикагелем длиной 3,5 м. В качестве неподвижной фазы был выбран относительно слабополярный β -диизопропионитриловый эфир. Температура колонки составляла 60°, скорость потока газа-носителя (гелий) — 25 мл/мин. Идентификацию и разделение ароматических продуктов деструкции проводили на колонке хроматографа «Цвет» длиной 3 м, носителем в которой был целит, неподвижной фазой — альбезон-А. Разделение ароматических продуктов деструкции с температурой кипения выше 200° проводили на хроматографе «Гриффин». Длина колонки — 1,8 м, неподвижная фаза — 0,1% силиконового масла на стеклянных бусах (40 меш); температура колонки 190°, скорость газа-носителя (гелий) — 30 мл/мин.

Содержание гидроперекисей определяли йодометрическим способом. Окисление полимера в статических условиях проводили по методике, описанной в работе [7], при 300° и исходном давлении кислорода 640 мм рт. ст.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализа продуктов окисления диана и поликарбоната представлены в табл. 1.

Таблица 1

Продукты окисления поликарбоната (ПК) при 300° и диана при 175°
(Скорость подачи кислорода 1000 мл/мин)

Продукт распада	Окисление ПК в статических условиях, $P_{O_2} = 34$ мм рт. ст.	Окисление ПК в струевых условиях	Окисление диана в струевых условиях	Продукт распада	Окисление ПК в статических условиях, $P_{O_2} = 640$ мм рт. ст.	Окисление ПК в струевых условиях	Окисление диана в струевых условиях
CO ₂	+	+	+	H ₂ O	+	+	+
CO	+	+	+	C ₆ H ₆	+	+	+
ROOH	—	—	+	C ₆ H ₅ OH	+	+	+
HCHO	Следы	+	+	C ₆ H ₅ CH ₃	+	+	—
CH ₃ CHO	То же	+	+	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	+	+	—
CH ₃ COCH ₃	—	Следы	—	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	+	+	—
CH ₃ OH	—	±	+	C ₆ H ₅ CHO	+	+	+
CH ₃ COOH	—	—	+	Диан	+	+	—
HCOOH	—	—	+				

Условные обозначения: + — продукт присутствует; — — продукт не присутствует.

Первичным продуктом окисления диана, как и большинства низкомолекулярных углеводородов, являются гидроперекиси (табл. 2), дальнейший распад которых обуславливает радикальное автокатализическое ускорение реакций [8]. С другой стороны, известно, что при повышении температуры окисления возрастает роль реакции изомеризации алкилперекисных радикалов, что в свою очередь также приводит к уменьшению скорости накопления гидроперекисей. Степень конкуренции реакции изомеризации алкилперекисных радикалов по сравнению с реакцией образования гидроперекисей возрастает по мере повышения температуры окисления. Для мономолекулярной реакции изомеризации алкилперекисных радикалов энергия активации составляет около 20 ккал/моль, тогда как для бимолекулярной реакции образования гидроперекиси энергия активации равна 10 ккал/моль [8, 10]. Несложный расчет показывает, что при 175° отношение скоростей реакции изомеризации и образования гидроперекисей близко к единице, тогда как при 300° это отношение составляет несколько тысяч, т. е. реакция изомеризации становится практически единственным путем превращения пероксирадикалов.

Таблица 2
Содержание гидроперекисей и потеря в весе диана при различных условиях окисления

Температура, °C	Потеря в весе, %	Содержание гидроперекисей, моль ROOH/моль диана
175	12	0,17
200	18	0,12

Таким образом, в выбранных температурных условиях окисления поликарбоната изомеризация первичных алкилперекисных радикалов более вероятна, чем образование перекиси.

В большинстве случаев [8—10] изомеризация алкилперекисных радикалов приводит к образованию различных кислородсодержащих продуктов; некоторые из них являются эффективными агентами цепного разветвления. Наличие изомеризации в таких системах является важной, а в некоторых случаях — определяющей стадией в отношении общей скорости и хода окисления.

При изучении кинетических закономерностей термоокислительной деструкции поликарбоната [1] было показано, что скорость распада полимера в вакууме возрастает в том случае, если полимер подвергнут предварительному окислению в течение непродолжительного времени. Кроме того, было показано [3], что высокомолекулярные кислородсодержащие продукты деструкции претерпевают дальнейшее превращение, и содержание их в полимере начинает понижаться по мере уменьшения концентрации кислорода. Из сопоставления продуктов, образующихся в процессе деструкции поликарбоната в различных условиях (табл. 1), видно, что дальнейшему окислению подвергаются альдегиды, содержание которых при окислении полимера в статических условиях резко понижается по сравнению с содержанием в продуктах окисления в струевой установке.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термораспада поликарбоната (в %), подвергнутого предварительному окислению в продолжении 150 мин. при 300° и $P_{O_2} = 558 \text{ мм рт. ст.}$

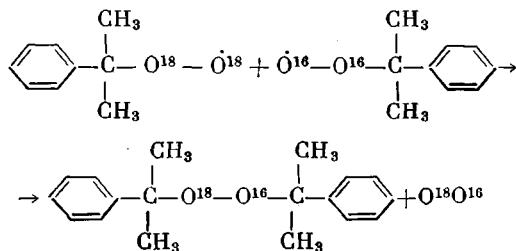
Продукт распада	Содержание продукта, %	Суммарное содержание продукта разного изотопного состава, %
CO^{16}	10	23,0
CO^{18}	13	
O_2^{16}	1,6	5,0
$O^{16}O^{18}$	2,4	
O_2^{18}	1,0	
CO_2^{16}	72	72,0
$CO^{16}O^{18}$	—	
CO_2^{18}	—	
Всего		100

Для выяснения структуры промежуточных кислородсодержащих высокомолекулярных продуктов окисления, обусловливающих ускорение термического распада полимера в вакууме [1], были изучены газообразные продукты пиролиза полимера, подвергнутого предварительному окислению кислородом, обогащенным изотопом O^{18} . Методика эксперимента описана в работе [3]. В табл. 3 приведены результаты анализа газообразных продуктов термораспада полимера, подвергнутого предварительному окислению. Как следует из таблицы, основными продуктами распада являются CO и CO_2 .

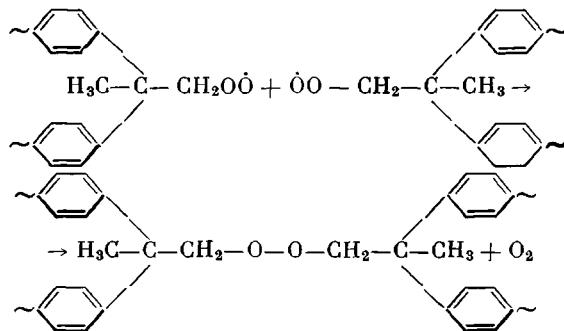
Отношение изотопного состава CO^{16} и CO^{18} свидетельствует о том, что окись углерода практически полностью образуется в результате распада кислородсодержащих продуктов окисления и не образуется при распаде сложноэфирных связей. Вместе с тем отсутствие в двуокиси углерода изотопа O^{18} свидетельствует об образовании последней в процессе распада исключительно из сложноэфирных групп. Это становится вполне понятным, если учесть, что при распаде кислород отсутствует, и образование CO_2 в результате дальнейшего окисления альдегидных групп исключено.

Отношение изотопного состава кислорода, образующегося при распаде полимера, аналогично изотопному составу исходного кислорода. Следовательно, при распаде сложноэфирных групп кислород не образуется в отличие от распада поликарбоната под действием ионизирующего излучения [11], где кислород был обнаружен в газообразных продуктах деструкции.

Появление незначительных количеств кислорода в настоящих условиях можно объяснить частичной рекомбинацией третичных алкилперекисиных радикалов, которая, как известно, протекает с образованием молекулярного кислорода. Так, Трэйлор и Бартет [12] однозначно показали, что при окислении кумола кислородом, обогащенным O^{18} , алкилперекисиные радикалы рекомбинируют по реакции:



В случае поликарбоната, по-видимому, возможна аналогичная реакция:



Таким образом, из изложенного выше можно сделать вывод, что окисление поликарбоната начинает развиваться с заметной скоростью при $250-300^\circ$ с образованием алкилперекисиных радикалов. Изомеризация последних приводит к образованию ряда промежуточных низкомолекулярных и высокомолекулярных продуктов карбонильного характера, которые подвергаются дальнейшим превращениям и участвуют в развитии реакции.

В этом свете гидроперекисный механизм окисления поликарбоната, предложенный Ли [13], представляется маловероятным и недостаточно убедительным, тем более, что автор включает в схему реакцию изомеризации алкильных радикалов, которая, как известно, требует значительно более высокой энергии активации, нежели реакция образования алкилперекисиных радикалов: $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}'$, ($E = 0$) и в присутствии кислорода не может быть сколько-нибудь существенной [8, 9].

Выходы

1. Окисление 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана имеет цепной радикальный характер и развивается через гидроперекиси. Стационарная концентрация последних понижается по мере возрастания температуры окисления.

2. Термоокислительная деструкция поликарбоната имеет цепной радикальный характер и протекает с образованием алкилперекисиных радикалов, дальнейшая изомеризация которых приводит к образованию ряда промежуточных кислородсодержащих продуктов карбонильного характера. Последние в процессе деструкции подвергаются дальнейшим превращениям и участвуют в развитии реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Коварская, М. С. Акутина, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
2. М. С. Акутина, В. Н. Котрелев, Б. М. Коварская, Е. Д. Кострюкова, В. В. Тарасов, А. И. Сиднев, Э. Родин, О. Н. Нитче, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1963, № 6, 26.
3. А. И. Сиднев, А. С. Телешова, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 69, 134, 1967.
4. А. И. Сиднев, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 69, 129, 1967.
5. М. С. Эвентова, Вестн. Моск. гос. ун-та, «Химия», 1961, № 2, 72.
6. М. С. Эвентова, Окисление кислородом углеводородов в жидкой фазе, Изд-во АН СССР, 1959.
7. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
9. A. Fish, Quart Rev., 18, 243, 1964.
10. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Ладфер, Высокомолек. соед., 1, 696, 1959.
11. I. H. Golden, E. A. Narell, J. Polymer Sci., A1, 1671, 1963.
12. T. G. Traylor, P. D. Bartat, Tetrahedron Letters, 1960, 24, 30.
13. L. Lee, J. Polymer Sci. A2, 2859, 1964.

INTERMEDIATE PRODUCTS OF POLYCARBONATE OXIDATION

A. I. Sidnev, A. N. Pravednikov, B. M. Kovarskaya

Summary

Products of oxidation of polycarbonate (PC) in flow static conditions at 300°C and of 2,2-di(4-hydroxyphenyl)propane (model compound to PC) at 175 and 200°C have been investigated. Oxidation of bisphenol A proceeds through hydroperoxides their content being decreased at higher temperatures. At PC oxidation at 300°C noticeable amounts of hydroperoxides are not discovered. Basing on the sum of the data obtained PC oxidation is proposed to be developed through isomerization of alkylperoxiradicals to aldehydes. The latter take part in the following reaction course.
