

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XX

1978

№ 8

УДК 541(127+64) : 542.943

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЖЕЛТЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА В ХОДЕ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Горелов Е. П., Наумова Л. Н., Миллер В. Б.

Исследовано влияние различных факторов на скорость пожелтения поликарбоната (ПК) при его окислении. Показано, что скорость пожелтения линейно зависит от давления кислорода. Увеличение содержания концевых фенольных групп в исходном полимере приводит к возрастанию скорости пожелтения, причем изменяется кинетическая картина этого процесса. К ускорению процесса пожелтения приводит присутствие паров воды в реакционной системе. Известно, что основной причиной окрашивания ПК при его окислении является накопление полисопряженных систем (ПСС). В настоящей работе показано, что процесс образования ПСС в ПК при $T \leq 280^\circ$ и давлении кислорода 75 torr после небольшого периода индукции развивается с постоянной скоростью и энергией активации 33 ккал/моль. При повышении температуры ($T > 305^\circ$) процесс накопления ПСС протекает самоускоренно.

Поликарбонат (ПК), полученный фосгенированием 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, представляет собой полимер, сочетающий многие ценные механические и оптические свойства. Недостатком этого полимера является сравнительно невысокая стабильность при температурах литьевой переработки (240 – 330°), выражающаяся в первую очередь в появлении окраски и соответственно падении светопропускания в видимой части спектра. Ранее мы показали [1], что основной причиной окрашивания ПК при окислении является образование полисопряженных систем (ПСС).

В настоящей работе определены основные кинетические параметры процесса пожелтения ПК при окислении в температурном интервале 250 – 335° , исследовано влияние некоторых факторов на скорость пожелтения.

Методика окисления ПК изложена в работе [1]. Для кинетических измерений необходимо определение количеств ПСС в окисленном ПК. Концентрацию ПСС или величину, пропорциональную ей, можно характеризовать оптической плотностью при частоте, соответствующей максимуму поглощения в электронных спектрах. Однако электронные спектры окисленного ПК не имеют отдельных полос при $\nu < 30\,000\text{ см}^{-1}$, что затрудняет определение концентрации окрашивающих продуктов, поскольку углубление окраски может быть вызвано как изменением структуры этих продуктов, так и увеличением их содержания в окисляющемся полимере. При трансформации спектров окисленного ПК в интервале частот $30\,000$ – $13\,000\text{ см}^{-1}$ по оси оптических плотностей наблюдается хорошее совмещение спектральных кривых до значительных степеней превращения полимера ($\sim 30\%$), т. е. подобие спектров поглощения окисленных образцов сохраняется. Отсюда следует, что количество окрашивающих продуктов в окисляющемся ПК можно определить по величине оптической плотности при любой частоте в указанном интервале. В качестве характеристики пожелтения ПК, окисленного при $T \leq 280^\circ$, нами принято изменение оптической плотности $0,4\%$ -ного раствора ПК в метиленхлориде ($\Delta D_{\nu=30\,000\text{ см}^{-1}}$). Выше 280° окисление ПК сопровождается заметным сплавлением полимера, что затрудняет спектральное исследование растворов окисленного ПК. Поэтому перед опытом образцы ПК наносили на подложку из оптического кварца. Толщину пленки характеризовали интенсивностью полосы 2970 см^{-1} в ИК-спектрах исходных образцов. За степень пожелтения α принимали отношение оптической плотности при $\nu = 21\,000\text{ см}^{-1}$ в электронных спектрах окисленного ПК к оптической плотности при $\nu = 2970\text{ см}^{-1}$ исходного полимера.

Кинетические кривые пожелтения при 280° и различных давлениях кислорода представлены на рис. 1; здесь же для сравнения дана кривая, полученная при температуре 270° и давлении кислорода 96 тор. Видно, что при этих условиях процесс пожелтения после некоторого периода индукции развивается с постоянной скоростью. Скорость пожелтения в интервале давлений 45–175 тор линейно зависит от давления кислорода; энергия активации, вычисленная из кинетических кривых в интервале температур 250 – 280° , составляет 33 ккал/моль.

В работе [1] показано, что, несмотря на заметное пожелтение окисленного при 280° ПК, изменений в ИК-спектрах не наблюдается, за

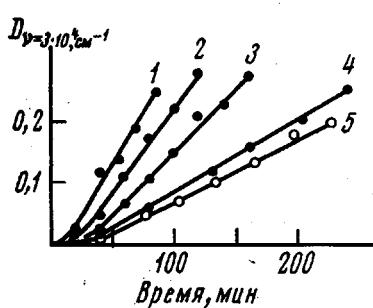


Рис. 1

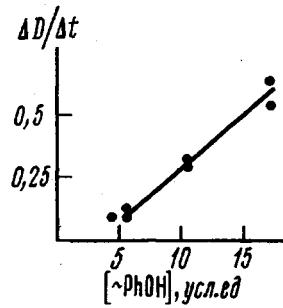


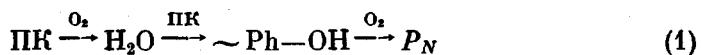
Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые пожелтения ПК в процессе окисления при 280 (1–4) и 270° (5). P_{O_2} , тор: 1 – 175, 2 – 135, 3, 5 – 96, 4 – 45

Рис. 2. Зависимость средней скорости пожелтения $\Delta D/\Delta t$ от содержания концевых фенольных групп в исходном полимере при 280° ; $P_{O_2}=150$ тор; $\Delta t=30$ мин.

исключением области валентных колебаний связи О–Н фенольной группы. В этой области наблюдается рост интенсивности и уширение полосы. Можно полагать, что концевые фенольные группы принимают участие в формировании ПСС. С целью проверки этого предположения мы окисляли ПК с различным исходным содержанием концевых фенольных групп $\sim PhOH^*$ (рис. 2). Отчетливо видно, что скорость пожелтения увеличивается с ростом концентрации $\sim PhOH$. При этом увеличение концентрации фенольных групп в полимере не только приводит к росту скорости пожелтения, но и меняет характер кинетических кривых (рис. 3).

Таким образом, скорость пожелтения ПК в процессе окисления определяется по крайней мере двумя факторами: давлением кислорода и содержанием концевых фенольных групп. Предполагая на основании данных работы [2], что фенольные группы образуются в результате гидролиза карбонатного мостика, можно представить процесс образования блоков сопряжения P_N , ответственных за пожелтение ПК, в виде следующей схемы:



При реализации этой схемы в процессе окисления ПК следует ожидать увеличения скорости образования блоков сопряжения при окислении полимера в присутствии паров воды. Кинетическая кривая образования ПСС представлена на рис. 4. Здесь же для сравнения приведена кривая пожелтения ПК в отсутствие воды. Видно, что скорость пожелтения ПК при введении воды увеличивается почти в 4 раза. Результаты этого опыта не противоречат предложенной выше схеме и свидетельствуют о том, что гидролитические процессы играют существенную роль в процессе по-

* Образцы ПК с различным содержанием концевых групп $\sim PhOH$ синтезированы в НПО «Пластмассы».

желтения ПК, хотя эта роль в конечном счете сводится, по-видимому, к образованию концевых фенольных групп.

Целесообразно поэтому более подробно рассмотреть, каким образом эти группы могут влиять на формирование ПСС. При этом можно воспользоваться известными из литературы данными об участии низкомолекулярных фенолов в окислительных реакциях. Так, например, в работе [3] были исследованы продукты окисления фенолов с различными заместителями в орто-положении по отношению к гидроксильной группе. Удалось показать, что окисление фенолов может протекать по двум основным направлениям: с образованием хиноидных структур и структур полифениленоксидного типа. При увеличении объема заместителей преобладает первое направление, при уменьшении — второе. Если в орто-положении находятся метильные группы, то окисление фенолов практически на 100% идет по пути поликонденсации. Конеч-

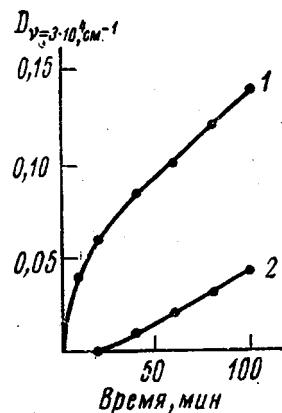


Рис. 3

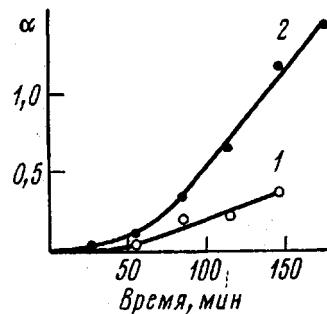


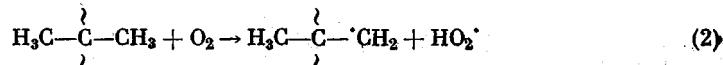
Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые пожелтения ПК с исходным содержанием концевых фенольных групп 1 (1) и <0,25% (2). $T=280^\circ$; $P_{O_2}=150$ тор

Рис. 4. Кинетические кривые пожелтения ПК в отсутствие воды (1) и при давлении паров воды 2 атм (2). $T=280^\circ$; $P_{O_2}=150$ тор

ным продуктом этого процесса являются полифениленоксидные структуры, т. е. системы с $\pi-p$ -сопряжением. Не исключено, что концевые фенольные группы в ПК ведут себя при окислении полимера подобно низкомолекулярным фенолам. В таком случае эти группы могут оказаться центрами зарождения блоков сопряжения в окисляющемся поликарбонате.

Образование ПСС при окислении протекает, по-видимому, с участием свободных радикалов, которые могут образоваться в реакциях



Реакция типа (2) считается одной из возможных реакций инициирования при жидкофазном окислении углеводородов [4]. Об участии фенолов в зарождении активных центров известно из работы [5]. Принимая, что обе реакции эндотермические, можно по правилу Поляни — Семенова оценить разность энергий активации ΔE реакций (2) и (3). Поскольку в каждой из этих реакций образуется $HO_2\cdot$, то нет необходимости знать величину энергии разрыва связи O—H в радикале $HO_2\cdot$ для оценки ΔE , которая будет определяться разностью энергий разрыва связи C—H в метильной группе (E_{C-H}) и O—H в фенольной (E_{O-H}), т. е. $\Delta E = 0,75$ ($E_{C-H} - E_{O-H} = 15$ ккал/моль *). Скорости реакций (2) и (3) будут равны

$$w_2 = k_2 [-CH_3][O_2] \quad (4)$$

$$w_3 = k_3 [-PhOH][O_2], \quad (5)$$

где $k_2 = k_{02}e^{-E_2/RT}$; $k_3 = k_{03}e^{-E_3/RT}$.

* Для E_{C-H} в метильной группе ПК использовано значение энергии разрыва связи C—H в пропане [6]; для E_{O-H} в концевых фенольных группах принято значение энергии разрыва связи O—H в низкомолекулярных фенолах [7].

При условии, что $k_{02} \approx k_{03}$, а $[-\text{CH}_3]/[-\text{PhOH}] \approx 10^2$ для ПК с молекулярной массой 50 000, отношение скоростей этих реакций будет равно: $w_3/w_2 = 10^{-2} \cdot e^{\Delta E/RT} = 10^3$.³⁸

Значит, зарождение активных центров в окислительном процессе ПК будет происходить преимущественно по реакции (3), а скорость инициирования будет пропорциональна концентрации концевых фенольных групп. Увеличение скорости инициирования может также привести к возрастанию скорости накопления ПСС. Если принять, что реакция (2) экзотермична, то это приведет к увеличению ΔE и соответственно отношения w_3/w_2 .

В настоящее время принято считать, что совокупность признаков, свойственных ПСС, обусловлена образованием ассоциатов, включающих фрагменты с различной длиной эффективного сопряжения [8]. Прочность таких ассоциатов может превосходить прочность вандерваальсовских связей и даже обычной водородной связи. Такими ассоциатами могут быть комплексы с переносом заряда. В окислительном процессе образуются, как правило, карбонильные и гидроксильные группы, сопряженные с π -системой. Эти группы при достаточно близком взаимном расположении способны ассоциироваться за счет водородной связи. Образование водородной связи

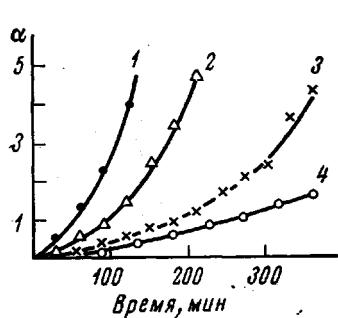


Рис. 5

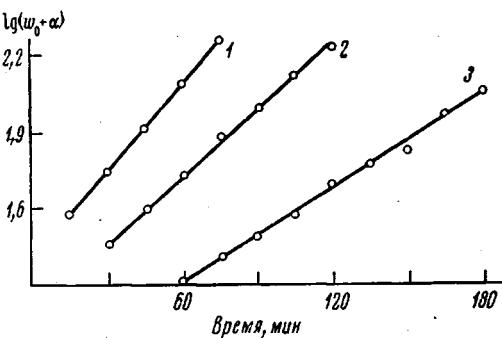


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые пожелтения ПК при $P_{O_2}=75$ тор и температуре: 1 – 335, 2 – 325, 3 – 315, 4 – 305°

Рис. 6. Зависимость $\lg(w_0+\alpha)$ от времени. $P_{O_2}=75$ тор; температура: 1 – 335, 2 – 325, 3 – 315°

в π -системах равносильно удлинению цепи сопряжения и, следовательно, приводит к длинноволновому смещению полосы поглощения [9]. Отсюда становится очевидной еще одна функция концевых фенольных групп в процессе пожелтения ПК.

Увеличение температуры окисления приводит как к количественным изменениям процесса пожелтения, так и к качественным отличиям в кинетической картине. При температурах выше 305° образование ПСС в ПК протекает самоускоренно (рис. 5). Вероятно, что самоускорение связано с катализитическим действием образующихся блоков сопряжения на фрагменты полимерной цепи, что, в свою очередь приводит к образованию новых блоков сопряжения. Например, при пиролизе антрацена добавление предварительно пиролизованного антрацена резко увеличивает скорость образования новых ПСС [10]; добавление пиролизованного полимера ускоряет окисление фосфорсодержащего полиимида [11] и полибензимидазолов [12].

Учитывая изложенное, для скорости образования P_N можно написать следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dP_N}{dt} = w_0 + k_p[P_N][Q] \quad (6)$$

Здесь w_0 – скорость образования P_N в отсутствие автокатализа, Q – фрагмент макромолекулы, способный участвовать в построении блоков сопряжения.

Интегрирование уравнения (6) дает следующую зависимость накопления P_N от времени:

$$w_0 + k_p[P_N][Q] = w_0 e^{k_p[Q]t} \quad (7)$$

Если уравнение (7) правильно описывает процесс образования P_N в ходе окисления ПК, то кинетические кривые рис. 5 должны трансформироваться в прямые линии в координатах $\lg(w_0+\alpha)-t$. Как видно из рис. 6, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые. Тангенс угла наклона прямых соответствует значению $k_p[Q]$. Из угла наклона прямой в координатах $\lg k_p[Q]-1/T$ определена энергия активации k_p , которая составляет 17 ккал/моль. Отрезок, отсекаемый на оси ординат рис. 6, соответствует значению $\lg w_0$. Величина энергии активации для w_0 , вычисленная по данным рис. 6, составляет ~36 ккал/моль, т. е. близка к значению энергии активации, полученному из кинетических кривых в отсутствие автокатализа. Такое совпадение найденных значений энергии активации в дополнение к хорошему спрямлению кинетических кривых в координатах $\lg(w_0+\alpha)-t$ дает основание предполагать, что процесс образования ПСС в поликарбонате в интервале температур 305–335° протекает автокаталитически.

Таким образом, скорость накопления ПСС в окисляющемся ПК зависит от давления кислорода, содержания воды и концентрации концевых фенольных групп в полимере. Обнаруженное автоускорение процесса желтения при температурах выше 305° может быть обусловлено катализом за счет блоков сопряжения, образующихся при окислении ПК.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1977

Литература

1. Е. П. Горелов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A20, № 8, 1978.
2. А. И. Сиднев, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B9, 129, 1967.
3. A. Hay, H. Blanchard, G. F. Endress, J. W. Eustance, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6335, 1959.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
6. Т. Котрел, Прочность химических связей, Изд-во иностр. лит., 1956.
7. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 41, 705, 1967.
8. Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
9. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, серия физич., 14, 395, 1953.
10. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
11. О. Я. Федотова, В. И. Горохов, О. И. Паресишвили, Г. С. Каретников, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A14, 1256, 1972.
12. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., A10, 1561, 1968.

KINETIC REGULARITIES OF THE PROCESS OF TURNING YELLOW OF POLYCARBONATE DURING ITS OXIDATION

Gorelov E. P., Naumova L. N., Miller V. B.

Summary

The influence of various factors upon the rate of polycarbonate (PC) turning yellow during its oxidation has been investigated. It has been shown that the rate of turning yellow depends linearly on oxygen pressure. The increase in the quantity of terminal phenolic groups in the initial polymer results in the increase of the rate of turning yellow, a kinetic pattern of this process is varying. The presence of water vapours in the reactive system leads to the process acceleration. It is known that a principal reason of PC turning yellow during its oxidation is the accumulation of polyconjugated systems. It has been shown in the present work that the process of PCS formation in PC at $T \leq 280^\circ$ and oxygen pressure 75 Torr develops with a constant rate u after a short period of induction. Activation energy is 33 kcal/mole. With the increase in temperature ($T > 305^\circ$) the process of PCS accumulation has a self-accelerating character.