

O deštrukcii polykarbonátu*

B. M. KOVARSKAJA

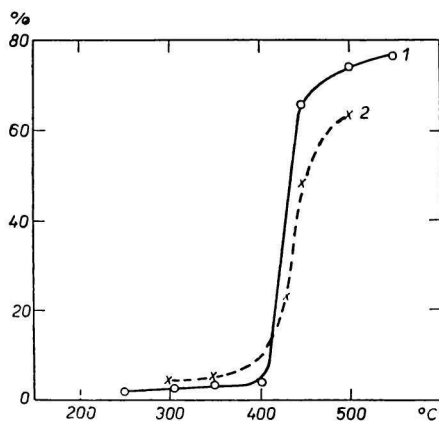
Výskumný ústav plastických látok, Moskva

Hodnotia sa zmeny štruktúry polykarbonátov pri pyrolýze. Pri spracovaní liatím deštrukcia prebieha rýchlejšie než pri termooxydačnej deštrukcii. Sú dané podmienky (teplota, čas) optimálneho režimu spracovania, pri ktorom je stupeň deštrukcie minimálny.

Spomedzi mnohých druhov plastických látok vyniká vysokými ukazovateľmi čo do mechanickej pevnosti, tepelnej stability, odolnosti voči vlhku a iných vlastností polykarbonát — produkt fosgénovania alebo presterifikácie difenylolpropánu. Okrem toho sa polykarbonát podobne ako iné termoplastické materiály spracúva na výrobky všetkými dnes známymi metódami. Vysoká tepelná odolnosť polykarbonátu však vyžaduje pre spracovanie vysokú teplotu (270 °C), pri ktorej sa už značnou rýchlosťou rozvíjajú procesy termickej a oxydačnej deštrukcie. Zmena vlastností polykarbonátu pri vysokých teplotách za prítomnosti kyslíka sa doteraz skúmala pomerne málo [1], hoci tento problém je bezспорu teoreticky zaujímavý a je dôležitý aj prakticky, keďže pri spracovaní i používaní výrobkov dochádza k deštrukcii, ktorá vedie k značnému zhoršeniu vlastností polyméru.

Polykarbonát sa vyznačuje značnou odolnosťou voči pyrolýze a znáša bez pozorovateľného rozkladu aj trvalé pôsobenie vysokých teplôt (400 °C). Podobne sa chovajú aj heterorefazcové polyestery — polyaryláty kyseliny tereftalovej a kyseliny izoftalovej [2]. Pri zahriatí polykarbonátu na vyššie teploty sa značne urýchľuje proces jeho termického rozkladu (obr. 1).

V plynných produktoch pyrolýzy polykarbonátu sa chromatograficky zistili H_2 , CO, CO_2 , metán, etán, etén a stopy propénu. Analýza infračer-



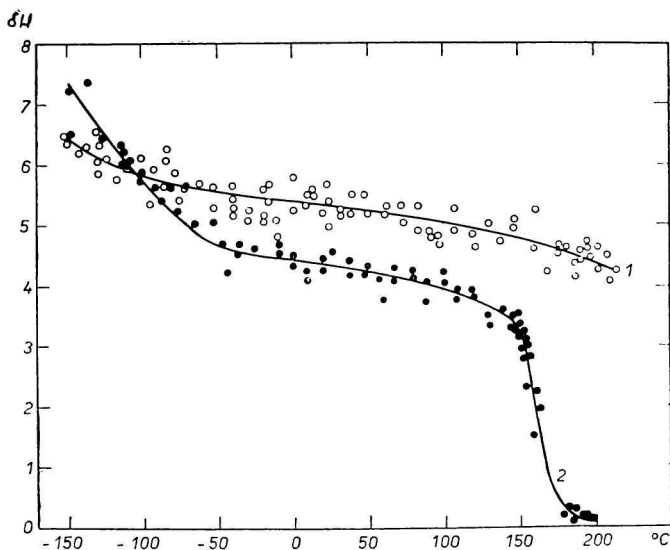
Obr. 1. Závislosť stupňa rozkladu (%) polykarbonátu (1) a polyarylátov na báze kyseliny tereftalovej a kyseliny izoftalovej (2) od teploty (°C) pri zahrievaní po dobu 1 hod.

* Prednesené na Konferencii o chemických premenách polymérov v Smoleniciach 12. — 15. septembra 1962.

ných spektier tuhého zvyšku po deštrukcii pri 500 °C ukázala, že absorpčné pásy skupiny CH_3 , prítomné v spektrách východiskového polykarbonátu, nenačádzajú sa v spektre tuhého zvyšku po deštrukcii. Značne sa znižuje intenzita absorpčných pásov skupín $-\text{C}=\text{O}$ a $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ a narastajú absorpčné pásy zodpovedajúce benzénovému kruhu.

Ďalšie údaje o zmene štruktúry a molekulového pohybu pri deštrukcii polykarbonátu poskytla metóda jadrovej magnetickej rezonancie (NMR). Šírka čiary NMR závisí od stupňa pohyblivosti molekulovej skupiny, obsahujúcej jadrá, ktorých rezonancia sa skúma. Pri zvyšovaní pohyblivosti skupiny sa lokálne magnetické polia v látke vyrovnávajú a čiara NMR sa zužuje.

Východiskový polykarbonát charakterizujú dve oblasti zúženia čiary, a to -150 až -50 °C a 150 – 170 °C. Zúženie čiary NMR v oblasti nízkych teplôt súvisí s pohybom skupín CH_3 v polymére. Analogické zúženie čiary v tejto oblasti teplôt sa pozorovalo aj pri celom rade iných polymérov, obsahujúcich skupiny CH_3 , ako kyseliny polymetakrylovej, α -metylstyrene [3], prírodnom kaučuku [4] a i. Prudký pokles šírky čiary pri 150 – 170 °C pri polykarbonáte podmieňuje začiatok pohybu segmentov polymérnych reťazcov pri prechode zo sklovitého do elastického stavu. Zvyšok po deštrukcii nevykazuje podstatné zúženie čiary ani pri 210 °C (obr. 2). Zúženie čiary pri zvyšku po deštrukcii v oblasti od -150 °C až -50 °C je značne slabšie než pri



Obr. 2. Závislosť šírky čiary NMR δH (Hz) od teploty (°C) pri polykarbonáte, podrobenom deštrukcii pri 500 °C (1), a pri pôvodnom polykarbonáte (2).

pôvodnom polymére. Zmena spektra NMR pri deštrukcii poukazuje na prudký pokles počtu skupín CH_3 a značné spevnenie štruktúry.

Na základe získaných experimentálnych údajov možno usúdiť, že termická deštrukcia polykarbonátu je sprevádzaná odtrhnutím metylových skupín z difenylolpropánu za vzniku metánu, roztrhnutím éterických väzieb za vzniku kyslíčnikov uhlíka a značného spevnenia štruktúry, pričom sa zvyšok po deštrukcii obohacuje fenylovými jadrami.

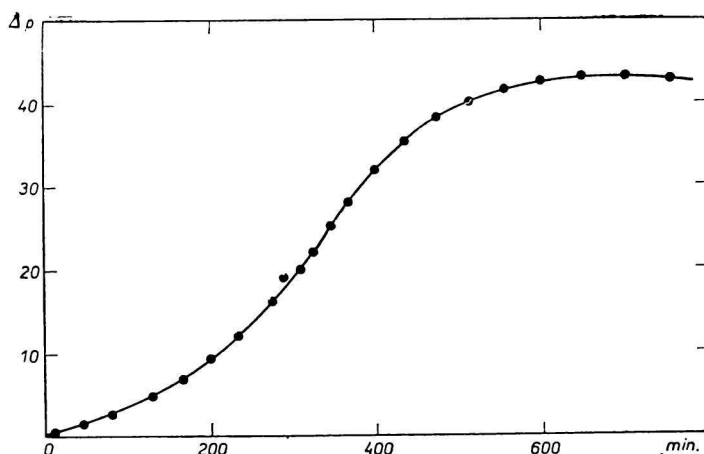
Oxydácia polykarbonátu prebieha pozorovateľnou rýchlosťou nad 250°C a vyjadruje ju krivka tvaru S (obr. 3), ktorú necharakterizuje pokles tlaku (porovnaný pri oxydácii celého radu polymérov), ale narastanie tlaku v systéme, spôsobené značným vývojom plynov [5]. V počiatočnom štádiu oxydácie sa pozoruje indukčná perióda; počiatočná rýchlosť oxydácie W_0 je úmerná tlaku a rastie s teplotou exponenciálne:

$$W_0 = a \cdot e^{-E/RT}$$

kde E je efektívna aktivačná energia oxydácie. Pre túto sa zistilo $E = 36,5$ kcal/mól.

Pre objasnenie mechanizmu termooxydačného rozkladu polykarbonátu sa vykonala analýza deštruovaného polyméru na obsah hydroperoxidov, ktoré zrejme podmieňujú degenerované vetvenie pri autokatalytickom urýchlení procesu. Analýza však nepotvrdila prítomnosť hydroperoxidov v zoxydovanom polykarbonáte. Možno predpokladať, že hydroperoxydy vznikajúce pri oxydácii polyméru sa nenahromadia v dostatočnom množstve v dôsledku vysokej rýchlosti ich rozkladu.

Chromatografická analýza plyných produktov oxydácie dokázala prítom-

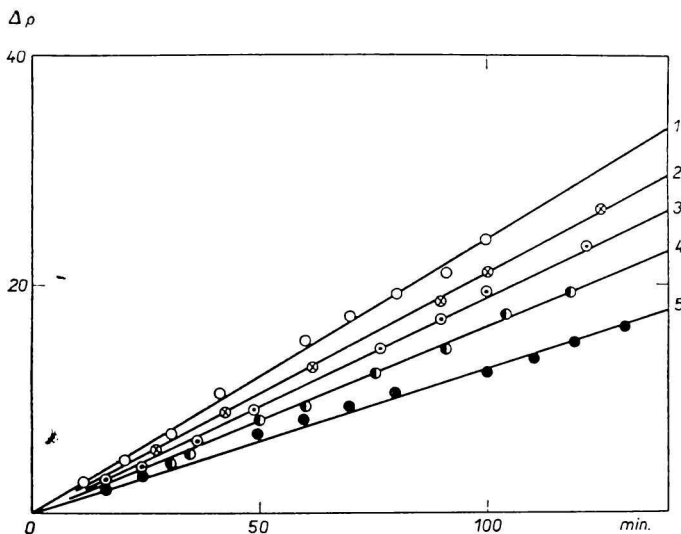


Obr. 3. Kinetika oxydácie polykarbonátu (teplota 300°C , tlak kyslíka p 200 torr).
Os úsečiek: t min., os poradnic: p torr.

nosť značných množstiev kysličníkov uhlíka — CO_2 a CO , ako aj stôp H_2 . V produktoch deštrukcie sa zistila aj voda a formaldehyd.

Ako vyplýva zo získaných experimentálnych údajov, proces oxydácie je autokatalytickou reťazovou reakciou s degenerovaným vetvením. Tento proces sa pozorovateľne urýchľuje v prítomnosti prímiesí, ktoré sa nachádzajú v polymére ako nečistoty. Mnohonásobné prezrážanie polyméru z chloroformu metanolom, ako aj premytie kyselinou octovou značne zvyšuje stabilitu polyméru voči oxydácii (obr. 4). Termostabilita polyméru sa prudko znižuje v dôsledku oxydácie, čo zrejme súvisí so zmenou štruktúry polymérnych reťazcov, v ktorých ako sa zdá, hromadia sa aldehydické a hydroxylové skupiny a uľahčuje sa roztrhnutie éterických väzieb v dôsledku vzniku ďalších kyslíkatých skupín v makromolekule. Toto potvrdzujú údaje na obr. 5. Ak sa v rozličných štádiách oxydácie polykarbonátu odčerpá kyslík bez zníženia teploty, termický rozklad prebieha ďalej lineárne, pričom jeho rýchlosť je úmerná času trvania predbežnej oxydácie (obr. 5).

Pri stanovení režimu spracovania polykarbonátu je nevyhnutné počítať s procesmi termickej a oxydačnej deštrukcie a s ich vplyvom na molekulovú váhu a na veličiny charakterizujúce pevnosť polyméru [6]. Na obr. 6a je daná závislosť molekulovej váhy polykarbonátu od teploty valca liaceho stroja, ako aj od teploty oxydácie v laboratórnom zariadení. Analogický obraz sa pozoruje pri spracovaní a oxydácii polykarbonátu pri 250°C a pri rôznych



Obr. 4. Kinetika oxydácie prečisteného polykarbonátu.

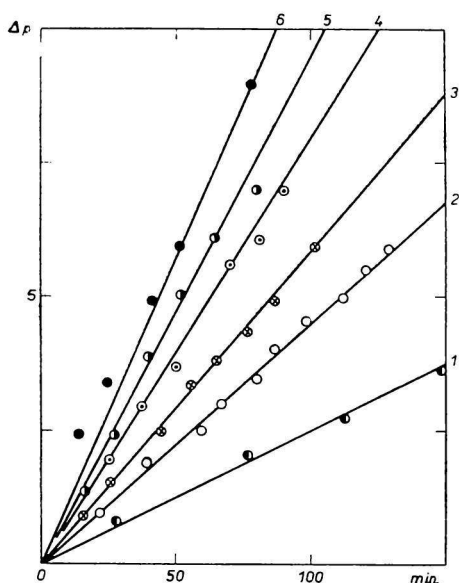
1. východiskový polymér; 2, 3, 4. raz, dva razy a tri razy prezrážaný polymér; 5. tri razy prezrážaný polymér, premytý kyselinou octovou.

Os úsečiek: t min., os poradnic: p torr.

Obr. Kinetika termického rozkladu vzoriek polykarbonátu, podrobených rôznej dlhšej oxydácii.

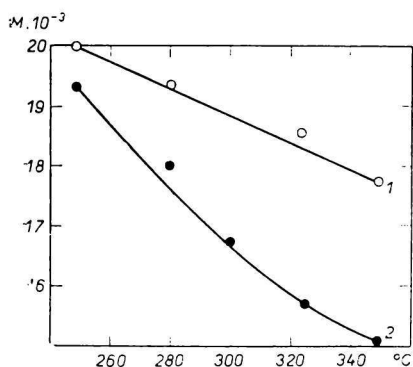
1. bez predbežnej oxydácie; 2. 50 minút; 3. 90 minút; 4. 120 minút; 5. 150 minút; 6. 190 minút.

Os úsečiek: t min.,
os poradnic: p torr.

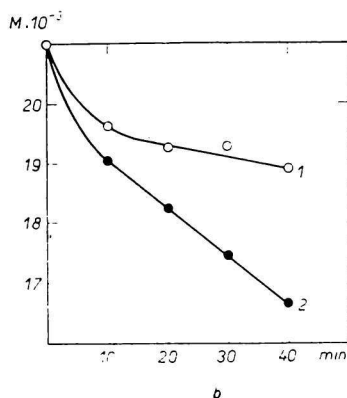


časoch pôsobenia zvýšenej teploty (obr. 6b). Pri liatí má okrem termo-oxidačnej deštrukcie zrejme značnú úlohu aj mechanická deštrukcia. Obidva faktory spôsobujú prudký pokles molekulovej váhy polyméru.

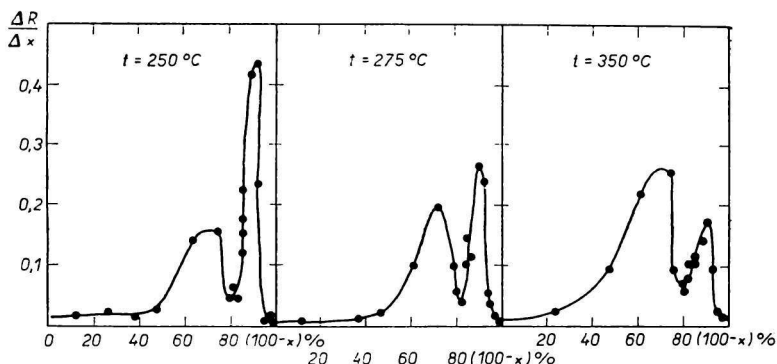
Pri zvyšovaní teploty spracovania sa intenzívnejšie rozvíjajú procesy mechanickej a oxidačnej deštrukcie, vedúce k roztrhnutiu polymérnych reťazcov. V polymére narastá obsah nízkomolekulových frakcií, čo výrazne znázorňujú diferenciálne distribučné krivky molekulových váh pre vzorky polyméru, pripraveného pri rozličných režimoch spracovania liatím (obr. 7). (Diferenciálne krivky sa získali turbidimetrickou titráciou roztokov polyméru v metylénchloride.)



Obr. 6a. Zmena molekulovej váhy polykarbonátu v závislosti od teploty pri spracovaní liatím (2) a pri oxydácii v laboratórnych podmienkach (1).



Obr. 6b. Zmena molekulovej váhy polykarbonátu v závislosti od dĺžky trvania spracovania liatím (2) a od oxydácie v laboratórnych podmienkach (1); $t = 250$ °C.



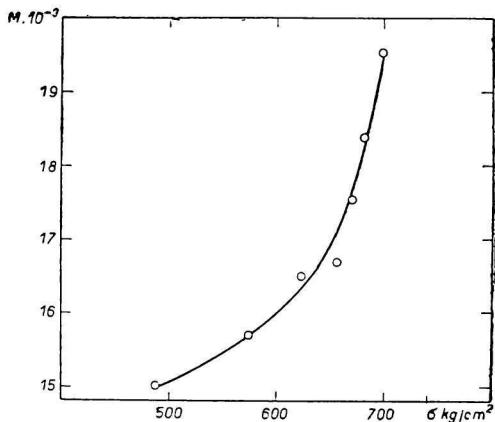
Obr. 7. Diferenciálne krivky distribúcie molekulových váh vzoriek polykarbonátu. pripravených liatím pri teplotách 250, 275 a 350 °C.

Vzorky polyméru získané liatím pri teplote 350 °C obsahujú podstatne viacej nízkomolekulových frakcií než polyméru liateho pri teplote 250 °C. S tým súvisí aj postupné znižovanie pevnosti v ťahu so zvyšovaním teploty liatia. Pri maximálnej teplote (350 °C) liatia pevnosť v ťahu sa znižuje v priemere o 25 % v porovnaní s pevnosťou polyméru spracovaného pri 250 °C.

Súčasne v intervale teplôt 250—300 °C sa pozoruje výrazný pokles hodnoty relatívneho predĺženia, ktoré pri teplote 300 °C sa znižuje v priemere o 40 % v porovnaní s relatívnym predĺžením vzorky pripravenej spracovaním pri 250 °C.

Ak sa predĺži čas udržiavania polykarbonátu v zásobnom valci (pri teplote 250 °C), pozorujeme takisto pokles pevnosti v ťahu a relatívneho predĺženia. Tento pokles je však menej prudký než pri zvyšovaní teploty spracovania.

Porovnanie získaných údajov o zmene mechanických vlastností a molekulo-



vkej váhy polykarbonátu, podrobeného rozličným režimom spracovania (obr. 8), ukazuje, že pokles pevnosti súvisí so znížením molekulej váhy polyméru [7].

Obr. 8. Závislosť pevnosti v ťahu od molekulej váhy polykarbonátu. Os úsečiek: σ kp/cm², os poradnic: $M \cdot 10^{-3}$.

Pri spracovaní treba teda prísne dodržiavať predpísaný režim, pretože zvýšenie teploty a dlhší čas liatia prudko zhoršujú mechanické vlastnosti polykarbonátu.

Preložil V. Kellö

О ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАРБОНАТА

Б. М. Коварская

Научно-исследовательский институт пластмасс, Москва

Пиролиз поликарбоната при высоких температурах сопровождается разрывом эфирных связей, отрывом метильных групп от дифенилолпропанового остатка и возрастанием жесткости структуры за счет обогащения остатка после деструкции фенильными ядрами.

Термоокислительная деструкция поликарбоната является самоускоряющейся цепной реакцией с вырожденными разветвлениями. Эффективная энергия активации процесса $E = 36,5$ ккал/моль.

При литьевой переработке поликарбонат деструктируется быстрее, чем при проведении термоокислительной деструкции при той же температуре в лабораторной установке. Это ускорение находится в связи с механической деструкцией.

Для уменьшения глубины деструкции поликарбоната в процессе литьевой переработки следует подбирать минимальные температуру и время, при которых полимер переходит в вязкотекучее состояние.

ÜBER DIE DESTRUKTION DES POLYCARBONATS

В. М. Коварская

Forschungsinstitut für plastische Stoffe, Moskau

Die Pyrolyse des Polycarbonats ist bei hohen Temperaturen durch folgende Begleiterscheinungen gekennzeichnet: Zerstörung der ätherischen Bindungen, Abspaltung der Methylgruppen vom Diphenyloolpropan-Rest und Verfestigung der Struktur infolge der Anreicherung der Phenylkerne im Rückstand nach der Destraktion.

Die thermooxidative Destraktion des Polycarbonats ist eine autokatalytische Kettenreaktion mit degenerierter Verzweigung. Die effektive Aktivierungsenergie des Prozesses beträgt 36,5 kcal/mol.

Bei der Verarbeitung durch Giessen verläuft die Destraktion des Polycarbonats rascher als bei der thermooxidativen Destraktion bei derselben Temperatur und unter Laboratoriumsbedingungen. Diese Beschleunigung steht wahrscheinlich mit der mechanischen Destraktion im Zusammenhang.

Zwecks Erreichung eines möglichst geringen Destraktionsgrades ist es nötig, eine minimale Temperatur und Zeit für den Übergang des Polymeren in den viskosen — flüssigen Zustand zu wählen.

Preložil M. Liška.

LITERATÚRA

1. Christopher W. S., *S. P. E. Journ.* **146**, No. 6, 31 (1958).
2. Kovarskaja B. M., Strižkova A. S., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **4**, 433 (1962).
3. Odajima A., Woodward A. E., Sauer J. A., *J. Polymer Sci.* **55**, 181 (1961).
4. Gutowsky H. S., Meyer L. H., *J. Chem. Phys.* **21**, 2122 (1953).
5. Kovarskaja B. M., Akutin M. S., Sidnev A. I., Jazvikova M. P., Nejman M. B., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **5**, 649 (1963).
6. Akutin M. S., Kotrelev V. N., Kovarskaja B. M., *Plast. massy*, No 6 (1963).
7. Žurkov S. N., Abasov S. A., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **3**, 450 (1961).

Do redakcie došlo 14. 6. 1963