

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 7

УДК 678.01:54:678.674

### ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИКАРБОНАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, В. П. Пшеницына,  
О. В. Смирнова, Т. Н. Ефимович, Б. М. Коварская*

Большинство работ в области деструкции поликарбонатов относится к поликарбонату на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (дифлон) [1—4].

В работе [5] наряду с термоокислительной деструкцией дифлона исследовалась также термоокислительная деструкция поликарбонатов иного строения; было показано, что стойкость к окислению при повышенных температурах существенно зависит от наличия в основном звене полимерной цепи первичных, вторичных или третичных атомов углерода, связанных с водородом.

В настоящей работе исследовались поликарбонаты с фенильными заместителями при центральном атоме углерода на основе ди-(4-оксифенил)фенилметана (ПК-1), ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметана (ПК-2) и 1,1-ди-(4-оксифенил)фенилэтана (ПК-3).

ПК-1 и ПК-3 различаются заместителями при центральном атоме углерода, а ПК-2 отличается от ПК-1 наличием метильного заместителя в орто-положении по отношению к карбонатной группе. Для сравнения исследовали также выпускаемый промышленностью дифлон. Характеристическая вязкость в метиленхлориде при 20° для ПК-1 равна 0,33, для ПК-2 — 0,40, для ПК-3 — 0,55 и для дифлона — 0,60. Синтез, химические и физические свойства этих поликарбонатов рассматриваются в работах [6—8]. Термоокислительная деструкция указанных поликарбонатов не исследовалась.

Стабильность поликарбонатов при нагревании в атмосфере кислорода и на воздухе исследовали по кинетике поглощения кислорода, по потере веса и по изменению молекулярного веса. Кинетику поглощения кислорода исследовали манометрическим методом на статической установке [9]. Термогравиметрические кривые снимали на приборе «дериватограф» при скорости нагревания полимера на воздухе 5 град/мин. Изменение молекулярного веса оценивали по характеристической вязкости  $[\eta]$  в метиленхлориде при 20°. Для окисления использовали образцы поликарбонатов в виде пленки толщиной в 100 мк или в виде мелкодисперсного порошка (дифлон). Для выяснения некоторых вопросов, связанных с механизмом окисления поликарбонатов различного строения, использовали методы ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса высокого разрешения (ЯМР).

ИК-спектры снимали на приборе UR-10; образцы исходных поликарбонатов готовились в виде пленок, а окисленных — в виде таблеток с КВг. Спектры ЯМР высокого разрешения снимали в растворе в тетрахлорэтане при 80° и при частоте 60 Мгц.

**Кинетика поглощения кислорода.** Кинетику поглощения кислорода при термоокислении поликарбонатов исследовали при 150—320° и начальном давлении кислорода 300 мм рт. ст. Поликарбонаты, содержащие третичный атом углерода (ПК-1 и ПК-2), крайне нестабильны и их окисление начинается при 160°. Поликарбонаты, содержащие первичные атомы углерода (ПК-3 и дифлон), начинают заметно окисляться лишь при 280°. При всех исследованных температурах наиболее стабильным является ПК-3. Этот поликарбонат, содержащий одну метильную группу в основном звене, окисляется медленнее, чем дифлон, имеющий две такие группы (рис. 1, а). Нестабильность ПК-1 и ПК-2 объясняется, по-видимому, наличием в цепи атомов водорода, связанных с третичным атомом углерода. Кинетические кривые окисления поликарбонатов с третичным атомом углерода при низких температурах имеют ярко выраженный период индукции (рис. 1, б), что указывает на автоускоренный характер радикально-цепного процесса окисления этих полимеров. Автоускорение при окисле-

нии поликарбонатов объясняется образованием гидроперекисей в качестве промежуточных продуктов. Действительно, в образцах ПК-1 и ПК-2, окисленных при 150°, были обнаружены гидроперекиси иодометрическим методом. При более высоких температурах при окислении всех исследованных поликарбонатов гидроперекиси не обнаруживаются, так как в этих условиях они не накапливаются в достаточных количествах.

Эффективные энергии активации, рассчитанные по начальным скоростям окисления, составляют для ПК-1 16 ккал/моль, ПК-2 — 15,5 и ПК-3 — 26 ккал/моль. Значительно более низкие величины энергий активации для ПК-1 и ПК-2, чем для ПК-3, обусловлены легкостью инициирования процесса окисления по С—Н-связи при третичном атоме углерода.

**Термогравиметрические исследования.** На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые исследованных поликарбонатов, снятые на приборе «дериватограф». Как видно из рисунка, заметная потеря в весе начинается для ПК-1 с 250°, ПК-2 с 200° и ПК-3 с 300°. По скорости потери в весе ПК-3 также оказался несколько более термостойким, чем «дифлон».

Интересно отметить, что ПК-2, имеющий метильные заместители в орто-положении к карбонатной связи, по термогравиметрическим кривым является более термостойким полимером, чем ПК-1. По кинетическим кривым поглощения кислорода (рис. 1, а и б), напротив, ПК-2 несколько менее устойчив, чем ПК-1. Такое кажущееся

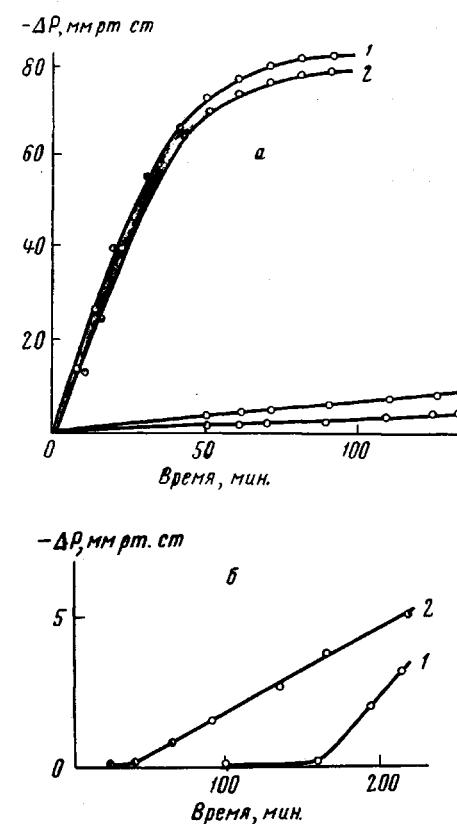
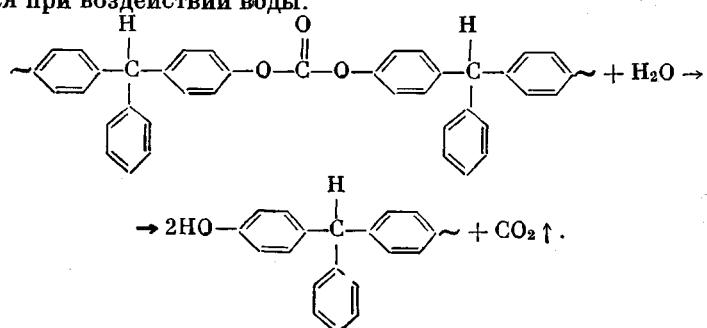


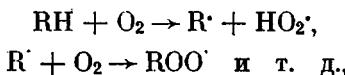
Рис. 1. Кинетика падения давления ( $-\Delta P$ ) при термоокислительной деструкции поликарбонатов:

а — при 300° и б — 160°;  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.  
1 — ПК-2, 2 — ПК-1, 3 — дифлон, 4 — ПК-3

противоречие между кинетическими кривыми поглощения кислорода и термогравиметрическими кривыми легко объясняется большей стойкостью к гидролизу поликарбоната, имеющего метильные заместители в фенильных ядрах по соседству с карбонатной связью  $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ , легко распадающейся при воздействии воды:



Гидролиз на конце молекулы приводит к образованию исходного дифенола и углекислоты. Естественно, что большая стойкость к гидролизу поликарбоната с метильными заместителями (ПК-2) приводит к меньшей потере веса за счет выделения летучих продуктов. Поглощение же кислорода, связанное с радикально-цепным процессом окисления по схеме



зависит от общего количества С—Н-связей, способных окисляться при данной температуре. Наличие двух дополнительных метильных групп в основном звене ПК-2 приводит к несколько большей скорости поглощения кислорода при окислении этого поликарбоната по сравнению с ПК-1.

**Изменение молекулярного веса при термоокислении поликарбонатов.** В таблице приведены данные об изменении характеристической вязкости при окислении исследованных поликарбонатов при 280°.

ПК-3 и по изменению характеристической вязкости является наиболее устойчивым из исследованных полимеров. В течение 140 мин. окисления при высокой температуре (280°) ПК-3 остается полностью растворимым; его характеристическая вязкость падает за это время примерно на 20 %. Для дифлона такое же падение вязкости наблюдается уже через 10 мин. окисления. Таким образом, все полученные нами данные о кинетике поглощения кислорода, о потере веса и падении характеристической вязкости показывают, что поликарбонаты, содержащие третичный атом углерода (ПК-1 и ПК-2) крайне неустойчивы, а поликарбонат с первичным атомом углерода (ПК-3), напротив, проявляет высокую стабильность при термоокислении.

**Изменение  $[\eta]$  раствора в метиленхлориде  
(при 20°) при окислении поликарбонатов  
(280°,  $P_{\text{O}_2} = 300 \text{ мм рт. ст.})$**

Полимер	Продолжительность окисления, мин.				
	0	10	20	40	140
ПК-1	0,33	0,112	*		
ПК-2	0,40	*			
ПК-3	0,55	0,52	0,49	0,47	0,42
Дифлон	0,60	0,5	*		

\* Полимер не растворим в метиленхлориде.

**Исследование термоокислительной деструкции поликарбонатов при помощи методов ИК-спектроскопии и ЯМР высокого разрешения.** Для изучения изменений в химической структуре поликарбонатов при термоокислительной деструкции были сняты ИК-спектры исходных полимеров и окисленных в течение одного часа при 300° и  $P_{\text{O}_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$  (рис. 3,

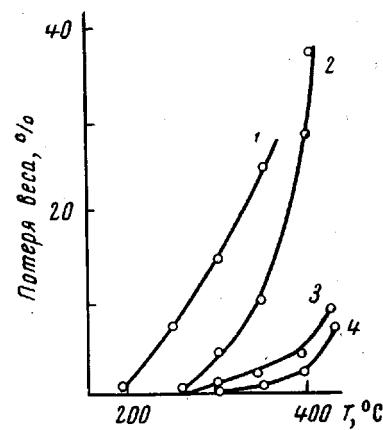
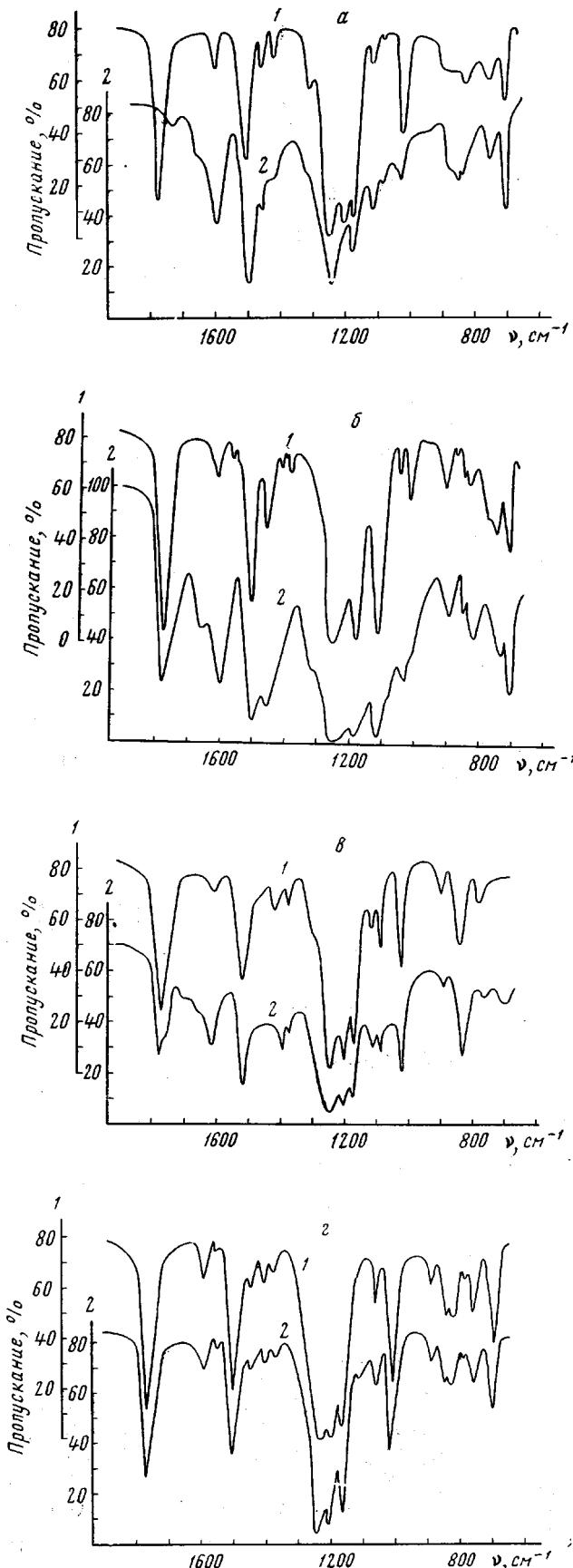


Рис. 2. Зависимость потери веса от температуры при нагревании поликарбонатов на воздухе:  
1 — ПК-1, 2 — ПК-2, 3 — дифлон,  
4 — ПК-3



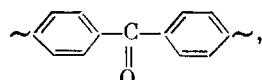
*а — г*). Спектры исходных полимеров имеют полосу поглощения  $1770 \text{ см}^{-1}$ , относящуюся к валентным колебаниям карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  карбонатного мостика; 1600 и  $1500 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к  $\text{C}=\text{C}$ -связям ароматического кольца;  $830 \text{ см}^{-1}$  — неплоскостные колебания атомов водорода в пара-замещенных бензольных кольцах; полосы 1250, 1200 и  $1170 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}$ -связей карбонатной группировки (а также связи  $\text{C}-\text{O}$  на конце молекулы,  $\sim \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ), полосу  $700 \text{ см}^{-1}$ , относящуюся к неплоскостным колебаниям атомов водорода вmono-замещенных бензольных кольцах (эта полоса имеется в спектрах ПК-1, ПК-2 и ПК-3 вследствие наличия фенильных заместителей при центральном атоме углерода). В спектрах окисленных образцов наблюдаются существенные изменения в области  $1770 \text{ см}^{-1}$ . Так в окисленном ПК-1 эта полоса практически полностью исчезает и появляется полоса при  $1730 \text{ см}^{-1}$ . В области  $\text{C}-\text{O}$ -колебаний 1250—1170  $\text{см}^{-1}$  в спектре ПК-1 также наблюдаются большие изменения — исчезает полоса при  $1200 \text{ см}^{-1}$ . Эти изменения в ИК-спектре говорят о распаде карбонатных групп.

Рис. 3. ИК-спектры поликарбонатов до (1) и после (2) 1 часа окисления при  $300^\circ$  и  $P_{\text{O}_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$ : *а* — ПК-1, *б* — ПК-2, *в* — дифлон, *г* — ПК-3

Для ПК-2 и дифлона хотя и не наблюдается полного исчезновения полосы при  $1770 \text{ см}^{-1}$ , однако меняется ее интенсивность и форма: в спектре окисленного ПК-2 имеет место уширение полосы, а в спектре дифлона появляется четкий перегиб при  $1730-1740 \text{ см}^{-1}$ , т. е. там же, где возникает новая полоса при окислении ПК-1. Возникновение поглощения в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  можно объяснить появлением карбонильных групп иного строения, чем в исходных полимерах, например альдегидных или кетонных.

Для ПК-1, ПК-2 и дифлона наблюдается значительное увеличение интенсивности полосы  $1600 \text{ см}^{-1}$  и появление новой полосы при  $1660-1670 \text{ см}^{-1}$  (наиболее четко новая полоса проявляется в спектре окисленного ПК-2).

Появление полосы  $1670 \text{ см}^{-1}$  можно связать с возникновением кетонных карбонильных групп, расположенных между двумя ароматическими ядрами



а также хиноидных карбонильных групп.

Усиление поглощения при  $1600 \text{ см}^{-1}$  объясняется, по-видимому, изменением характера замещения в бензольных ядрах, например, возникновением (дифлон) или повышением концентрации монозамещенных бензольных ядер. Такое изменение интенсивности полос в области  $1600$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуется с изменениями в области  $700 \text{ см}^{-1}$  (колебания атомов водорода в монозамещенных бензольных кольцах). Увеличение интенсивности полосы при  $710 \text{ см}^{-1}$  для образцов ПК-1 и ПК-2 и появление новой полосы в этой области для дифлона также указывает на образование при термоокислительной деструкции поликарбонатов продуктов с концевыми фенильными группами. Сравнение ИК-спектров исследованных поликарбонатов показывает, что наиболее устойчив при термоокислении ПК-3; его спектр практически не меняется в результате деструкции. Наибольшие изменения наблюдаются в спектре окисленного ПК-1 (полное исчезновение карбонильных групп). Сравнительно небольшое изменение количества карбонильных групп при окислении поликарбоната с метильными заместителями (ПК-2) объясняется, по-видимому, как и результаты термогравиметрического исследования, большей стойкостью этого полимера к гидролизу.

Изменения в химической структуре, происходящие при окислении ПК-2, исследовали при помощи метода ЯМР высокого разрешения\*. Поликарбонат ПК-2 имеет три типа протонов: протоны ароматических ядер, протоны при третичном центральном атome углерода и протоны метильных заместителей. Было интересно исследовать устойчивость соответствующих связей C—H при высокотемпературном окислении. Метод \* ЯМР-высокого разрешения более чувствителен к качественным и количественным изменениям такого типа, чем метод ИК-спектроскопии. Спектры ЯМР исходного ПК-2 и окисленного в течение 30 мин. при  $300^\circ$  снимали для растворов в тетрахлорэтане, а не в метиленхлориде, так как химический сдвиг протонов последнего совпадает с химическим сдвигом протонов при третичном центральном атome углерода исследованного ПК-2. На рис. 4 приведены спектры исходного и окисленного образцов ПК-2. На обоих спектрах наблюдаются полосы резонанса от метильных протонов (химический сдвиг  $\delta = 2,21$ ) и фенильных протонов ( $\delta = 7,1$ ).

Пики с химическими сдвигами  $\delta = 0,06$  и  $\delta = 6,18$  относятся к протонам эталонного вещества (гексаметилдисилоксана  $[\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6]$ ) и

\* Авторы благодарят И. Я. Слонима и О. А. Мочалову за снятие спектров ЯМР и обсуждение полученных результатов.

растворителя соответственно. Количество протонов при третичном атоме углерода в ПК-2 составляет примерно 5% от общего числа протонов и при максимально возможной концентрации раствора полимера в тетрахлорэтане ( $\sim 10\%$ ), число таких протонов в образце находится на уровне чувствительности прибора и поэтому соответствующее поглощение на спектре отсутствует. Соотношение спектральных интенсивностей ароматических и метильных протонов для исходного ПК-2 составляет  $S_{\text{ар}} : S_{\text{CH}_3} = 1,75$ , что близко к теоретической величине  $11 : 6 = 1,84$ .

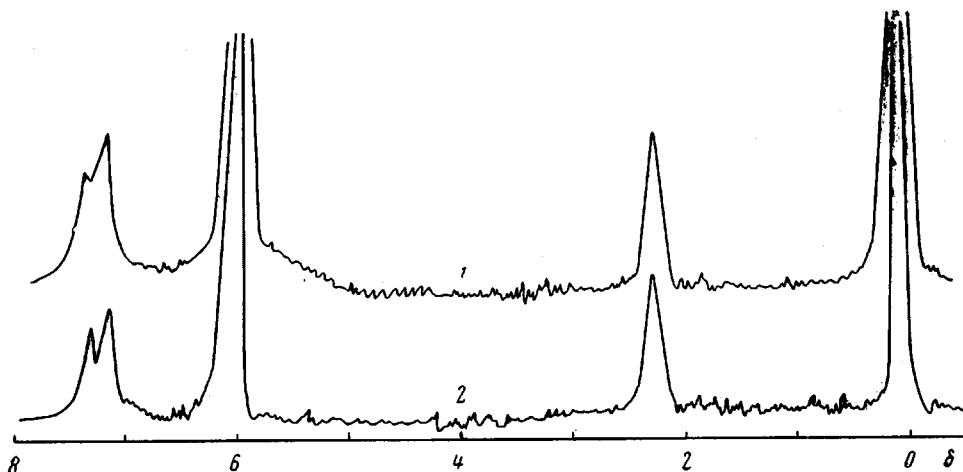
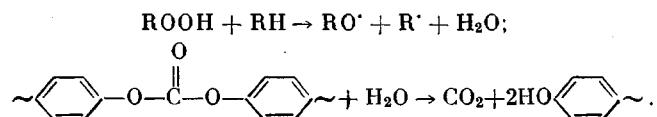


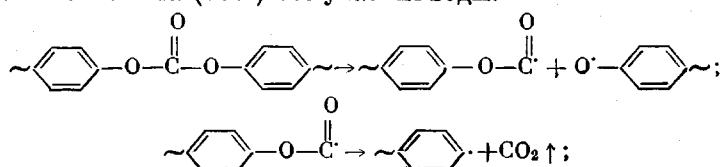
Рис. 4. Спектры ядерного магнитного резонанса ПК-2, растворенного в тетрахлорэтане при  $80^\circ$ :

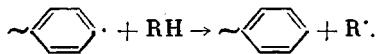
1 — исходный ПК-2, 2 — ПК-2 после 1 часа окисления при  $300^\circ$  и  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

Для окисленного образца это соотношение спектральных интенсивностей составляет 1,47 (спектральную интенсивность определяли как площадь под кривой поглощения). Эти данные показывают, что в деструктированном полимере снижается относительное количество ароматических протонов, что можно объяснить отрывом фенильного заместителя при центральном атоме углерода. Результаты ИК- и ЯМР-спектрального исследования показывают, что при термоокислении поликарбонатов происходит распад карбонатных мостиков и отрыв фенильных заместителей при центральном атоме углерода. В деструктированных поликарбонатах появляются альдегидные и кетонные группировки, а также возникают структуры хиноидного типа; в остатке полимера после деструкции появляются концевые фенильные группы. Уменьшение количества карбонатных мостиков может объясняться в значительной степени гидролизом водой, выделяющейся при распаде гидроперекисей:

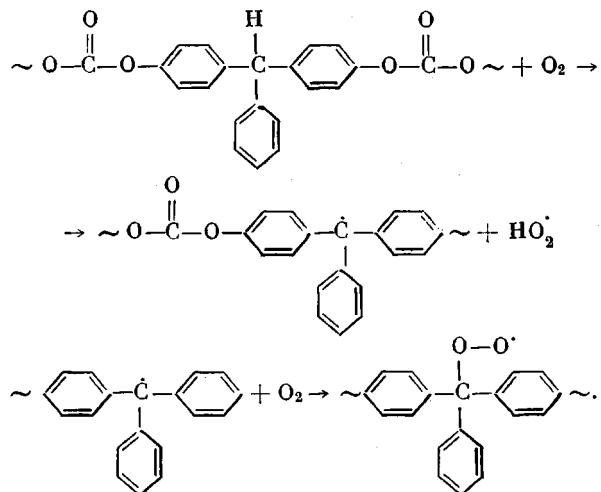


Появление при термоокислении концевых фенильных групп объясняется, по-видимому, возможностью термического распада карбонатных мостиков в условиях опыта ( $300^\circ$ ) без участия воды:

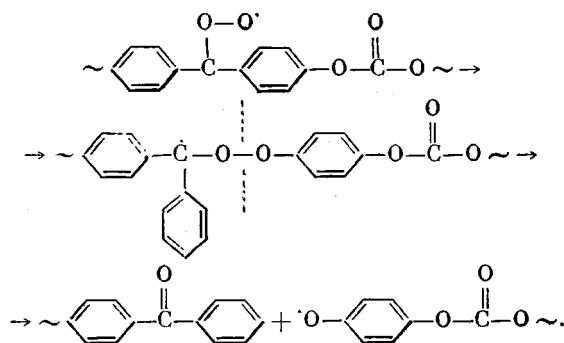




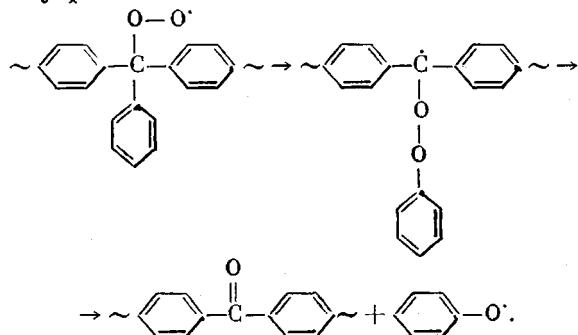
Появление альдегидных и кетонных групп, а также отрыв фенильных заместителей при центральном атоме углерода можно объяснить, исходя из радикально-оценочного механизма окисления исследованных поликарбонатов, протекающего путем образования и изомеризации перекисных радикалов. Так окисление ПК-1 протекает по следующей схеме: отрыв атома водорода от третичного углерода и образование перекисного радикала.



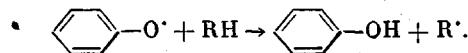
Далее перекисный радикал может изомеризоваться путем атаки свободным электроном соседних C—C-связей между центральным атомом углерода и фенильным кольцом полимерной цепочки или фенильным заместителем. В первом случае происходит распад цепи и образование кетонной группы



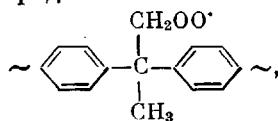
Во втором случае также образуется кетонная группа, однако деструкции полимерной цепи не происходит. Разрыв —O—O-связи в этом случае приводит к отрыву фенильного заместителя:



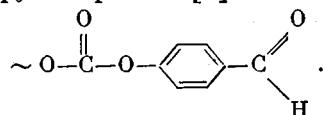
Феноксильный радикал может затем давать фенол



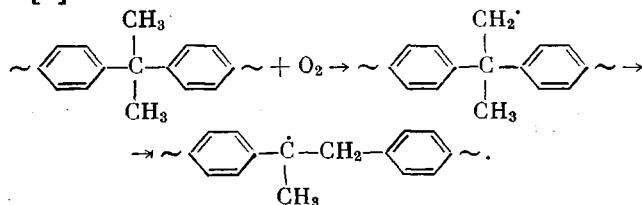
Изомеризация перекисного радикала



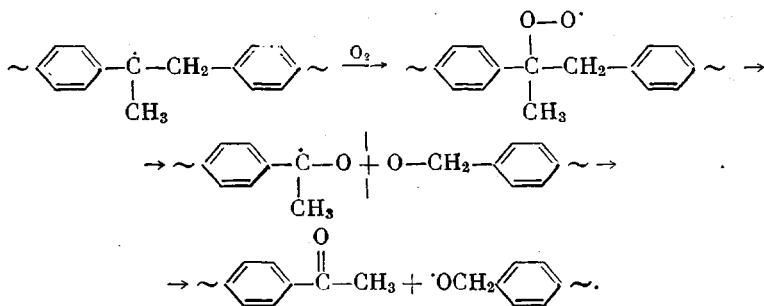
образующегося при окислении дифлона, может приводить к образованию альдегидных концевых групп строения [1]



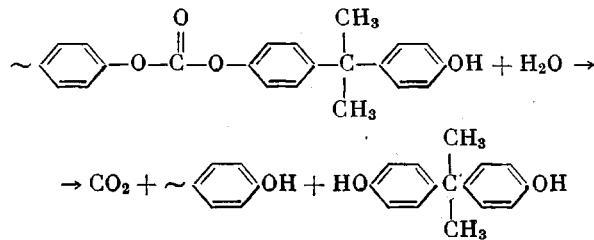
При окислении дифлона возможно также образование кетонной группы ацетофениного типа. Образование такой группы может происходить по следующей схеме: отрыв метильного атома водорода и изомеризация полученного радикала [3].



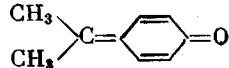
Присоединение кислорода к образовавшемуся радикалу, изомеризация и распад перекисного радикала приводят к получению кетонной группы:



Соединения хиноидного типа могут получаться при окислении дифенолов, на основе которых получен исходный поликарбонат. Дифенолы, в свою очередь, всегда образуются при деструкции поликарбонатов, например в результате гидролиза концевой карбонатной группы полимерной молекулы:



В работе [3] указывается также на возможность образования при распаде 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана хиона следующего строения:



## Выводы

1. Исследована термоокислительная деструкция поликарбонатов с фенильным заместителем при центральном атоме углерода.

2. Показано, что поликарбонаты с третичным центральным атомом углерода крайне нестабильны при термоокислении. В окисленных при низких температурах ( $150^{\circ}$ ) поликарбонатах с третичным углеродом обнаружены гидроперекиси.

3. Поликарбонат с метильным заместителем при центральном атоме углерода обнаруживает высокую стабильность при высокотемпературном окислении.

4. Введение метильных заместителей в орто-положение к карбонатной группе повышает стойкость поликарбоната к гидролизу, что проявляется в уменьшении потери веса при термоокислении.

5. При помощи методов ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса показано, что при высокотемпературном окислении поликарбонатов происходит распад карбонатных мостиков, отрыв фенильных заместителей от центрального атома углерода и образование карбонильных групп альдегидного, кетонного и хиноидного типов.

Научно-исследовательский институт  
пластика масс

Поступила в редакцию  
6 IX 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Коварская, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Е. Нейман, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
2. A. Devis, J. H. Golden, Makromolek. Chem., 78, 16, 1964.
3. L. H. Lee, J. Polymer Sci., A2, 2859, 1964.
4. J. Sobiczewski, Plaste und Kautschuk, 13, 142, 1966.
5. Б. М. Коварская, Г. С. Колесников, И. И. Левантовская, О. В. Смирнова, Г. В. Дралюк, Л. С. Полетахина, Е. В. Коровина, Пласт. массы, 1966, № 6, 40.
6. О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Н. В. Гарбар, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 1989, 1967.
7. П. В. Козлов, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., A9, 370, 1967.
8. А. Н. Перепелкин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 56, 1966.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

## THERMOOXIDATION DEGRADATION OF POLYCARBONATES OF DIFFERENT STRUCTURE

I. I. Levantovskaya, G. V. Draluk, V. P. Pshenitsyna,  
O. V. Smirnova, T. N. Efimovich, B. M. Kovarskaya

### Summary

Thermooxidation degradation of polycarbonates of different structure has been studied. Polycarbonates with tertiary carbon atom are extremely unstable. Introduction of methyl groups in ortho-position to ester group increases hydrolytic resistance. By means of infrared and high resolution NMR spectroscopy it has been shown that high temperature oxidation of polycarbonates proceeds through scission of carbonate bridges, phenyl substituents from central carbon atom and results in rising of aldehyde, ketone and quinone carbonyl groups. Polycarbonate with methyl and phenyl substituents at central carbon atom shows high resistance against high temperature oxidation.