

УДК 541 (127+64):546.32

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИКАРБОНАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРООКИСИ КАЛИЯ**

*Н. Н. Павлов, А. А. Хохлов, Т. Е. Рудакова,
С. С. Кулева*

Исследована кинетика и механизм гидролиза пленок и блоков поликарбоната (ПК) в водных растворах гидроокиси калия, определены эффективные константы скорости процесса и энергия активации, установлен механизм гидролиза эфирной связи в ПК. Длительное действие гидроокиси калия на ПК не приводит к заметному изменению физико-механических и диэлектрических показателей, что вполне согласуется с установленным механизмом процесса гидролиза ПК.

В настоящее время все более широкое применение в самых различных областях техники, а также в быту находят изделия из поликарбоната (ПК) «Дифлон». Благодаря ряду достоинств (высокие механические, электрические свойства, устойчивость к химическим реагентам) ПК выгодно выделяется среди множества других полимеров. Однако считается, что изделия из ПК не способны выдерживать длительного воздействия щелочных сред. Тем не менее, очевидно, возможны такие температуры и концентрации щелочной среды, при которых изделие может эксплуатироваться в течение заданного времени без каких-либо значительных изменений свойств.

Поскольку практически нет работ, посвященных щелочному гидролизу ПК, представлялось интересным установить механизм его гидролитической деструкции в водных растворах гидроокиси калия.

В качестве объекта исследования были взяты литьевые образцы ($M=26\,000$) и пленки ПК толщиной $58\pm2\text{ }\mu\text{m}$, полученные методом полива из раствора в метиленхлориде. Образцы подвергали воздействию гидроокиси калия в интервале температур $(40-90^\circ)\pm0,5^\circ$ и концентраций $11,5-50,0\%$ в специальной термостатированной ячейке при перемешивании. Через определенные промежутки времени брали пробы в количестве $0,2\text{ ml}$ и после соответствующего разбавления спектрофотометрически определяли изменение оптической плотности раствора при длине волны $\lambda=246\text{ nm}$ (максимум поглощения дифенилолпропана). Кроме того, определяли изменение веса, линейных размеров, некоторых физико-механических и диэлектрических показателей в процессе воздействия гидроокиси калия при 20° , погружая в раствор выбранной концентрации образцы в виде двухсторонней лопатки с размерами $85\times5\times3\text{ mm}$ и диска диаметром 50 и толщиной 2 mm . Поперечное сечение лопаток определяли непосредственно перед механическими испытаниями образцов. С поверхности блочных образцов, подвергавшихся действию гидроокиси калия в течение 5 час. при 60° , микротомированием делали несколько срезов толщиной 10 μm и вискозиметрически определяли молекулярную массу по методике [1].

Определение изменения веса образцов в процессе воздействия гидроокиси калия показало, что зависимости изменения веса хорошо описываются линейными уравнениями. Зависимость изменения линейных размеров от продолжительности пребывания образцов в щелочной среде также имеет линейный характер, что показано на рис. 1. Молекулярная масса полимера в процессе воздействия щелочной среды не менялась. Эти результаты позволили предположить, что гидроокись калия в глубь мате-

риала не проникает, и химическая реакция гидролиза протекает только в тонком поверхностном слое.

В работе [2] было показано, что в результате воздействия щелочных сред ПК гидролизуется до мономера (дифенилолпропана). Полученные нами УФ-спектры поглощения дифенилолпропана, растворенного в гидроокиси калия, и спектр продукта гидролиза ПК этой же щелочью были идентичны. Исходя из этого, был проведен количественный анализ продуктов гидролиза. О скорости процесса гидролитической деструкции судили по накоплению продукта гидролиза в растворе. Типичное изменение

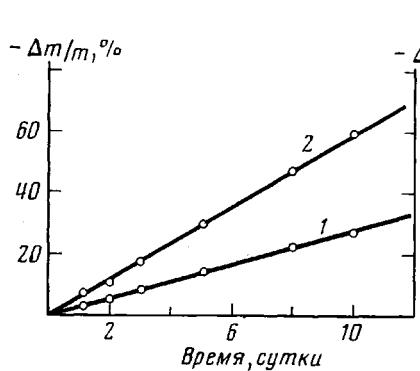


Рис. 1

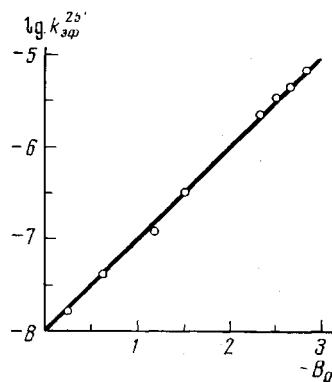


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения массы $\Delta m/m$ (1) и линейных размеров Δl (2) блока ПК в процессе обработки гидроокисью калия при 20° и $[KOH]=41,5\%$.

Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\phi}^{25^\circ}$ от $-B_0$ для процесса гидролиза пленок и блоков ПК в водных растворах KOH

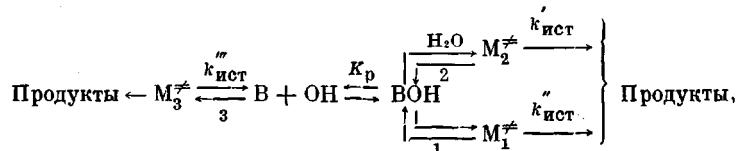
оптической плотности D_{246} в процессе гидролиза имеет прямолинейный характер. Эффективную константу скорости реакции k_{ϕ} рассчитывали по уравнению [3]:

$$k_{\phi} = \frac{dD_{246}}{dt} \cdot \frac{V}{\epsilon_{246} dS}, \quad (1)$$

где V — объем раствора KOH в реакционной ячейке; D_{246} и ϵ_{246} — оптическая плотность и мольный коэффициент экстинкции дифенилолпропана, соответственно; d — толщина кюветы, см; S — поверхность образца, cm^2 .

В табл. 1 представлены значения k_{ϕ} гидролиза образцов из пленок и блоков ПК при различных температурах и концентрациях щелочи. Полученные эффективные константы хорошо описываются уравнением Аррениуса. Эффективная энергия активации составляет $16,5 \pm 0,5 \text{ ккал/г}$; термодинамические параметры процесса деструкции приведены в табл. 2.

Гидролиз соединений с эфирной связью в растворах щелочей в принципе может происходить по трем механизмам



где B и BOH — неионизированная и ионизированная формы эфирной связи соответственно, M — активированный комплекс. Согласно механизмам 1 и 2,

Таблица 1

Значения $k_{\text{эф}}$ блоков и процесса деструкции пленок ПК в растворах КОН при различных температурах

[КОН], % по массе	T, °C	$k_{\text{эф}} \cdot 10^6$, $\text{s}^{-1} \text{мин}^{-1} \text{см}^2$	[КОН], % по массе	T, °C	$k_{\text{эф}} \cdot 10^6$, $\text{s}^{-1} \text{мин}^{-1} \text{см}^2$
Блоки					
11,5	61	0,3	41,5	60	9,3
	70	0,8		70	23,0
	79	1,2		80	74,0
	90	2,8			
16,5	61	0,8	45,0	40	11,0
	70	1,6		60	62,0
	79	3,3		70	89,0
	90	4,7			
23,4	61	3,5	46,5	40	19,0
	70	6,2		60	63,0
	79	12,0		70	140,0
	90	20,0			
29,8	61	5,2	48,0	40	26,0
	70	11,0		50	39,0
	79	20,0		60	78,0
	90	41,0		70	170,0
			50,0	80	380,0
				40	32,0
				60	130,0
				80	480,0

Таблица 2

Термодинамические параметры процесса гидролиза блоков и пленок ПК

[КОН], % по массе	$\lg k_{\text{эф}}^{25^\circ}$	$-B_0^*$	[КОН], % по массе	$\lg k_{\text{эф}}^{25^\circ}$	$-B_0^*$
Блоки					
11,5	-7,84	0,2	41,5	-6,29	2,2
16,5	-7,35	0,6	45,0	-5,53	2,4
23,4	-6,80	1,0	46,5	-5,31	2,5
29,8	-6,56	1,4	48,0	-5,21	2,6
			50,0	-5,14	2,8
			53,0	-4,93	3,0
Пленки					

* Значения B_0 взяты из работы [4].

ион гидроксила равновесно присоединяется по карбонильной группе эфирной связи [3]. При этом ионизованная форма обладает большей реакционной способностью, чем неионизованная форма эфирной связи. По механизму 1

$$k_{\text{эф}} = \frac{k'_{\text{ист}}}{1 + \frac{K_p}{b_0}}, \quad (2)$$

где $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости процесса гидролиза, K_p — константа равновесия присоединения иона гидроксила к эфирной связи, b_0 — функция щелочности. Принимается, что отношение коэффициентов активности неионизированной формы и активированного комплекса по-

стоянно. По механизму 2 (молекула воды принимает участие в лимитирующей стадии)

$$k_{\text{аф}} = \frac{k''_{\text{ист}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{K_p}{b_0}}, \quad (3)$$

где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды.

Согласно механизму 3, лимитирующая стадия представляет акт взаимодействия неионизованной формы эфирной связи с ионом гидроксила

$$k_{\text{аф}} = \frac{k'''_{\text{ист}} K_p}{1 + \frac{K_p}{b_0}} \quad (4)$$

При условии, что степень ионизации мала, уравнения (2) — (4) можно привести соответственно к виду

$$k_{\text{аф}} = \frac{k'_{\text{ист}}}{K_p} b_0 \quad (5)$$

$$k_{\text{аф}} = \frac{k''_{\text{ист}}}{K_p} b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

$$k_{\text{аф}} = k'''_{\text{ист}} b_0 \quad (7)$$

Наши экспериментальные данные с удовлетворительной степенью точности описываются уравнением (5) (рис. 2).

Интересно отметить, что механизм гидролиза эфирной связи в ПК отличен от механизма гидролиза эфирной связи в ПЭТФ [3]. Таким образом, согласно полученным данным, процесс деструкции, по всей видимости, протекает в мономолекулярном поверхностном слое. При этом происходит быстрое равновесное присоединение иона гидроксила по карбонильной группе эфирной связи с последующим медленным распадом ионизированной формы эфирной связи на фенолят-ион и углекислый газ, который полностью или частично связывается щелочью в ион CO_3^{2-} . Качественная реакция на ион CO_3^{2-} подтверждает его наличие в растворе.

Таблица 3

Физико-механические свойства ПК после действия водных растворов гидроокиси калия при 20° в течение 100 суток

КОН, %	σ_B	σ_p	$\varepsilon_p, \%$	$\tan \delta$ при 10^6 , с^{-1}	$\rho_v \cdot 10^{-10}$ ом·см	ε при 10^6 , с^{-1}
	$\text{nG}/\text{см}^2$					
0	670	670	107	0,0075	3,2	3,0
1,0	650	650	107	0,0083	7,8	3,1
10,0	680	690	110	0,0079	7,6	3,0
23,4	650	660	108	0,0080	7,6	3,0

С целью изучения возможных изменений, происходящих в полимере после длительной обработки гидроокисью калия, получали ИК-спектры пленок в диапазоне волновых чисел 5000 — 700 см^{-1} . Как показали эксперименты, существенных изменений ИК-спектров пленок ПК в процессе гидролиза не наблюдается. Это еще раз подтверждает предположение, что гидроокись калия в глубь полимера не проникает, и химическая реакция гидролиза протекает в тонком поверхностном слое.

Описанный механизм реакции гидролиза и отсутствие диффузии гидроокиси калия в глубь полимера предполагает неизменность физико-механических показателей, таких как относительное удлинение при разрушении ϵ_p , разрушающее напряжение при растяжении σ_p и напряжение при пределе вынужденной эластичности σ_v в расчете на сечение образцов после воздействия среды. Анализ результатов табл. 3 позволяет считать, что величины физико-механических и диэлектрических показателей меняются незначительно, оставаясь в ряде случаев на уровне исходных. Учитывая неизменность этих показателей, а также то, что изменение веса образцов в растворах гидроокиси калия с концентрацией до 10,0% при 20° не превышает 3%, можно считать возможным применение ПК в данных условиях. Установленный механизм процесса гидролиза позволяет прогнозировать поведение ПК в контакте с водными растворами гидроокиси калия. Зная величину эффективной константы скорости гидролиза, можно рассчитать потерю веса образцом, а учитывая то, что реакция протекает в тонком поверхностном слое, можно рассчитать изменение сечения образца. Это значительно облегчает практический расчет с целью определения необходимого запаса несущего сечения конструкционных деталей с учетом фактора времени и кинетических параметров среды.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
22 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, М. И. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. П. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1967, стр. 13.
2. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967, стр. 200.
3. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 449, 1972.
4. М. И. Винник, Ю. В. Мусеев, Л. В. Палагина, Докл. АН СССР, 138, 149, 1961.