

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1975

УДК 541.64:536.4

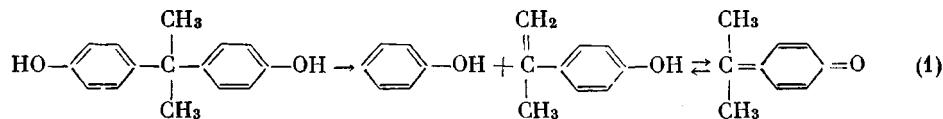
О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИКАРБОНАТА

*И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, В. В. Гурьянова,
Б. М. Коварская*

Ингибирующая активность ряда фосфорорганических стабилизаторов при термоокислении поликарбоната (ПК) на основе 4,4'-дигидроксицифенил-2,2-пропана исследована методом ДТА и ТГА, по кинетике поглощения кислорода, изменению молекулярного веса и УФ-спектроскопически. Ряд исследованных фосфитов эффективно ингибируют процессы деструкции ПК на воздухе при достаточно больших степенях превращения полимера. При малых же степенях превращения все исследованные стабилизаторы не оказывают заметного влияния на ход кривых ДТА и ТГА, кинетику поглощения кислорода и изменение молекулярного веса. Однако эти же стабилизаторы существенно различаются по влиянию на степень пожелтения ПК в начальный период окисления. Высказаны некоторые соображения о возможном механизме действия фосфорорганических стабилизаторов.

Деструкция поликарбоната (ПК) на основе дифенилолпропана в условиях переработки явилась предметом исследования ряда авторов [1–3]. Полученные в этих работах результаты показывают, что падение молекулярного веса и изменение физико-механических свойств при многократной литьевой переработке ПК в значительной степени определяются как гидролитическими процессами расщепления по карбонатной связи [2], так и механодеструкцией полимера [1]. Очевидна роль предварительной сушки ПК для сохранения в процессе переработки исходного молекулярного веса [1, 2]. Однако данные по влиянию кислорода при температурах переработки (250–280°) на деструкцию ПК противоречивы. Так, авторы работ [1, 2] не наблюдали заметного различия в уменьшении молекулярного веса ПК при нагревании на воздухе и в атмосфере азота при 260°, хотя поглощение кислорода наблюдается уже при значительно более низкой температуре (140°) [4].

Наряду с падением молекулярного веса и ухудшением физико-механических свойств в результате переработки ПК наблюдается также пожелтение материала, которое может быть связано с накоплением соединений хиноидного типа, образующихся вследствие окисления или термораспада как самого ПК, так и продукта его разложения – 4,4'-дигидроксицифенил-2,2-пропана, – например по реакции [5, 6]

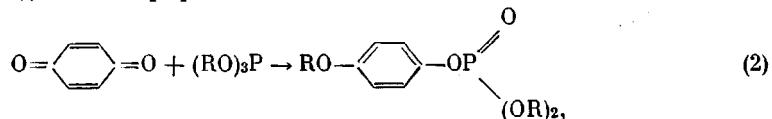


В работе [7] предложен механизм возникновения концевых хромофорных циклодиенонных групп при низкотемпературном (100°) инициированном перекисью бензоила термораспаде ПК.

В настоящее время не представляется возможным сделать однозначные выводы о природе групп, ответственных за окраску ПК, возникающую в условиях переработки.

Предотвращение процессов, приводящих к ухудшению свойств и пожелтению ПК, является весьма сложной задачей. Стабилизаторы типа ароматических аминов, фенолов, серосодержащих фенолов не эффективны при высокотемпературной стабилизации ПК; подобные соединения могут даже ускорять деструкцию ПК [5, 8]. Среди рекомендемых для ПК стабилизирующих добавок чаще всего встречаются различные соединения фосфора, в первую очередь эфиры фосфористой кислоты [9]. Стабилизирующий эффект соединений трехвалентного фосфора обусловлен их высокой реакционной способностью при торможении свободно-радикальных процессов, подавлении вырожденного разветвления цепи окисления реакцией с гидропереки-

сиями [10], разрушении хромофорных группировок, например при взаимодействии со структурами хиноидного типа [11]



подавлении вредного действия примесей, катализирующих распад полимера (например, для ПК, содержащего примесь хлористого натрия, фосфиты могут связывать HCl, выделяющийся при взаимодействии NaCl и фенольных гидроксидов и катализирующий гидролитическое расщепление карбонатной связи [12]).

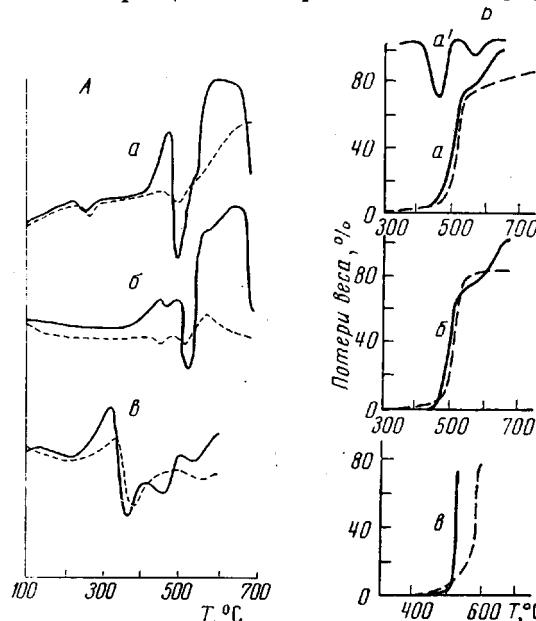


Рис. 1. Кривые ДТА (A) и ТГА (B), полученные при нагревании ПК на воздухе

Скорость нагревания, град/мин: $a = 6$, $b = 10$ [15], $v = 5$ [5],
 a' — кривая ДТГ (пунктир) — нагревание в атмосфере: a , a' , v — азота, b — гелия)

При выборе метода оценки термостабильности ПК и эффективности действия стабилизаторов необходимо учитывать сложность процессов, протекающих в стабилизированном и нестабилизированном ПК при высоких температурах (250–280°).

В настоящей работе исследовано влияние некоторых органических фосфитов на процесс термоокислительной деструкции ПК, эффективность которых определяли методами ДТА и ТГА, по скорости поглощения кислорода, изменению молекулярного веса и УФ-спектроскопически.

Исследовали ПК с $M=47\,500$ (по данным вискозиметрии) [13, 14]. Образцы ПК дважды переосаждали ацетоном из растворов в метиленхлориде.

В качестве стабилизаторов использовали: триизодецил-(фосклир Т-310), дифенилизодецил-(фосклир Т-26), трифенилфосфит (фосклир Т-36), α -нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты (ПКФ) и стабилизатор Mark-135 (фирмы «Argus»). ДТА и ТГА проводили на дериватографе при скорости нагрева 5 град/мин в атмосфере воздуха или азота. Кинетику поглощения кислорода изучали на статической установке. УФ-спектры растворов ПК в CHCl_3 снимали на приборе Specord-UV-Vis, толщина кюветы 1 см.

На рис. 1, A приведены кривые ДТА, полученные при нагревании нестабилизированного ПК на воздухе и в атмосфере азота; для сравнения приведены кривые ДТА, полученные в работах [5, 15]. Результаты ДТА кривых a и b рис. 1 существенно отличаются от кривой v . Первый экзотермический пик, значительно уменьшающийся в атмосфере азота и обу-

словленный, по-видимому, окислительными процессами, при $420-480^\circ$ находится на кривых a и b , а при 320° — на кривой c . Второй основной эндотермический пик (кривые a и b , $\sim 500^\circ$, кривая c при 360°) может быть связан с распадом полимерной цепи при участии продуктов окисления ПК (распад гидроперекисей, гидролиз и др.). Прогревание в атмосфере азота позволяет не только значительно уменьшить высоту первого экзотермического пика, но и до некоторой степени предотвратить дальнейшие процессы деструкции. Выше 550° реакция сильно экзотермична, однако последнее значительно слабее выражено в атмосфере инертных газов.

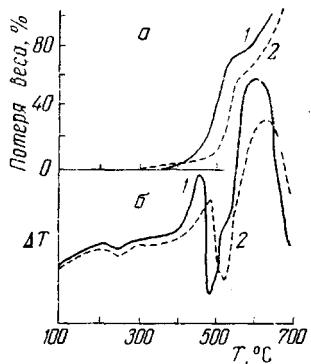


Рис. 2

Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) ПК на воздухе (6 град/мин):
1 — без стабилизатора, 2 — в присутствии 0,5% фосклира Т-310

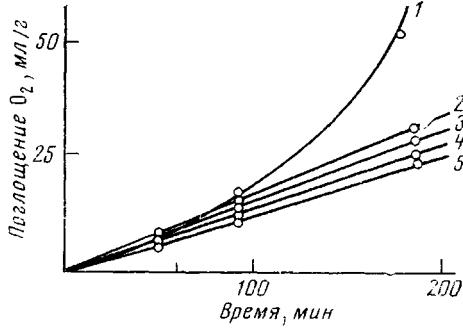


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества поглощенного кислорода от продолжительности нагревания ПК при 300° и давлении кислорода 400 тор без стабилизатора (1) и в присутствии 0,5 вес.% фосклира Т-310 (2), фосклира Т-26 (3), Mark-135 (4) и ПКФ (5)

Различия в кривых ДТА, полученных нами и в работах [5, 15], по-видимому, связаны с различиями в методике проведения эксперимента (различные скорости нагрева и продувки воздухом, различные формы реакционного сосуда и т. д.), а также в различии свойств исследованных образцов ПК.

Результаты ТГА, полученные нами и в работах [5, 15] и представленные на рис. 1, Б (кривые a , b и c), различаются менее существенно. Заметные потери веса на всех кривых ТГА начинаются выше 400° . На воздухе распад ПК происходит в две стадии (кривые a и b), что особенно четко проявляется на кривой ДТГ (кривая a'). Первая стадия ($450-520^\circ$) соответствует первому экзотермическому и эндотермическому пикам на кривой ДТА и связана с основными потерями веса (до 80%), вторая стадия ($550-620^\circ$) соответствует экзотермическому подъему на кривой ДТА и связана с окислением остатка деструктированного ПК.

Присутствие всех исследованных добавок заметно сказывается на ходе кривых ДТА и ТГА. Для примера на рис. 2 представлены кривые ДТА и ТГА исходного поликарбоната и в присутствии 0,5% фосклира Т-310. На кривой ДТА наблюдается смещение эндотермического и обоих экзотермических пиков к более высоким температурам и одновременное незначительное уменьшение площади пиков по сравнению с нестабилизированным ПК, что свидетельствует о замедлении термоокислительных деструкционных процессов в присутствии фосфита. Аналогичное смещение температуры начала интенсивного разложения наблюдается и на кривой ТГА для стабилизированного образца ПК по сравнению с исходным. Значения температурных сдвигов (ΔT), при которых начинается интенсивная потеря веса на кривой ТГА в присутствии стабилизатора по сравнению с нестабилизированным ПК, а также соответствующие значения температурного сдвига эндотермического пика на кривых ДТА для всех исследованных

Таблица 1

Удельная вязкость * и молекулярный вес ПК, прогретого при 250° на воздухе и в вакууме в течение 90 мин.

Показатель **	В вакууме		На воздухе		
	без стабилизатора	с 0,5% Mark-135	без стабилизатора	с 0,5% Mark-135	с 0,5% фосклира Т-310
$\eta_{уд}$	0,45 45 000	0,44 44 000	0,38 36 400	0,39 37 500	0,37 35 000

* $\eta_{уд}$ определяли для 0,5%-ного раствора ПК в CHCl_3 при 20°; молекулярный вес рассчитывали по формулам [13, 14]:

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд} c}{(1 + 0,3 \eta_{уд})}, \lg M = \frac{(3,9208 + \lg [\eta])}{0,82}, \text{ где } c - \text{концентрация, г/дл}$$

** Исходный ПК имел $\eta_{уд} = 0,47$ и $M = 47\ 500$.

Таблица 2

Параметры УФ-спектров образцов ПК
(Растворитель — хлороформ, толщина кюветы 1 см)

Опыт, №	Образец	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$K, \text{мл}/\text{мг}\cdot\text{см}$	D	$T, \% \text{ (при } \lambda = 425 \text{ нм)}$
1	ПК (исходный)	257 * 267 * (265) **** 272 * (272) **** 285 ** (283,5) **** ~313 *** ~355 ***	3,33 4,24 (3,97) **** 3,63 (3,52) **** 0,09 (0,16) **** — 0,31 0,12	— — — — —	92 ***
2	ПК прогретый на воздухе (здесь и в опытах 4–8) при 250° 90 мин.	285 ** ~313 *** ~355 ***	0,296	1,0 0,72	65 ***
3	ПК прогретый в вакууме при 250° в течение 6 час.	285 ** ~313 *** ~355 ***	0,1	— 0,35 0,15	90 ***
4	ПК + 0,5% Mark-135	285 ** ~313 *** ~355 ***	0,144	— 0,62 0,22	87 ***
5	ПК + 0,5% фосклира Т-310				82 ***
6	ПК + 0,5% фосклира Т-26				78 ***
7	ПК + 0,5% фосклира Т-36				71 ***
8	ПК + 0,5 ПКФ				58 ***

* Концентрация ПК — 0,066 $\text{мг}/\text{мл}$; ** концентрация ПК — 1,32 $\text{мг}/\text{мл}$;
*** концентрация ПК — 200 $\text{мг}/\text{мл}$; **** данные работы [17].

фосфорсодержащих добавок близки и составляют 40–45°. Следует отметить, что при небольших потерях веса (до 5%) все исследованные стабилизаторы мало влияют на скорость процесса деструкции.

Кинетические кривые поглощения кислорода (рис. 3) для исходного и стабилизированного ПК показывают, что ингибирующее действие фосфорсодержащих добавок проявляется только при больших степенях превращения (при 300° после 100 мин. нагревания); в начале процесса стабилизирующие эффекты отсутствуют, а в некоторых случаях добавки даже ускоряют окисление. Такое действие стабилизаторов можно объяснить подавлением каталитического действия продуктов деструкции, проявляющегося на поздних стадиях окисления, образование которых в начале процесса стабилизатор не ингибирует. В условиях литьевой переработки ПК обычно находится в зоне обогрева сравнительно недолго (30–40 мин. при 250–260°); очевидно, в таких условиях протекает лишь

начальная стадия деструкции полимера и стабилизаторы, как это следует из приведенных выше данных, оказываются неэффективными. Действительно, данные табл. 1 показывают, что стабилизаторы типа фосфитов практически не замедляют понижение молекулярного веса при нагревании на воздухе в течение 90 мин. при 250°. Приведенные в табл. 1 результаты показывают, что при 250° деструкция в вакууме почти не протекает; на воздухе же наблюдается заметное снижение молекулярного веса, что не соответствует данным [2, 3].

Образцы ПК после окисления в условиях, указанных в табл. 1, приобретают желтую окраску. Для количественной оценки пожелтения и влияния на него стабилизаторов был использован метод УФ-спектроскопии.

На рис. 4—5 приведены УФ-спектры различных образцов ПК, а в табл. 2 — максимумы полос поглощения $\lambda_{\text{макс}}$, значения удельных коэффициентов экстинкции K , оптических плотностей для некоторых длин волн со слабыми и нечетко выраженными максимумами поглощения, а также пропускание образцов при 425 нм, характеризующее степень пожелтения.

В спектре исходного ПК наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощения $\lambda=267$ и 272 нм; первая обусловлена, по-видимому, локальным возбуждением фенильных ядер [16]. Как и следовало ожидать, интенсивность полосы 267 нм мало изменяется или несколько уменьшается в процессе окисления, а также нагревания в вакууме как для исходного, так и для стабилизированного образца ПК. Плечо ($\lambda_{\text{макс}}=285$ нм) на длинноволновом спаде полосы $\lambda_{\text{макс}}=272$ нм в исходном ПК может быть обусловлено, по мнению авторов [17], возбуждением фенольных концевых хромофоров, однако в работах [16, 18] слабое поглощение в этой об-

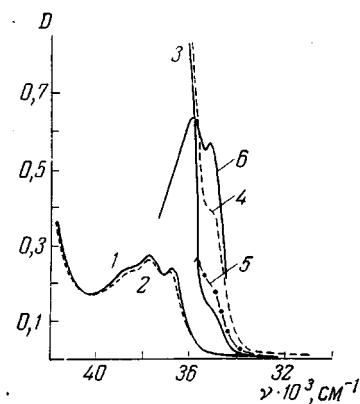


Рис. 4. УФ-спектры растворов ПК в хлороформе при толщине слоя 1 см:

1, 3 — исходный и 2, 4 — прогретый на воздухе (250°, 90 мин.) ПК; 5 — ПК + 0,5% Mark-135 (250°, 90 мин.); 6 — дифенилпропан. Концентрация 0,066 (1, 2), 1,32 (3—5) и 0,045 г/л (6)

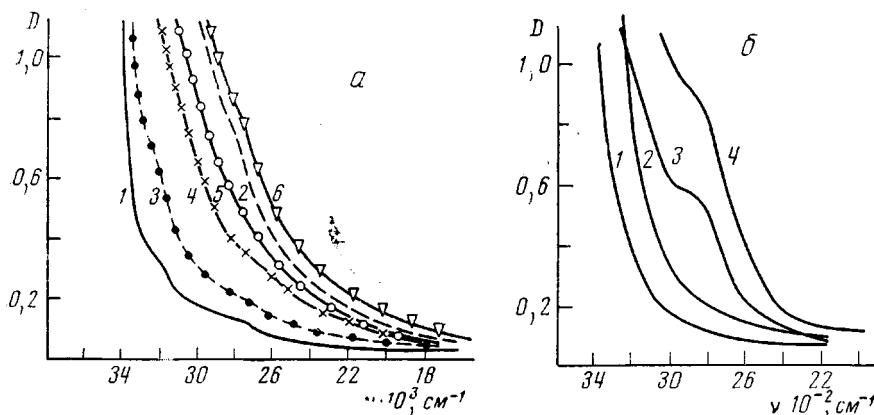


Рис. 5. УФ-спектры растворов ПК в хлороформе при толщине слоя 1 см и $c=200$ г/л:

а: 1 — исходный и 2 — прогретый на воздухе (250°, 90 мин.) ПК; 3—6 — ПК + 0,5% стабилизатора (250°, 90 мин. на воздухе): Mark-135 (3), фосклир Т-310 и Т-26 (4, 5) соответственно, ПКФ (6); б: 1, 3 — до; 2, 4 — после прогревания (250°, 90 мин.) очищенного (1, 2) и неочищенного ПК (3, 4)

ласти объясняется карбонильным $n-\pi^*$ -переходом в карбонатной связи. В окисленном ПК интенсивность полосы $\lambda_{\max}=285$ нм значительно возрастает ($K_{ок. ПК}/K_{исх}=3,3$). В стабилизированном ПК (0,5% Mark-135) это изменение менее значительно ($K_{стаб. ПК}/K_{исх}=1,6$). При нагревании ПК в вакууме изменение интенсивности полосы $\lambda_{\max}=285$ нм незначительно ($K_{вак. ПК}/K_{исх}=0,11$). Поскольку полоса поглощения $\lambda_{\max}=285$ нм наблюдается в дифенилолпропане, а также в ряде других модельных соединений с концевыми фенольными группами [17], можно предположить, что введение стабилизатора в ПК приводит к уменьшению концентрации этих групп, возникающих в процессе термоокислительной деструкции. Слабые и нечетко выраженные полосы поглощения 313 и 355 нм, для исходного ПК, значительно возрастающие при окислении, обусловлены присутствием хромофорных примесей неизвестного строения. Аналогичную полосу поглощения ($\lambda_{\max}=316$ нм) наблюдали в УФ-спектре ПК, полученного из расплава или окисленного на воздухе [19]. В присутствии некоторых стабилизаторов интенсивность полос и длинноволнового плача, соответствующего пожелтению полимера, значительно понижается. Наиболее эффективно пожелтение ПК (оцениваемое по пропусканию при $\lambda=425$ нм) замедляется в присутствии Mark-135. Фосклиры Т-310, -26 и -36 также замедляют этот процесс, но в меньшей степени, а ПКФ даже усиливают потемнение образцов при нагревании.

Следует отметить, что появление полос поглощения $\lambda=313$ и 355 нм связано с окислительными процессами, так как в вакууме практически не наблюдается роста их интенсивности. Значительное усиление интенсивности длинноволнового спада полосы поглощения $\lambda=285$ нм с нечетко выраженным плачом 355 нм наблюдается в окисленном дифенилолпропане, поэтому можно предположить, что пожелтение ПК связано с окислением низкомолекулярных продуктов фенольного типа, присутствующих в исходном ПК или образующихся в процессе окисления.

Большое влияние на УФ-поглощение образцов в области 310—360 нм, а следовательно, и на их пожелтение оказывает степень чистоты полимера. Действительно, переосаждение ПК приводит к значительному улучшению оптических свойств (рис. 5, б).

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что все исследованные нами фосфорсодержащие стабилизаторы эффективно тормозят процессы разложения на воздухе при достаточно больших степенях превращения полимера, о чем можно судить как по сдвигу температуры начала интенсивного разложения ПК и эндотермического эффекта в область более высоких температур, так и по уменьшению поглощения кислорода. При малых же степенях превращения (потеря веса до 5%, поглощение кислорода до 8 мл/г, изменение молекулярного веса от 47 000 до 35 000) все исследованные стабилизаторы не оказывают заметного влияния на деструкцию ПК. Однако эти же стабилизаторы существенно различаются по влиянию на степень пожелтения ПК в начале окисления. Этот факт, возможно, объясняется взаимодействием фосфитов с продуктами окисления ПК хиноидного типа, например по реакции (2). В этом случае стабилизатор может, практически не тормозя деструкции полимера, препятствовать пожелтению ПК.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
25 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутин, В. Н. Котрелев, Б. М. Коварская, А. И. Сиднев, Э. Родин, О. Н. Нитче, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1963, № 6, 36.
2. W. Knappe, C. Kress, Kunststoffe, 53, 346, 1963.
3. G. Glöckner, Plaste und Kautschuk, 15, 632, 1968.
4. P. G. Kelleher, J. Appl. Polymer Sci., 10, 843, 1966.
5. L. H. Lee, J. Polymer Sci., A2, 2859, 1964.

6. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, В. П. Пшеницына, О. В. Смирнова, Т. Н. Ефимович, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A10, 1633, 1968.
 7. Ю. А. Михеев, О. А. Леднева, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1313.
 8. 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. В. Гуров, Пласт. массы, 1967, № 4, 21.
 9. Японск. пат. 22088, 1972, РЖХим, 1973, 10C596П; Пат. ФРГ 1128653 1966, РЖХим, 1967, 20C258М; Пат. США 3305520; 1967, РЖХим, 1968, 23C315П.
 10. П. И. Левин, Ж. физ. химии, 38, 672, 1964.
 11. А. П. Пудовик, И. М. Аладжаева, Успехи химии, 36, 1499, 1967.
 12. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дралюк, Л. М. Рогинская, Высокомолек. соед., A10, 1103, 1968.
 13. G. V. Schulz, A. Horbach, Makromolek. Chem., 29, 93, 1959.
 14. G. V. Schulz, F. Blaschke, Prakt. Chem., 158, 130, 1941.
 15. G. L. Ball, E. A. Boettner, J. Appl. Polymer Sci., 16, 855, 1972.
 16. R. E. Barker, J. H. Daane, P. M. Rentzepeis, J. Polymer Sci., A3, 2033, 1965.
 17. J. S. Humphrey, A. R. Schultz, D. B. G. Jasquiss, Macromolecules, 6, 305, 1973.
 18. A. A. Scala, J. Chem. Soc., D, 1971, 1425.
 19. L. Fanghänel, H.-G. Mosle, Kunststoffe, 63, 324, 1973.
-
-