

О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян

Процесс полимеризации представляет собой обратимую реакцию. Не вдаваясь в подробности термодинамического рассмотрения равновесия в этой системе, можно утверждать, что существует некая предельная температура [1], зависящая, кроме концентрации мономера, от теплового эффекта полимеризации и изменения энтропии системы, при которой скорость полимеризации строго равна скорости деструкции. К представлению о предельной температуре можно прийти также при рассмотрении кинетики цепной полимеризации.

Очевидно, что при температуре выше предельной в основном будет протекать процесс деструкции (процесс полимеризации протекает с выделением тепла). Однако из-за чисто кинетических затруднений (температура плавления выше предельной, трудность зарождения и т. д.) процесс деструкции, как правило, начинает быть заметным только при температурах значительно выше предельной. При этих относительно высоких температурах, наряду с элементарным процессом деструкции, протекает ряд конкурирующих процессов, которые приводят к образованию сложной гаммы продуктов. Поэтому чем меньше тепловой эффект полимеризации, тем больше вероятность образования исходного мономера*. Протекание всех этих элементарных процессов требует наличия активного центра, зарождение которого, как известно, связано со значительными трудностями (разрыв химических связей, образование ионов и т. д.). Поэтому при изучении кинетики термической деструкции высокополимеров одним из главных вопросов является выяснение механизма зарождения активных центров.

В зависимости от химической природы и строения полимерной цепи активные центры могут образовываться либо на концевых группах, либо в любой точке цепи (зарождение по «закону концевых групп» и зарождение по «закону случая»). Выявление места образования активного центра имеет не только большое теоретическое значение (скорость процесса в значительной степени зависит от механизма зарождения), но и существенное прикладное, так как стабилизация полимера в первую очередь связана с уменьшением скорости процесса зарождения.

Несмотря на большое число работ [2—10], посвященных теории термической деструкции полимеров, в настоящее время нет строго обоснованного метода выяснения механизма зарождения активных центров. В работах Еллинека [3], Грасси [2] и частично Симха [5—8] имеются

* В некоторых случаях процесс термической деполимеризации сопровождается побочными реакциями, не связанными с цепным процессом распада. Например, в случае поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и т. д. в основном протекают побочные реакции, не приводящие к разрушению полимерной цепи. В данной работе подобные процессы не рассматриваются.

указания на то, что исследование зависимости изменения молекулярного веса или, что то же самое, среднего коэффициента полимеризации от глубины реакции может, в частных случаях, привести к выяснению механизма зарождения. В некоторых случаях предлагается наряду с этим использовать и данные о зависимости начальных скоростей реакции от молекулярного веса (Еллинек и Грасси). Однако, как справедливо отмечают сами авторы, эти методы не однозначны и имеют ограниченное применение.

В настоящей работе мы задались целью разработать строгий кинетический метод, дающий возможность определить, протекает ли зарождение активных центров по «закону случая» или по «закону концевых групп».

Уравнение скорости образования мономера формально можно написать в следующем виде:

$$dM/dt = Kg, \quad (1)$$

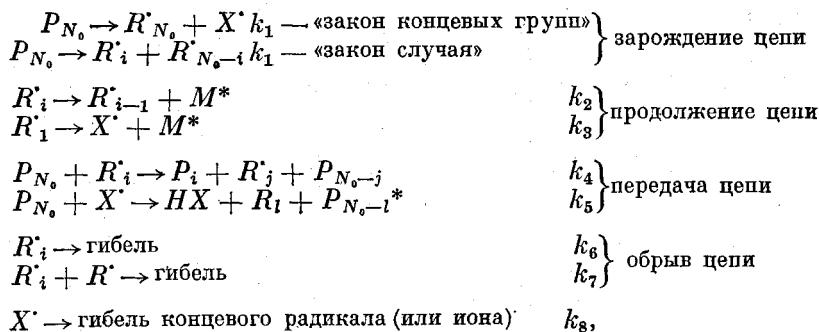
где K — эффективная константа скорости реакции, g — количество исходного полимера, M — количество образовавшегося мономера.

Определяемая уравнением (1) эффективная константа помимо температуры, природы полимера и т. д. может быть функцией среднего коэффициента полимеризации (N_0), т. е. в общем случае

$$K \sim N_0^n. \quad (2)$$

Сущность предлагаемого нами метода заключается в том, что по знаку и величине показателя n можно однозначно выяснить механизм зарождения активных центров.

С этой целью рассмотрим полный наиболее вероятный механизм процесса цепной деструкции [5]:



где $P_{N_0} = g/N_0 M_0 V$ — концентрация исходных полимерных молекул, моли/мл; R'_i — концентрация полимерных радикалов (или ионов) с коэффициентом полимеризации i , моли/мл; X^* — концентрация концевых радикалов (или ионов), моли/мл**; M^* — концентрация мономера, моли/мл; g — вес образца; N — средний коэффициент полимеризации; M_0 — молекулярный вес мономера; V — объем системы.

Рассматриваем начальную стадию процесса и поэтому предполагаем, что продукты реакции P_i при $i \neq N_0$ (продукты гибели активных центров) в процессе не участвуют.

* Радикал (или ион) X^* может отщеплять любой атом в полимерной цепи, к которому он имеет сродство.

** В общем случае полимерная молекула содержит две различные концевые группы X и Y ($X-M-M-M \sim M-M-M-Y$), отличающиеся по энергии связи $X-R'$; $Y-R'$. Для простоты математических выкладок мы не учитываем этого различия, так как такое приближение не изменяет зависимости эффективной константы скорости разложения K от N_0 .

Таблица 1

Значение эффективной константы деструкции полимеров, вычисленной по формуле $dM/dt = Kg$

Отличия от общего механизма	Величина K	Предельное значение K при $k_2 = k_3$ и достаточно больших N_0	Вид функции $K = f(N_0)$
Инициирование «по закону концевых групп»			
Гибель радикалов, способных отщеплять мономер, и передача цепи отсутствуют: ($k_4 = 0$; $k_5 = 0$; $k_6 = 0$; $k_7 = 0$). Радикал концевой группы гибнет линейно	$\frac{2k_1 k_2}{N_0} \left(\frac{N_0 - 1}{k_2} + \frac{1}{k_3} \right)$	$2k_1$	Не зависит или слегка падает с ростом N_0
Передача цепи отсутствует ($k_4 = 0$; $k_5 = 0$). Радикалы гибнут линейно ($k_7 = 0$)	$\frac{2k_1 k_2}{N_0 k_6}$		$\frac{a}{N_0}$
Гибели радикалов, способных отщеплять мономер, нет ($k_6 = 0$; $k_7 = 0$): X^\cdot — вступает в реакцию передачи цепи по всем связям. R^\cdot в реакции передачи не участвует ($k_4 = 0$)	$\frac{2k_1 k_2}{N_0} \left(1 + \frac{k_5 g}{k_8 M_0 V} \right) \left(\frac{N_0 - 1}{k_2} + \frac{1}{k_3} \right)$	$2k_1 \left(1 + \frac{k_5 g}{k_8 M_0 V} \right)$	Не зависит или слегка падает с ростом N_0
Гибели радикалов, способных отщеплять мономер, нет ($k_6 = 0$; $k_7 = 0$). R^\cdot вступает в реакцию передачи цепи по всем связям. X^\cdot в реакции передачи не участвует ($k_5 = 0$)	$\frac{2k_1 k_2 (k_4(g/M_0V) + k_3)}{k_3(k_4(g/M_0V) + k_2)}$	$2k_1$	Не зависит
Линейная гибель радикалов ($k_7 = 0$). X^\cdot вступает в реакцию передачи цепи по всем связям. R^\cdot в передаче цепи не участвует ($k_4 = 0$)	$\frac{2k_1 k_2}{N_0 k_6} \left[2 - \frac{k_8/k_3}{\frac{k_5 g}{k_8 M_0 V} + \frac{k_8}{k_3} - \frac{k_5 g}{(k_8 + k_6)M_0 V} - \frac{k_8 k_5 g}{M_0 V k_6 (k_3 + k_8)}} \right]$	$\frac{2k_1 k_2}{N_0 k_6}$	$\frac{a}{N_0}$

Таблица 1 (продолжение)

Отличия от общего механизма	Величина K	Предельное значение K при $k_3 = k_4$ и достаточно больших N_0	Вид функции $K = f(N_0)$
Линейная гибель радикалов ($k_7 = 0$). R^\cdot вступает в реакцию передачи цепи во всем своем X^\cdot в передаче цепи не участвует ($k_6 = 0$)	$\frac{2k_1 k_2}{(k_3 + k_4(g/M_0V) + k_6)M_0V} \left(1 + \frac{k_2}{k_3 + k_4(g/M_0V) + k_6} \right) + k_6 N_0 + k_4 \frac{g}{M_0V}$ $k_2 \sqrt{\frac{2k_1 M_0 V}{k_7 N_0 g}}$	—	$\frac{a}{b + N_0}$
Квадратичная гибель радикалов, способных отщеплять мономер ($k_6 = 0$). Передача цепи нет ($k_4 = 0$; $k_5 = 0$). X^\cdot гибнет линейно		—	$\sqrt{\frac{a}{N_0}}$
Инициирование по «закону случая» *			
Гибель радикалов, способных отщеплять мономер, и передача цепи отсутствуют ($k_4 = 0$; $k_5 = 0$; $k_6 = 0$; $k_7 = 0$). X^\cdot гибнет линейно	$\frac{k_1 k_2}{k_6} \left(\frac{N_0 - 1}{2k_2} + \frac{1}{k_3} \right)$	$k_1 \frac{N_0}{2}$	aN_0
Линейная гибель радикалов ($k_7 = 0$). Передача цепи отсутствует ($k_4 = 0$; $k_5 = 0$)	$\frac{k_1 k_2}{k_6} \left[1 - \frac{k_3}{N_0(k_3 + k_6)} \left(1 + \frac{k_2}{k_6} \right) \right]$	$\frac{k_1 k_2}{k_6}$	Не зависит или слабо растет с ростом N_0
Гибель радикалов, способных отщеплять мономер, нет ($k_6 = 0$; $k_7 = 0$). R^\cdot вступает в реакцию передачи цепи. R^\cdot в передаче цепи не участвует ($k_4 = 0$). X^\cdot гибнет линейно	$k_1 k_2 \left(\frac{N_0 - 1}{2k_3} + \frac{1}{k_3} \right) \left(1 + \frac{k_5 g}{k_6 M_0 V} \right)$	$k_1 \frac{N_0}{2} \left(1 + \frac{k_5 g}{k_6 M_0 V} \right)$	$aN_0 + b$
Гибель радикалов, способных отщеплять мономер, отсутствует ($k_6 = 0$; $k_7 = 0$). R^\cdot вступает в реакцию передачи цепи. X^\cdot в реакции передачи цепи не участвует ($k_5 = 0$) и гибнет линейно	$\frac{k_1 k_3}{k_4} \frac{V M_0}{g} \left[\frac{k_3 + k_4(g/M_0V)}{k_3(1 + \frac{k_2}{k_4(g/M_0V)})} (N_0 - 1) - 1 \right]$	$k_1 N_0$	aN_0

Таблица 1 (продолжение)

Отличия от общего механизма	Величина K	Предельное значение K при $k_2 = k_3$ и достаточно больших N_0	Вид функции $K = f(N_0)$
Линейная гибель радикалов ($k_7 = 0$). X^\cdot вступает в реакцию передачи цепи. R^\cdot в реакции передачи цепи не участвует ($k_4 = 0$)	$\frac{k_1 k_2}{k_6} \left[1 - \frac{k_8/(N_0(k_3 + k_6)) \left(1 + \frac{k_2}{k_6} \right)}{k_3 M_0 V + \frac{k_8}{k_3} - \frac{k_5 g}{(k_3 + k_6) N_0 M_0 V} \left(1 + \frac{k_2}{k_6} \right)} \right]$	$\frac{k_1 k_2}{k_6}$	Не зависит или слабо растет с ростом N_0
Линейная гибель радикалов ($k_7 = 0$). R^\cdot вступает в реакцию передачи цепи. X^\cdot в реакции передачи цепи не участвует ($k_5 = 0$)	$\frac{k_1 k_3}{N_0} \frac{\frac{N_0 - 1}{k_3} - \frac{1}{k_3 + k_4(g/M_0 V) + k_6} \left(1 + \frac{k_2}{k_4(g/M_0 V) + k_6} \right)}{\frac{k_4 g}{N_0 M_0 V (k_3 + k_4(g/M_0 V) + k_6)} \left(1 + \frac{k_2}{k_4(g/M_0 V) + k_6} \right) + \frac{k_6}{k_3}}$	$\frac{k_1 k_2}{k_6}$	То же
Линейная гибель радикалов ($k_7 = 0$). R^\cdot вступает в реакцию передачи цепи только по связи $X - R^\cdot$. X^\cdot в реакции передачи не участвует ($k_5 = 0$)	$\frac{k_1 k_2}{k_6} \left[1 - \frac{k_3}{N_0(k_3 + k_6) + 2k_4(g/M_0 V)} \left(1 + \frac{k_2}{k_6 + 2k_4(g/N_0 M_0 V)} \right) \right]$	$\frac{k_1 k_2}{k_6}$	То же
Линейная гибель радикалов ($k_7 = 0$). X^\cdot вступает в реакцию передачи только по связи $X^\cdot - R^\cdot$. R^\cdot в реакции передачи цепи не участвует ($k_4 = 0$)	$\frac{k_1 k_2}{k_6} \left[1 - \frac{k_3 k_8 (1 + k_2/k_6)}{(k_3 + k_6)((2k_5 g/M_0 V) + N_0 k_8)} \right]$	$\frac{k_1 k_2}{k_6}$	То же
Квадратичная гибель радикалов, способных отщеплять мономер ($k_8 = 0$). Передачи цепи нет ($k_4 = 0; k_5 = 0$)	$k_7 \sqrt{\frac{k_1}{k_7} \frac{M_0 V}{g}}$		Не зависит

* Связь $X - R^\cdot$ в зарождении и передаче цепи не участвует.

Скорость образования мономера

$$\frac{dM^*}{dt} = k_2 \sum_{i=2}^{i=N_0} R_i + k_3 R_1,$$

причем

$$\frac{dM}{dt} = M_0 V \frac{dM^*}{dt}.$$

Так как рассматриваются небольшие степени превращения, то изменением объема можно пренебречь ($V \equiv V_0$).

Применяя метод стационарных концентраций для активных центров, мы исследовали зависимость эффективной константы K от среднего коэффициента полимеризации N_0 . Величина константы и вид функции для некоторых частных случаев даны в табл. 1. Из таблицы видно, что в случае зарождения по «закону концевых групп» эффективная константа K или не зависит от N_0 или уменьшается с ростом N_0 , т. е. $n \leq 0$.

В случае зарождения по «закону случая» эффективная константа K или растет с ростом N_0 или не зависит от N_0 , т. е. $n \geq 0$.

Нетрудно заметить, что в случае «закона концевых групп» K не зависит от N_0 лишь тогда, когда нет обрыва цепей; как только возникает какой-нибудь обрыв, K становится функцией N_0 и падает с ростом N_0 , т. е. $n < 0$. Совершенно другая картина наблюдается для «закона случая». Независимость ($n = 0$) K от N_0 имеется только при наличии обрыва цепей. Во всех остальных случаях K растет с ростом N_0 ($n > 0$).

Рис. 1. Теоретические области зависимости эффективной константы скорости от начального среднего коэффициента полимеризации:

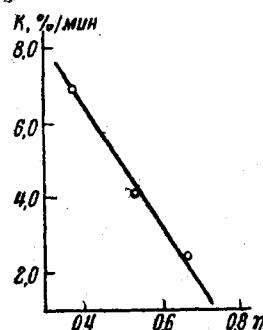
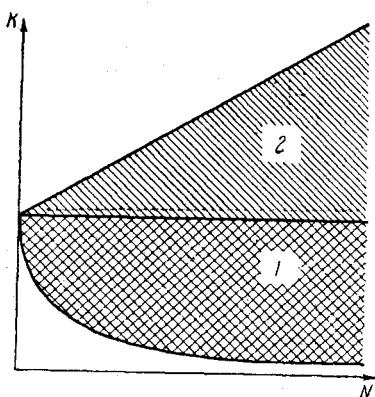
1 — область инициирования по «закону концевых групп»; 2 — область инициирования по «закону случая»

На рис. 1 представлены теоретические области, принадлежащие различным механизмам зарождения активных центров. Таким образом, зная знак n , можно легко определить механизм зарождения активных центров: необходимо только на опыте определить зависимость K от N_0 в начальной стадии процесса.

Как легко заметить, некоторая неопределенность появляется в случае $n = 0$ (это или «закон концевых групп» и нет обрыва цепей, или «закон случая» и в системе имеется эффективный ингибитор). Для устранения этой неопределенности нужно к системе добавить эффективный ингибитор. Если K , уменьшившись по абсолютной величине, все же не зависит от N_0 , то зарождение происходит по «закону случая»; если K падает с ростом N_0 — зарождение по «закону концевых групп».

Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости термической деструкции полиформальдегида K от логарифмической вязкости η при 222° в атмосфере азота

С целью проверки предложенного метода мы исследовали кинетику начальной стадии термической деструкции полиформальдегида, как функцию логарифмической вязкости раствора полимера η . Предполагалось, что η и N_0 изменяются симбатно. Результаты опытов приведены на рис. 2. Как видно, с ростом η эффективная константа K падает. Такой результат, со-



гласно предлагаемому методу, должен соответствовать зарождению по механизму закона «концевых групп».

Для прямого и независимого доказательства инициирования по концевым группам (т. е. для подтверждения правильности метода) была проведена замена предполагаемых для полиформальдегида концевых гидроксильных групп ($-\text{OH}$) [11] на сложноэфирные группы ($-\text{OOCCH}_3$).

Если зарождение, действительно, происходит на концевых группах, замена концевых групп должна привести к изменению константы зарождения k_1 , а следовательно, и к изменению эффективной константы скорости, не меняя при этом зависимости от N_0 .

Таблица 2
Величина эффективной константы скорости разложения
полиформальдегида до и после стабилизации уксусным
ангидридом

K до этерификации	K после этерификации	η	Время обработки уксусным ангидридом, часы	Температура разложения, °C
2,19	0,5	1,38	3	222
8,8	1,1	0,73	3	222
2,19	0,35	1,38	4	222
5,2	0,5	0,93	4	222
14	3,5	—	3	170

В табл. 2 приведены значения эффективной константы скорости разложения до и после этерификации для различных образцов полимеров. Как видно, во всех случаях эффективная константа скорости разложения изменяется, а зависимость K от N_0 остается той же самой (с ростом N_0 константа падает).

Таким образом, термическая деструкция полиформальдегида служит хорошим доказательством правильности предлагаемого метода.

Выводы

Предложен метод определения механизма зарождения активных центров при термической деструкции полимеров путем установления зависимости эффективной константы скорости реакции от начального среднего коэффициента полимеризации. На примере термической деструкции полиформальдегида доказана правильность предлагаемого метода.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, K. J. Vin, Proc. Roy. Soc., A 212, 96, 1952.
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.
3. H. H. G. Jellinek, Degradation of vinyl polymers, N. Y., 1955.
4. R. Simha, L. A. Wall, P. I. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615, 1950.
5. R. Simha, L. A. Wall, J. Polymer Sci., 6, 39, 1951.
6. R. Simha, L. A. Wall, J. Phys. Chem., 56, 707, 1952.
7. R. Simha, Trans. Faraday Soc., 54, 1345, 1958.
8. R. Simha, L. A. Wall, J. Gram, J. Chem. Phys., 29, 894, 1958.
9. M. Gordon, Trans. Faraday Soc., 53, 1602, 1957.
10. R. H. Boyd, J. Chem. Phys., 31, 321, 1959.
11. Г. Штайднер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.

INITIATING MECHANISM IN THE THERMAL DEGRADATION OF HIGH POLYMERS
L. A. Dudina, N. S. Entkolopyan

Суммарный

A method has been proposed for determining the mechanism of active center generation in the thermal degradation of polymers, based on determining the dependence of the effective rate constant upon the initial mean degree of polymerization. The validity of the method has been confirmed by data on the thermal degradation of polyformaldehyde.