

УДК 541(127+64) : 546.226

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИКАРБОНАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Хохлов А. А., Рудакова Т. Е., Кулева С. С.,
Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е.*

Исследована сорбция водных растворов серной кислоты в блоки и пленки поликарбоната. Сорбция серной кислоты поликарбонатом практически отсутствует, а увеличение массы образцов обусловлено только сорбцией воды. Показано, что деструкция поликарбоната в водных растворах серной кислоты происходит во внутренней кинетической области под действием воды, а кислота взаимодействует с поликарбонатом в тонком поверхностном слое во внешней диффузионно-кинетической области. Предложены уравнения, позволяющие прогнозировать химическую стойкость поликарбоната.

Для выяснения кинетических закономерностей деструкции полимеров под действием жидких агрессивных сред необходимо прежде всего изучить процесс транспорта молекул низкомолекулярных агентов, воды и серной кислоты в полимер и растворимость их в полимере. Дальнейшей задачей является изучение химического взаимодействия низкомолекулярных агентов с полимером, изучение кинетики распада карбонатных связей и накопления продуктов деструкции с целью прогнозирования химической стойкости полимерных изделий.

Исследование подвергали литьевые и пленочные образцы поликарбоната «Дифлон» на основе бисфенола А с молекулярной массой 24 000 и плотностью, измеренной методом градиентных труб, 1,195 г/см³. Образцы были практически аморфны, поскольку степень кристалличности, оцененная по плотности и рентгенографически, не превышала 10%.

Параметры диффузии водных растворов серной кислоты определяли методом проницаемости [1], заключающимся в том, что раствор серной кислоты отделяли от дистиллированной воды полимерной пленкой толщиной 20 мкм, и о проницаемости судили по изменению электропроводности воды с помощью pH-метра. Диффузию серной кислоты в полимерную матрицу изучали также индикаторным методом, заключающимся в прокрашивании образцов, подвергавшихся действию серной кислоты, индикатором на диффундирующую среду и определении границ проникновения среды в полимере [2]. Молекулярную массу образцов поликарбоната (ПК) определяли вискозиметрически [3], используя в качестве растворителя хлороформ.

Молекулярно-массовое распределение ПК определяли методом турбидиметрического титрования [3].

Анализ продуктов деструкции проводили методами УФ- и ИК-спектроскопии. О скорости процесса деструкции судили по изменению массы полимера и его молекулярной массы под действием среды.

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы образцов ПК при экспонировании их в воде и в водных растворах серной кислоты с различной концентрацией при температуре 70°. Поскольку водные растворы являются многокомпонентными системами, такое увеличение массы образцов может быть вызвано как сорбцией серной кислоты, так и воды. Для выяснения роли каждой компоненты (серной кислоты и воды) в общей величине изменения массы образцов ПК изучили проницаемость и диффузию серной кислоты в полимерной матрице методами проницаемости полимер-

ной мембранны и индикации фронта постоянной концентрации серной кислоты в полимере. Как показали эти эксперименты, диффузия и сорбция серной кислоты в ПК (с точностью данных методов) практически отсутствует. Таким образом, можно считать, что увеличение массы образцов обусловлено только сорбцией воды.

Изотермы сорбции описываются уравнением диффузии в плоскопараллельную пластину

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp(-D\pi^2 t/l^2), \quad (1)$$

где l — толщина образца, m_t и m_∞ — текущее и предельное количество сорбированной пленкой воды соответственно.

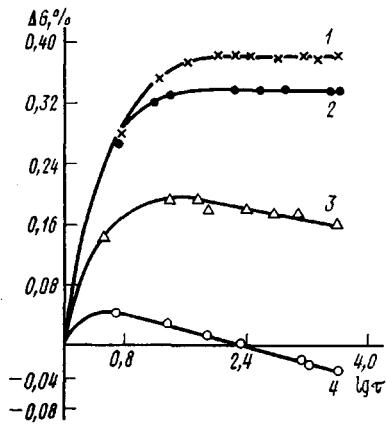


Рис. 1

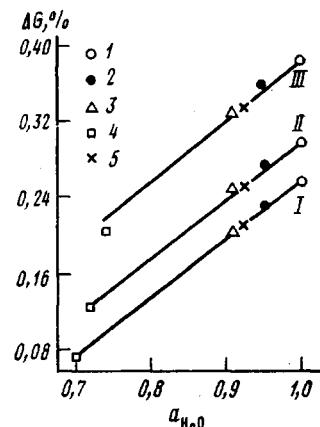


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения массы образцов поликарбоната ΔG от времени выдержки t при температуре 70° в воде (1), 10%-ной (2), 30%-ной (3) и 50%-ной H_2SO_4 (4)

Рис. 2. Зависимость предельной сорбции воды из растворов от активности воды при температуре 20° (I), 50° (II) и 70° (III): 1 — H_2O , 2 — 3, 3 — 10, 4 — 30% H_2SO_4 и 5 — 10% $NaCl$

Зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса, энергия активации процесса диффузии составляет 6,4 ккал/моль.

Из рис. 1 видно, что для кривых 3 и 4 наблюдается уменьшение массы полимера во времени выдержки в среде. В этом случае коэффициент диффузии рассчитывали по начальному отрезку сорбционной кривой. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии мало зависят от концентрации серной кислоты (табл. 1).

На рис. 2 приведены данные по предельной сорбции воды из растворов серной кислоты при различных концентрациях и температурах. Можно видеть, что с понижением активности воды в растворе количество растворенной воды в полимере резко падает, причем при высоких активностях воды в растворе ($a_{H_2O} > 0,7$) зависимость близка к линейной. Таким образом, при контакте ПК с водными растворами серной кислоты происходит главным образом избирательная сорбция воды.

Как известно [4], карбонатная связь неустойчива к агентам кислотно-основного характера и, следовательно, можно ожидать, что процессы деструкции под действием воды и серной кислоты будут иметь место. Так как мы установили, что серная кислота в матрицу полимера практически не проникает, то процессы деструкции под действием серной кислоты могут происходить только с поверхности образцов. Вода же, проникая в полимер,

Таблица 1

Коэффициенты диффузии воды из растворов серной кислоты в поликарбонат

Среда	T, °C	D · 10 ⁸ , см ² /сек
Вода	20	7,2
	50	14,4
	70	29,9
10%-ная H ₂ SO ₄	20	10,4
	50	17,6
	70	36,1
30%-ная H ₂ SO ₄	20	36,0
	50	38,0
	70	43,3

может вызывать гидролиз в его объеме. Рассмотрим процессы деструкции ПК под действием каждого из этих агентов.

Взаимодействие поликарбоната с водой. Принято считать [5, 6], что ПК устойчив к действию воды. Однако, как показали эксперименты, при контакте ПК с водой и серной кислотой наблюдается понижение средневязкостной молекулярной массы M_v (рис. 3). Обращает на себя внимание то,

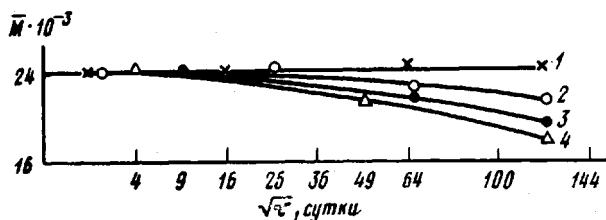


Рис. 3. Зависимость средневязкостной молекулярной массы образцов поликарбоната от времени выдержки t :

1 — в воде, 10%-ной и 50%-ной H₂SO₄ при 20°; 2 — в 50%-ной H₂SO₄ при 70°; 3 — в 10%-ной H₂SO₄ при 70°; 4 — в воде при 70°

что наибольшие изменения в величине M_v наблюдаются для воды. Можно предположить, что распад полимера происходит только под действием воды, а серная кислота способствует лишь понижению активности воды в растворе и соответствующему уменьшению количества растворенной в полимере воды, что и выражается в понижении скорости изменения молекулярной массы при увеличении концентрации серной кислоты. Однако возможно протекание реакции деструкции ПК под действием серной кислоты во внешней диффузионно-кинетической области, т. е. в тонком поверхностном слое полимера, что не вызовет существенного изменения M_v всей массы полимера. Поскольку насыщение ПК водой протекает сравнительно быстро (не более чем за 48 час. при толщине образца 3 мм), то процессы деструкции под действием воды будут протекать во внутренней кинетической области.

На рис. 4 представлены кривые ММР исходного и обработанного водой ПК при температуре 70° в течение 2400 час. Как видно из этого рисунка, кривая ММР не меняет своего вида, а лишь сдвигается в область более низкой молекулярной массы. Поскольку исследованный ПК был практически аморфным, а также учитывая неизменность вида кривой ММР, можно допустить, что все реакционноспособные связи в ПК равнодоступны. Исходя из этого, концентрация разорвавшихся связей c_n может быть най-

дена из уравнения

$$c_{\text{п}} = k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{O}} t, \quad (2)$$

где $k_{\text{аф}} = k_{\text{п}}^0$, $c_{\text{п}}^0$ — начальная концентрация химически нестойких связей в полимере. Величину $c_{\text{п}}$ определяли по уравнению

$$c_{\text{п}} = (1/\bar{M}_n - 1/\bar{M}_n^0) \quad (3)$$

Значения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n были рассчитаны из кривых ММР образцов ПК, подвергнутых деструкции в воде. Эффективная константа скорости процесса деструкции ПК под действием воды при 70° составила $3,35 \cdot 10^{-6}$ г/мин·г.

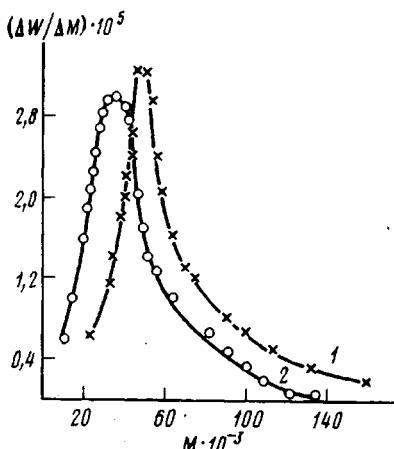


Рис. 4

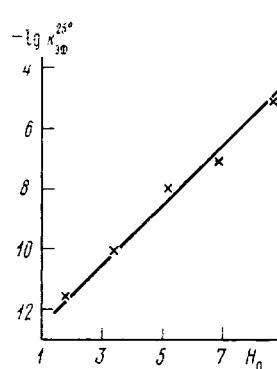


Рис. 5

Рис. 4. Кривые ММР: 1 — исходного полимера, 2 — полимера, обработанного водой при 70° в течение 2400 час.

Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости деструкции поликарбоната в серной кислоте при 25° ($\lg k_{\text{аф}}^{25^\circ}$) от функции кислотности H_0 в растворе. Значения H_0 взяты из [8]

Уравнение (2) позволяет прогнозировать химическую стойкость ПК в воде. Следует отметить, что анализ воды после пребывания в ней ПК при температуре 70° в течение 2400 час. методом УФ-спектроскопии не показал заметного количества продуктов деструкции, что связано с протеканием реакции деструкции по объему.

Взаимодействие ПК с серной кислотой. Выше было показано, что серная кислота не проникает в полимер и, следовательно, можно ожидать, что реакция деструкции химически нестойких связей ПК протекает в тонком поверхностном слое. Поскольку данные прокрашивания срезов толщиной 10 мкм с образцов, подвергавшихся деструкции в серной кислоте, не показали наличия последней в полимере, то можно ожидать, что деструкция протекает в зоне < 10 мкм. Таким образом, наблюдаемое уменьшение массы полимера при контакте с серной кислотой может быть описано уравнением [4]

$$m = m_0 - k_{\text{аф}} t S, \quad (4)$$

где m_0 — масса исходного полимерного образца, t — время обработки серной кислотой, S — поверхность образца, $k_{\text{аф}}$ — эффективная константа скорости деструкции ПК под действием серной кислоты. Для правильной интерпретации кинетических данных необходимо знать концентрацию кислоты в поверхностном слое полимера. Поскольку гидрофобные полимеры, и в том числе ПК, не адсорбируют молекулы электролитов и учитывая то, что процесс проводили при интенсивном перемешивании, можно ожидать, что кон-

центрация серной кислоты на поверхности ПК не будет сильно отличаться от концентрации в растворе.

В табл. 2 приведены значения $k_{\text{аф}}$ и величина энергии активации процесса деструкции ПК серной кислотой. Зависимость логарифма $k_{\text{аф}}$ от обратной температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса, а энергия активации процесса составляет $13,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$.

Таблица 2

Эффективные константы скорости деструкции блоков поликарбоната под действием 92%-ной H_2SO_4

$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{аф}} \cdot 10^4, \text{ г/мин} \cdot \text{см}^2$	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{аф}} \cdot 10^4, \text{ г/мин} \cdot \text{см}^2$
70	0,76	100	5,83
80	2,58	113	12,02
90	3,82		

Ближайшим аналогом соединений с карбонатной связью являются сложные эфиры, гидролиз которых может протекать как по механизму А-I, так и А-II. Анализ наших экспериментальных данных (зависимость $\lg k_{\text{аф}}^{25^\circ} - H_0$, приведенная на рис. 5) показал, что распад карбонатной связи происходит скорее по механизму А-I, чем А-II [7]. Исходя из этого, уравнения для описания изменения массы ПК под действием серной кислоты имеет вид

$$m = m_0 - k_{\text{ист}} t S / (1 + k_p / H_0) \quad (5)$$

Следует отметить, что анализ продуктов деструкции методом УФ-спектроскопии показал наличие вещества, имеющего три полосы поглощения: 204, 230 и 280 нм, что совпадает с УФ-спектром раствора 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана в серной кислоте. При большей продолжительности воздействия серной кислоты на ПК спектр продукта деструкции несколько изменяется, что выражается в смещении полосы 204 нм в область больших длин волн. По-видимому, продукт деструкции при длительном воздействии ПК и серной кислоты претерпевает дальнейшие изменения.

Таким образом, в водных растворах серной кислоты ПК деструктирует по двум механизмам: под действием воды во внутренней кинетической области и под действием серной кислоты во внешней диффузионно-кинетической области, т. е. с поверхности полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, С. Ф. Коновалова, Высокомолек. соед., 6, 1668, 1964.
2. В. А. Муров, А. А. Шевченко, И. Я. Клинов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 2, 63.
3. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. Л. Правикова, П. П. Алиханов, К. У. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1967, стр. 188.
4. А. А. Гаэр, Физикохимия полимеров, «Химия», 1968, стр. 536.
5. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967, стр. 228.
6. О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, Поликарбонаты, «Химия», 1975, стр. 287.
7. Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Успехи химии, 45, 510, 1976.
8. Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, «Химия», т. 3, 1965, стр. 118.

KINETIC FEATURES OF POLYCARBONATE DEGRADATION IN AQUEOUS
SOLUTIONS OF SULFURIC ACID

*Khokhlov A. A., Rudukova T. E., Kuleva S. S.,
Moisejev Yu. V., Zaikov G. E.*

S u m m a r y

Sorption of aqueous solutions of sulfuric acid in blocks and films of polycarbonate is investigated. The sorption of sulfuric acid by polycarbonate is practically absent, and an increase in the mass of specimens is caused only by the sorption of water. It is shown that polycarbonate degradation in aqueous solutions of sulfuric acid occurs in the internal kinetic region under the action of water, whereas acid interacts with polycarbonate in a thin surface layer in the external diffusion-kinetic region. The equations that allow to forecast the chemical stability of polycarbonate are presented.
