

ДЕСТРУКЦИЯ

УДК 541.64:547.1'128:542.943

© 1992 г. Б. А. Горелик, И. М. Райгородский, Э. Ш. Гольдберг,
Г. И. Листвойб, В. В. Киреев, А. Г. Григорьев,
О. В. Дубинская

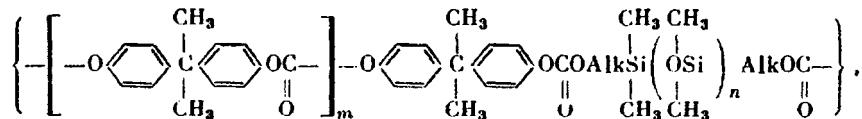
ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Исследована термоокислительная деструкция поликарбонат-полисилоксановых блок-сополимеров при 250° и предложено математическое описание процесса. Кинетические закономерности термоокислительной деструкции свидетельствуют о протекании реакции инициирования на межблочных связях. Анализ термоокислительной деструкции показывает, что гомогенные по структуре сополимеры, в которых концентрация карбонатных связей ниже, чем в соответствующей гетерофазе, подвергаются термоокислительной деструкции с меньшей скоростью.

Поликонденсационные полиблочные поликарбонат-полисилоксаны (ПК – ПДМС) различного строения перспективны для широкого использования в изделиях медицинского назначения [1], в том числе при получении их методами экструзии и литья под давлением. Ранее [2] была изучена термостабильность блок-сополимеров ПК – ПДМС в вакууме при 220–250° и показано, что единственным соединением в значительных количествах является диоксид углерода, который выделяется вначале из межблочных звеньев – $\text{ArOC(O)OAlk}\sim$, а затем и из ПК-блока.

Однако необходимость прогнозирования изменения свойств в реальном процессе переработки ПК – ПДМС при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха поставила задачу исследования особенностей механизма термоокислительной деструкции (ТОД) указанных блок-сополимеров.

ПК – ПДМС общей формулы



где $m=0-46$, $n=1-20$ получали методом гетерофазной поликонденсации [3].

Процессы термоокислительной деструкции ПК – ПДМС изучали при помощи термовесов «TGS-2 Perkin – Elmer» с системой обработки данных DATA STATION-3700, скорость нагревания 10 град/мин в динамическом режиме. Температура 250° в изотермическом режиме, атмосфера – воздух, скорость потока 40 мл/мин. Молекулярную массу образцов и ее изменение определяли на гель-проникающем хроматографе 150С «Millipore – Waters» с использованием колонок «Ultrastyrogel» 10³, 10⁴ и 10⁵ Å в ТГФ.

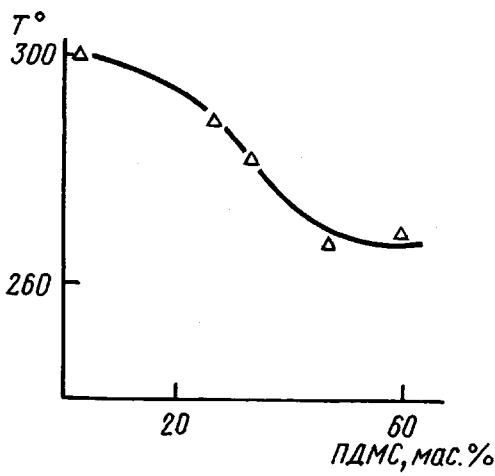


Рис. 1. Зависимость температуры начала разложения ПК – ПДМС от содержания ПДМС (атмосфера – воздух)

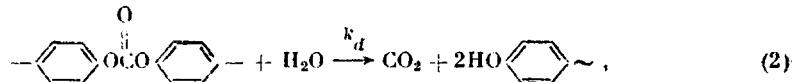
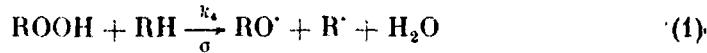
ИК-спектры блок-сополимеров измеряли с помощью ИК-фурье-спектрометра IFS-48 «Bruker».

На рис. 1 представлена зависимость температуры начала деструкции ПК – ПДМС от содержания силоксановой составляющей ($n=const$, t варьируется). Понижение температуры начала деструкции с уменьшением концентрации ПК-составляющей не является очевидным, так как процесс разложения блок-сополимера с выделением CO_2 локализован в ней [2]. О понижении общей концентрации карбонатных связей в ПК – ПДМС свидетельствует уменьшение интенсивности пика $\nu=1780 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах (рис. 2, а).

На рис. 3 представлена зависимость скорости выделения диоксида углерода от содержания силоксановой фазы, где также отчетливо прослеживается нелинейное увеличение скорости разложения блок-сополимера с уменьшением общей концентрации ПК-блока, который вносит основной вклад в процесс выделения CO_2 .

Наблюдаемые закономерности не могут быть объяснены в терминах гомофазной кинетики термодеструкции. Поэтому особенности ТОД ПК – ПДМС были объяснены нами на основании применения к данному случаю моделей термоокисления полимеров с учетом гетерофазной структуры ПК – ПДМС.

Как известно [4], процесс выделения CO_2 при термоокислительной деструкции поликарбоната может быть представлен в виде



k_i – константа скорости разложения гидроперекиси; σ – вероятность выхода радикалов из клетки при разложении гидроперекиси [5]. Наличие реакции (2) в процессе термоокислительной деструкции ПК – ПДМС подтверждается как уменьшением содержания карбонатных связей (рис. 2, а), так и ростом числа гидроксильных групп фенольного типа (рис. 2, б).

Количественно процесс выделения диоксида углерода может быть

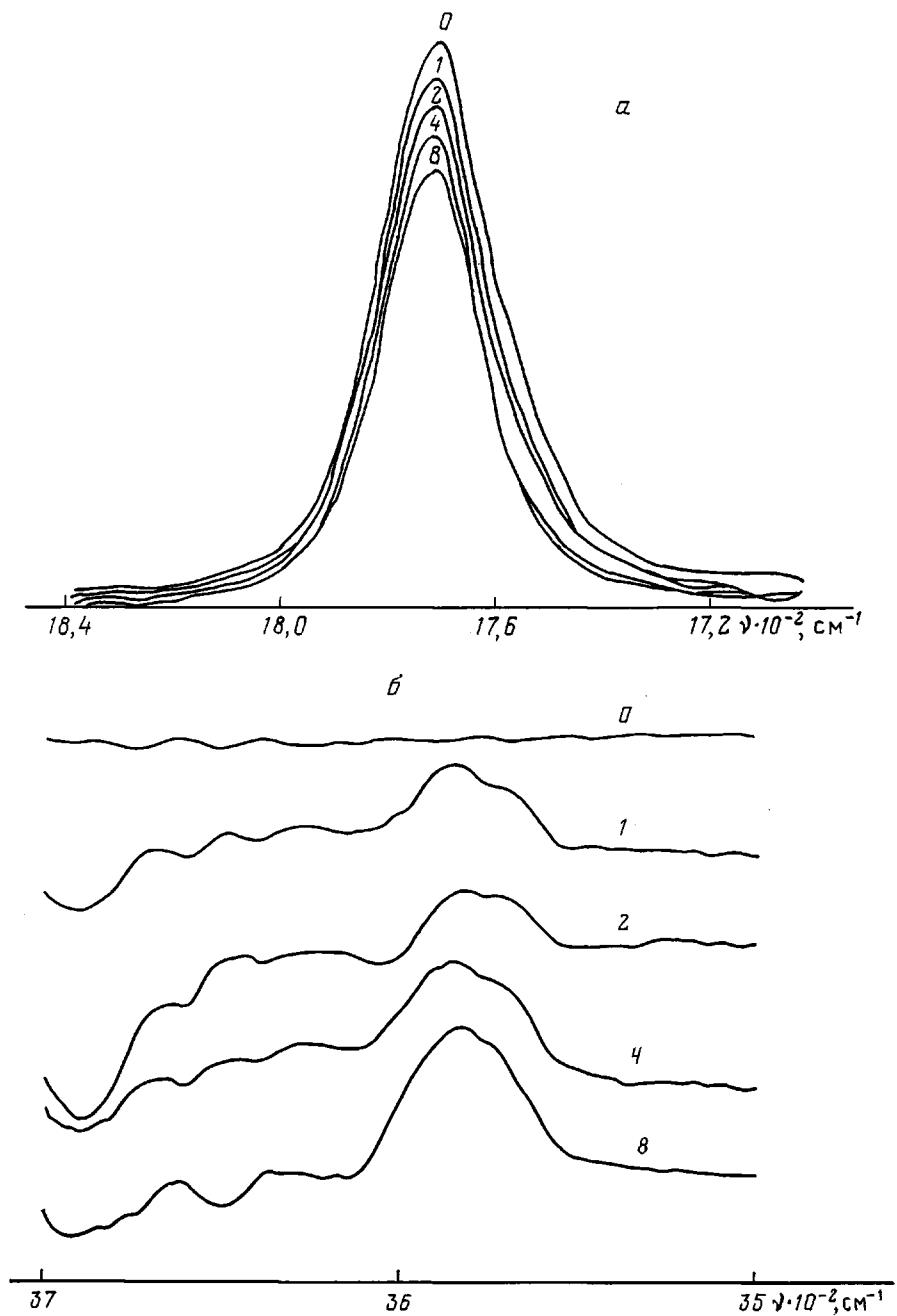


Рис. 2. Изменение интенсивности полосы поглощения карбонатных связей (а) и ОН-групп фенольного типа (б) в процессе термоокислительной деструкции ПК – ПДМС при 250° на воздухе. Цифрами указано время прогревания образца (ч)

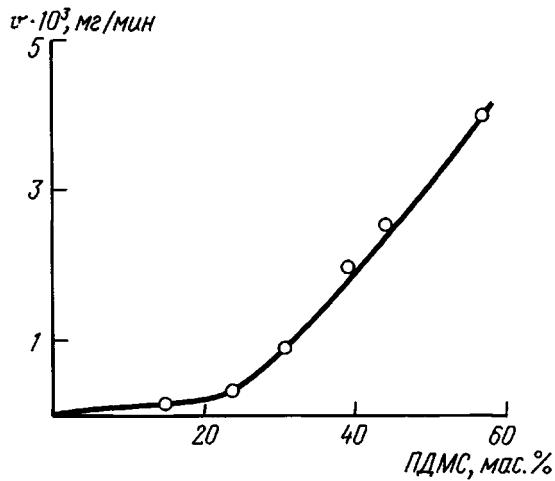


Рис. 3. Зависимость скорости выделения диоксида углерода в процессе нагревания ПК-ПДМС на воздухе при 250° от содержания ПДМС. Время термоокисления 2 ч

описан с учетом применения аппарата, разработанного ранее при исследовании термоокисления гетерофазных смесей полимеров [6, 7].

В нашем случае для скоростей выделения воды и диоксида углерода можно записать следующую систему кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d[H_2O]}{dt} = k_4\sigma[RH][ROOH] - k_d[COO][H_2O] \\ \frac{d[CO_2]}{dt} = k_d[COO][H_2O], \end{cases} \quad (3)$$

где $[COO]$ — концентрация карбонатных связей, которую можно считать постоянной при небольших степенях деструкции сополимера.

Используя полученное ранее для смесей полимеров выражение $[ROOH]=f(t)$ [7], а также вводя $[H_2O]=Y$, $[COO]=P$, $[CO_2]=Z$, можно записать

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} + PY = w_n[\operatorname{ch} \sqrt{S}t - 1] \\ \frac{dz}{dt} = PY \end{cases} \quad (4)$$

Здесь w_n — скорость инициирования реакции окисления; $S=\sigma k_i[RH]k_p$; k_p — константа скорости роста цепи окисления.

Выражение (4) представляет собой линейную неоднородную систему дифференциальных уравнений с корнями характеристического уравнения соответственно $\lambda_1=0$, $\lambda_2=-P$.

Решение системы уравнений (4) для концентрации $[CO_2]=[Z]$ дает следующее выражение:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \left\{ \frac{k_d[COO] \operatorname{sh} \sqrt{S}t}{\sqrt{S} + k_d[COO]} [1 - \exp(-k_d[COO]t)] \right\} w_n \quad (4a)$$

При этом скорость инициирования (реакция (1)), вероятно, пропорциональна концентрации в блок-сополимере «слабых» межблочных связей $\equiv SiAlkOC(O)OAr\sim$.

С учетом этого уравнение (4а) можно представить в обобщенном виде

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k[\text{X}] \left\{ \frac{k_d [\text{COO}] \sinh \sqrt{S} t}{\sqrt{S} + k_d [\text{COO}]} [1 - \exp(-k_d [\text{COO}] t)] \right\}, \quad (4б)$$

где k — константа, $[\text{X}]$ — концентрация межблочных связей.

Уравнение (4б) описывает особенности процесса выделения диоксида углерода при термоокислительной деструкции ПК — ПДМС, связанной с увеличением доли силоксанового блока в блок-сополимере при уменьшении длины карбонатного блока в макромолекуле. Действительно, уменьшение значения t при $n=\text{const}$ приводит к повышению концентрации «слабых» межблочных связей, а значит, к увеличению скорости инициирования термоокислительной деструкции w_n . Вместе с тем при уменьшении длины ПК-блоков понижается и их концентрация в блок-сополимере, что должно было бы приводить к падению скорости выделения CO_2 . Однако в случае ТОД, вероятно, особую роль играет микрогетерогенность блок-сополимера ПК — ПДМС, когда силоксановая и карбонатная фазы представляют собой своеобразный тип микрореакторов [8]. При этом, естественно, как и в любой сплошной фазе, для ПК-блока $[\text{COO}]$ и $[\text{RH}]$ должны быть постоянными и не зависеть от ее объемной концентрации в блок-сополимере. И такое положение должно сохраняться до тех пор, пока имеет место микрогетерогенное расслоение в системе. Таким образом, для систем с фазовым расслоением в уравнении (4б) $[\text{COO}] = \text{const}$ и $[\text{RH}] = \text{const}$ для блок-сополимера данного химического строения. Действительно, в интервале длин карбонатных блоков $t=4-46$ (при $n=20$) и концентраций межблочных связей $[\text{X}] = 0,12-0,3$ моль/л скорость выделения CO_2 прямо пропорциональна $[\text{X}]$ (рис. 4, а). Нелинейная зависимость $v=f[\text{X}]$ при малых концентрациях межблочных связей $= \text{SiAlkOC(O)OAr}-$, вероятно, связана с диффузионными затруднениями при доступе кислорода для случая прохождения реакции термоокисления в образцах с развитой поликарбонатной фазой, когда она является сплошной.

Исследование поликарбонатосилоксана, не проявляющего микрогетерогенности ($t=0$, $n=1-20$), позволило подтвердить предположение о влиянии надмолекулярной структуры ПК — ПДМС на его ТОД. Скорость образования CO_2 при термоокислении сополимера только с дифенилолпропановыми (ДФП) фрагментами представлена на рис. 4, б как зависимость от концентрации карбонатных связей. Увеличение доли ДФП пропорционально как концентрации «слабых» связей, так и общей концентрации этого фрагмента, которая не отличается от объемной вследствие отсутствия микрофазового разделения в системе. Как хорошо видно из рис. 4, б, скорость выделения диоксида углерода возрастает с увеличением концентрации карбонатных связей, а ее абсолютное значение значительно меньше, чем в случае ПК — ПДМС с выраженным микрофазовым разделением, что качественно совпадает с результатом, который можно прогнозировать из анализа уравнения (4б).

Учитывая, что в реакции (2) происходит разрыв основной цепи сополимера, в соответствии с уравнением (4б) можно предположить, что увеличение концентрации межблочных связей приведет к росту скорости деструкции блок-сополимера, рассчитанной по изменению молекулярной массы ПК — ПДМС в процессе термоокисления.

Из формулы (4б) можно получить выражение для изменения \bar{M}_n блок-сополимера в реакции (2) на начальной стадии ТОД

$$\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_{t_0}} = \bar{R}([\text{X}], [\text{RH}], t) \quad (5)$$

$$\bar{R} = L[\text{X}]$$

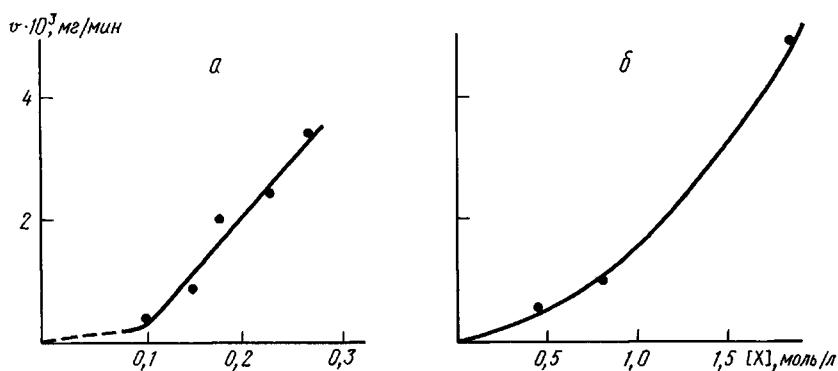


Рис. 4. Зависимость скорости выделения диоксида углерода при термоокислительной деструкции ПК – ПДМС с $m \neq 0$ (а) и поликарбонатсилоксана с $m = 0$ (б) от концентрации межблочных карбонатных связей (250° , 2 ч)

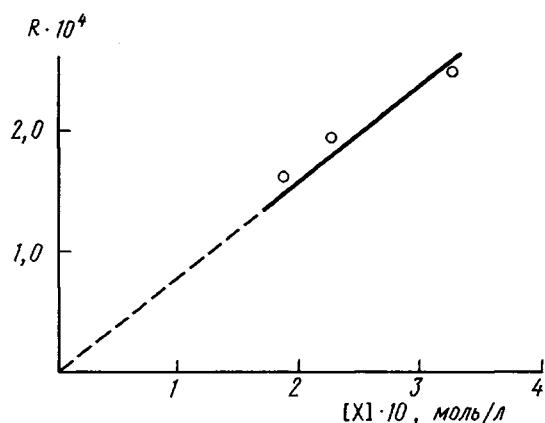


Рис. 5. Зависимость функции $\bar{R} = \left(\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} \right)$ от $[X]$ при термоокислительной деструкции ПК – ПДМС (250° , 2 ч)

На рис. 5 представлена зависимость \bar{R} от $[X]$, полученная при измении \bar{M}_n и \bar{M}_{n_0} для трех ПК – ПДМС при одном времени термоокисления. Близкая к линейной зависимость еще раз подтверждает корректность предложенного подхода к описанию термоокислительной деструкции ПК – ПДМС, учитывающего особенности надмолекулярной структуры исследованных блок-сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
2. Левантовская И. И., Блюменфельд А. Б., Гурьянова В. В., Наринян Ц. А., Аршава Б. М., Дралюк Г. В. // Пласт. массы. 1989. № 10. С. 23.
3. Райгородский И. М., Коалев Г. Н., Кобзева Г. Н., Макарова Л. В., Эльцефон Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.
4. Левантовская И. И., Дралюк Г. В., Пшеницына В. П., Смирнова О. В., Ефимович Т. Н., Коарская Б. М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1663.
5. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 37.
6. Gorelik B. A., Sokolova L. A., Grigoriev A. G., Koshelev S. D., Semenenko E. I., Matiushin G. A. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 29. P. 249.

7. Горелик Б. А., Соколова Л. А., Григорьев А. Г., Селененко Д. И., Костюченко Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990, Т. 32, № 5, С. 342.
8. Эмануэль П. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекуларного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988, С. 18.

Всероссийский научно-исследовательский
институт медицинских полимеров,
Москва

Поступала в редакцию
05.04.91

B. A. Gorelik, I. M. Raigorskii, E. Sh. Gol'dberg,
G. I. Listvoib, V. V. Kir'ev, A. G. Grigor'ev,
O. V. Dubinskaya

**FEATURES OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION
OF POLYCARBONATE -- POLYSILOXANE BLOCK
COPOLYMERS**

Summary

Thermooxidative degradation of polycarbonate -- polysiloxane block copolymers at 250° has been studied and mathematically described. Kinetic regularities of this process point out proceeding of the initiation reaction on interblock bonds. Copolymers of the homogeneous structure having the lower concentration of carbonate bonds comparing with that in the heterophase are shown to be subjected to thermooxidative degradation with the lower rate.