

8. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 1, с. 132.
9. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 195.
10. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 247, 462.

Институт механики металло полимерных  
систем АН БССР

Поступила в редакцию  
17.VI.1981

УДК 541.64:535.5

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБОНАТА

*Левантовская И. И., Блюменфельд А. Б., Драгюк Г. В.,  
Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я.*

При сравнительно высоких температурах переработки (553–593 К) в поликарбонате протекают процессы термической и термоокислительной деструкции; при этом изменение цвета (пожелтение полимера) проявляется намного быстрее, чем другие деструкционные изменения. Деструкционное окрашивание поликарбоната связывают с образованием и накоплением в полимере полисопряженных структур, химическое строение которых, однако, неясно [1].

Для повышения стабильности поликарбоната и в первую очередь для сохранения его оптических свойств в условиях переработки наиболее широко применяются эфиры фосфористой кислоты (ЭФК) [2, 3]. Проведенные ранее исследования показали, что эффективность ЭФК в значительной степени связана с присутствием в поликарбонате такой примеси, как хлористый натрий. При содержании последнего более 0,2 вес.% в недостаточно отмытом поликарбонате термостабильность полимера значительно снижается, введение же три-*n*-нонилфенилфосфита (ТНФФ) в такой полимер позволяет устранить влияние хлористого натрия [4].

В настоящей работе исследовали влияние примеси железа на термостабильность поликарбоната и на эффективность действия ЭФК. В условиях смешения ЭФК с поликарбонатом, сушки и переработки поликарбоната возможно протекание гидролиза стабилизатора, приводящее к накоплению в полимере продуктов, влияющих на его термостабильность и в первую очередь на оптические свойства.

Использовали образцы с  $M_w \sim 3 \cdot 10^4$  и содержанием железа менее  $5 \cdot 10^{-5}$  % (ПК-1),  $3 \cdot 10^{-4}$  % (ПК-2) и  $3 \cdot 10^{-3}$  % (ПК-3). Содержание железа в образцах определяли по методу [5]. Исследовали также изменение термостабильности ПК-1 при добавлении к этому образцу 0,0003–0,01% железа. Для этого порошок ПК-1 смачивали раствором хлорного железа в этиловом спирте (0,2 г в 1000 см<sup>3</sup>), тщательно перемешивали и высушивали.

В качестве стабилизаторов использовали три-(2,4-ди-*тет*-бутилфенил)fosфит (ТБФФ), трифенилфосфит (ТФФ), ТНФФ и 4,4'-диметил-6,6'-ди-*тет*-бутил-2,2'-метилен-бис-фенилфосфористую кислоту (ДМФФК) [6].

Добавки стабилизаторов вводили в порошкообразный поликарбонат из растворов в ацетоне, растворитель затем удаляли при постоянном перемешивании при комнатной температуре с последующим нагреванием в вакууме в течение 4 ч при 393 К.

Для оценки пожелтения различных образцов поликарбоната в процессе высокотемпературного окисления порошок помещали в кюветы из алюминиевой фольги и прогревали при 553 К на воздухе в течение 30 мин (толщина слоя расплавленного поликарбоната составляла 1 мм).

Для количественной оценки пожелтения поликарбоната определяли светопропускание растворов исходных и прогретых образцов в хлороформе (концентрация 12,5 г/100 см<sup>3</sup>) при  $\lambda=425$  нм (толщина кюветы 1 см) на спектрофотометре «Spectord UV-VIS».

Для анализа продуктов гидролитического превращения ЭФК использовали методы УФ- и ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ )-спектроскопии. Для снятия УФ-спектров 0,5 г порошкообразной смеси поликарбоната с ЭФК экстрагировали при комнатной температуре 100 см<sup>3</sup> *n*-гептана. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов ЭФК и их смеси с поликарбонатами в  $\text{CDCl}_3$ , снимали на частотах 60 и 90 МГц (спектрометры C-60HL и WH-90). Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$ – $^1\text{H}$  снимали в растворах в хлороформе на частоте 32,9 МГц на спектрометре WP-80. Химические сдвиги отсчитывали от сигнала trimetilfosfata, для которого принято значение  $\delta_p = -141$  м.д.

Приведенные на рис. 1 электронные спектры растворов в хлороформе прогретых образцов поликарбоната с различным содержанием железа показывают, что светопропускание в видимой области окисленного при

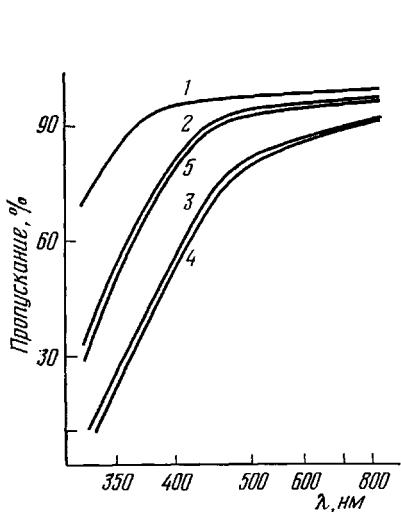


Рис. 1

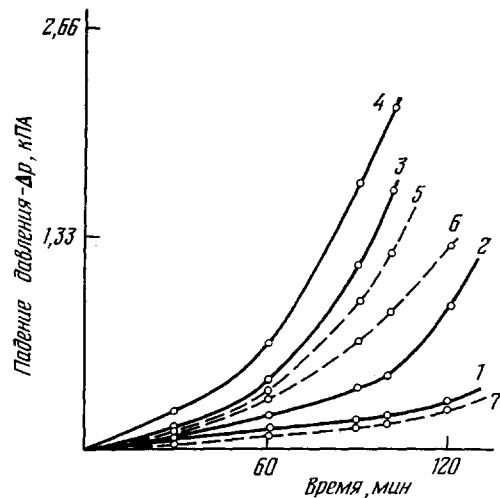


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов поликарбоната в хлороформе после прогревания при 553 К в течение 30 мин: 1 – ПК-1, 2 – ПК-2, 3 – ПК-3, 4 – ПК-1 с введенным хлорным железом (0,003%), 5 – то же с 0,25% ТНФФ

Рис. 2. Кинетические кривые изменения давления при термоокислении ПК-1 (1) и образцов ПК-1, содержащих 0,0003% (2), 0,003% (3), 0,01% железа (4); 5–7 – образцы поликарбоната с 0,003% железа, содержащие ТНФФ в концентрации 0,05, 0,1, 0,25% соответственно. Начальное давление  $\text{O}_2$  40 кПа; 573 К

553 К поликарбоната зависит от содержания в нем железа. Введение в ПК-1 0,003% железа (в виде хлорного железа) снижает светопропускание при 425 нм прогретого образца с 95 до 62%. Примеси железа в поликарбонате приводят к значительному ускорению окисления расплава полимера при высоких температурах (рис. 2). Скорость поглощения кислорода и степень пожелтения поликарбоната, содержащего примеси железа, могут быть значительно снижены добавками ЭФК (рис. 1–3). Как следует из приведенных данных, фосфиты устраняют каталитическое влияние железа при термоокислении поликарбоната. Возможные механизмы взаимодействия ЭФК с соединениями металлов рассмотрены в работе [7].

Светопропускание поликарбоната, содержащего следы железа, мало меняется при 553 К. Эффекты стабилизации цвета в присутствии ТБФФ незначительны, увеличение светопропускания в его присутствии составляет не более 2% (рис. 3). ЭФК, не содержащие заместителей в фенильных колышках в орто-положении к эфирной связи Р–О (ТФФ, ТНФФ) не только не ингибируют пожелтение поликарбоната, а даже усиливают окрашивание полимера при концентрациях, больших 0,001 моль/кг. Кислый эфир ДМФФК также снижает светопропускание прогретого поликарбоната при всех исследованных концентрациях. Таким образом, ЭФК, являющиеся эффективными цветостабилизаторами и антиоксидантами в

поликарбонате, содержащем примеси железа, оказываются неэффективными в чистом полимере. По-видимому, ЭФК не влияют на образование полисопряженных систем, обуславливающих пожелтение поликарбоната при высокотемпературном окислении. Различия в эффективности отдельных ЭФК (рис. 3) могут быть связаны с различной устойчивостью к гидролизу в процессе подготовки образцов к переработке. Возможность гидролиза фосфитов в этих условиях подтверждена спектроскопически. Как видно из рис. 4, УФ-спектр экстракта смеси ТНФФ с поликарбонатом после сушки соответствует спектру *n*-ненилфенола, а спектр экстракта смеси ТФФ с поликарбонатом — спектру фенола. При прогревании при 393 К смеси ТНФФ с поликарбонатом в запаянной ампуле в вакууме на

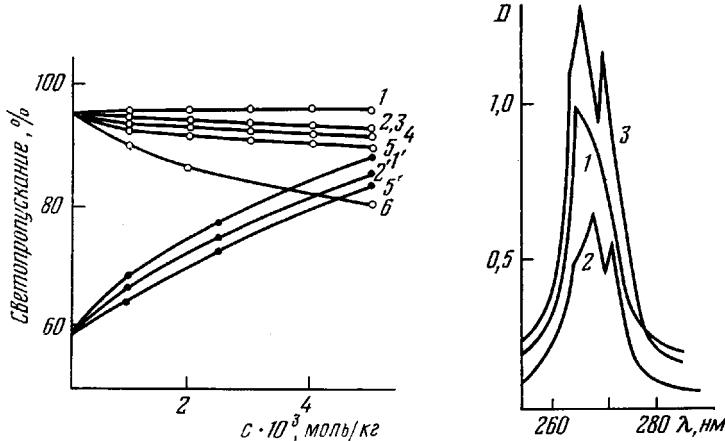


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость светопропускания ПК-1, прогретого при 553 К на воздухе в течение 30 мин., от концентрации добавки с: 1, 1' — ТБФФ; 2, 2' — ТНФФ; 3 — ТФФ; 4 — фенол; 5, 5' — ДМФК; 6 — фосфористая кислота; 1—6 — образцы, не содержащие  $\text{FeCl}_3$ ; 1', 2', 5' — образцы, содержащие 0,003% железа; светопропускание раствора непрогретого поликарбоната 99%

Рис. 4. УФ-спектры экстракта исходной смеси поликарбоната с 5% ТНФФ (1), экстракта той же смеси после сушки (2) и *n*-ненилфенола (3). Толщина слоя 1 см, растворитель — *n*-гептан;  $c=0,02$  в 100 см<sup>3</sup>

холодном конце ее конденсируется жидкость, спектр ЯМР <sup>1</sup>H которой соответствует *n*-ненилфенолу.

На рис. 5 приведены спектры ЯМР <sup>31</sup>P исходного ТНФФ и его смеси с поликарбонатом после сушки. Отнесение сигналов [8]: *a* (-129,5 м.д.) —  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_{19})_3$ , *b* (-7,7 м.д.) —  $\text{HPO}(\text{OH})_2$ ; *c* (-4,5 м.д.) —  $(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}) \cdot \text{HPO}(\text{OH})$ ; *d* (-0,8 м.д.) —  $\text{HPO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_{19})_2$ ; *e* (+16,9 м.д.) —  $(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$ . Видно, что уже в исходном образце стабилизатора (рис. 5), хранившемся в негерметичной таре, прошел некоторый гидролиз и окисление с образованием существенного количества диэфира и небольшой примеси моноэфира, фосфористой и фосфорной кислот. После сушки смеси поликарбоната с 10% ТНФФ (рис. 5) в ней остаются лишь кислые, в основном монозамещенные эфиры.

При прогревании смеси поликарбоната с ТБФФ гидролиз не происходит: в спектре ЯМР <sup>1</sup>H высущенной смеси не наблюдается сигнал при 1,392 м.д., отвечающий протонам 2-*трет*-бутильных групп в 2,4-ди-*трет*-бутилфеноле.

Фенолы, кислые эфиры, фосфористая кислота, появляющиеся в процессе подготовки к переработке поликарбоната, содержащего такие ЭФК, как ТФФ и ТНФФ, отрицательно влияют на термостабильность поликарбоната, усиливая его пожелтение при высокотемпературном нагревании на воздухе. Как следует из рис. 3, светопропускание прогретого поликарбо-

ната снижается в присутствии 0,001 моль/кг фенола на 3%, ДМФФК на 7% и фосфористой кислоты на 10% по сравнению с полимером без добавок. Кислые продукты могут, как известно, усиливать деструктивные процессы ионного характера, фенолы — взаимодействовать с полимером по карбонатной связи (процессы фенолиза) [9].

Таким образом, основное направление ингибирующего влияния ЭФК при высокотемпературном окислении поликарбоната — нейтрализация действия неорганических примесей главным образом трехвалентного железа. При этом эффективность термостабилизаторов зависит не только от

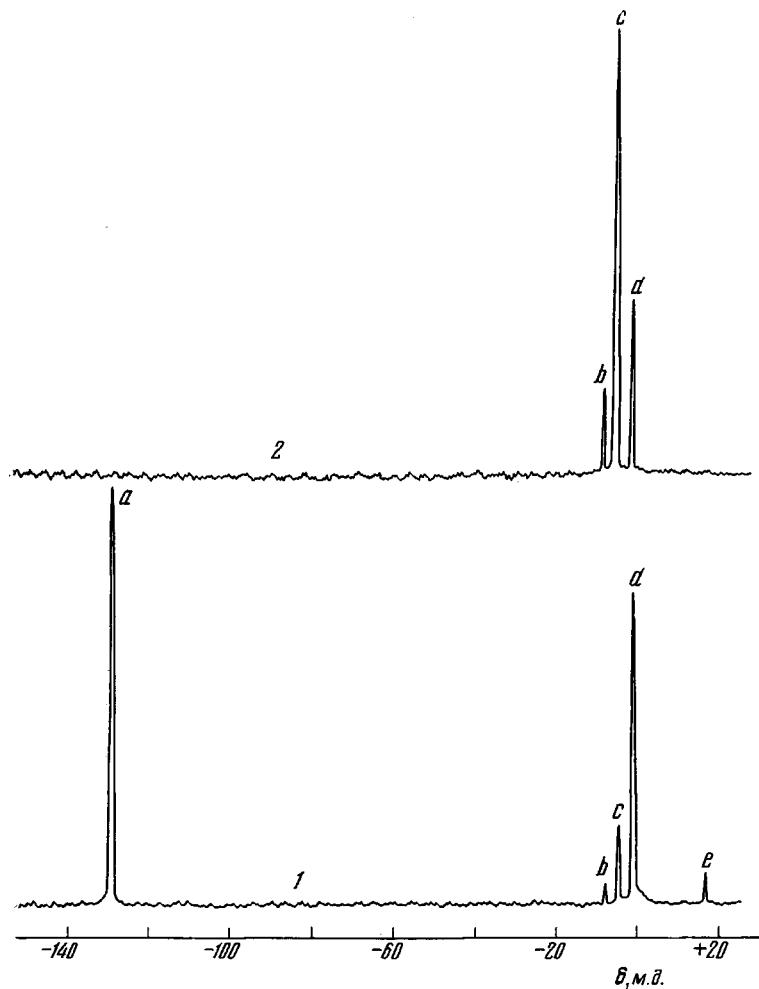


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}-\text{H}$  32,39 МГц растворов в хлороформе:  
1 — ТНФФ,  $c=50$  г в  $100 \text{ см}^3$ , число накоплений 500; 2 — прогретая  
смесь поликарбоната с 10% ТНФФ,  $c=10$  г в  $100 \text{ см}^3$ , число накоп-  
лений 5000

содержания примесей в поликарбонате, но в значительной степени связана с их стойкостью к гидролизу в условиях переработки полимера. Гидролизующиеся фосфиты (как правило, не содержащие *ортого*-заместителей в фенильном кольце) менее эффективны в поликарбонате, содержащем примеси, а в чистом полимере могут даже при сравнительно невысоких концентрациях ( $>0,1$  вес.%) усиливать пожелтение полимера. Наиболее пригодны для использования в качестве цветостабилизаторов поликарбоната при температурах его переработки (553–593 К) гидролизостойкие *ортого*-за-

мешенные ЭФК, поскольку при их использовании в полимер не вносятся дополнительные примеси, способствующие снижению оптических свойств поликарбоната.

Авторы выражают благодарность В. Х. Кадыровой за предоставленные образцы и М. Г. Кузнецовой за съемку спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горелов Е. П., Миллер В. Б. О. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1899.
2. Fritz G., Bottendorf L., Schenkl H. Pat. 3305520 (USA).—Опубл. в РЖХим, 23C315П, 1968.
3. Factor A. Pat. 3673146 (USA).—Опубл. в РЖХим, 7C619П, 1973.
4. Берлин А. А., Левантовская И. И., Коварская Б. М., Дралюк Г. В., Рагинская Л. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1103.
5. Моторина М. А., Метелкина Е. И. В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономерных и полимерных соединений (анализ продуктов производства поликарбоната). Черкассы: НИИТХим, 1979, с. 22.
6. Кадырова В. Х., Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Грен Г. П., Колюбакина Н. С. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, № 8, с. 1688.
7. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979, с. 159.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 442.
9. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 106.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
17.VI.1981.

УДК 541(64+127)

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА

Круглова В. А., Изыженова Г. А., Карабина А. В.,  
Трофимов Б. А., Михалева А. И.

На основе N-винилпиррольных соединений возможно получение полимеров с ценными свойствами [1]. Ранее на качественном уровне оценена полимеризационная способность ряда замещенных N-винилпирролов и показана наибольшая активность в радикальной полимеризации 1-винил-3-метилпиррола и 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (ВТГИ) [2].

Цель настоящего исследования — изучение основных кинетических закономерностей радикальной полимеризации ВТГИ.

ВТГИ (т. кип. 358 К/4 гПа;  $n_D^{20}$  1,5580), синтезированный по методике [3], очищали вакуумной перегонкой с последующей обработкой гидридом кальция. Чистоту его контролировали методом ГЖХ. Кинетику полимеризации в массе мономера и в бензоле исследовали дилатометрическим методом на начальных стадиях превращения с использованием в качестве инициатора ДАК. Последнюю стадию очистки мономера и растворителя, все операции по их дегазации и дозировке, а также заполнение дилатометров осуществляли на глубоковакуумной установке. Результаты кинетических опытов обрабатывали по программе регрессионного анализа на ЭВМ методом наименьших квадратов. ММ полимеров определяли изопиестическим методом или вискозиметрически по найденной из результатов фракционирования зависимости между характеристической вязкостью растворов фракций полимера в диоксане и их ММ в виде

$$\lg [\eta] = -(5,104 \pm 0,124) + (0,83 \pm 0,04) \lg \bar{M}_n (r=0,995, s_0=0,017, n=12)^1,$$

<sup>1</sup> Здесь и далее:  $r$  — коэффициент корреляции,  $s_0$  — стандарт регрессии,  $n$  — число экспериментальных точек.