

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

I. О ПОРЯДКЕ РЕАКЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ *

Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян

Повышение термической стойкости полимеров формальдегида имеет особенно важное значение, так как их предельная температура [1] ниже температуры плавления, а следовательно, и температуры переработки. Таким образом, для того чтобы полимер не разрушался при переработке, необходимо наличие чисто кинетических затруднений.

Изучение термической стойкости низкомолекулярных полимеров формальдегида—полиоксиметиленов начато Штаудингером [2] в 20-х годах. Установлено [3], что в интервале температур 100—300° в отсутствие кислорода протекает реакция деполимеризации макромолекулы с концов цепи, переходящая при более высокой температуре в термический распад основной валентной С—О—С-связи. Предлагаемая авторами простая схема процесса не дает представления о механизме реакции в целом, а также не объясняет низкого значения энергии активации — ниже теплового эффекта [4] полимеризации. Патентная литература [5] и статья Макдональда [6], касающиеся термической стойкости высокомолекулярных полиформальдегидов, не дают дополнительных сведений о механизме разложения.

В серии работ, начинающейся этой статьей, излагаются некоторые кинетические закономерности термической и термоокислительной деструкции α -полиоксиметиlena и высокомолекулярного полиформальдегида, изученные в интервале температур 120—346°. Целью работ является выяснение механизма процесса и возможности повышения термостойкости полимеров.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов. Для исследования использовали полимеры, полученные полимеризацией формальдегида в толуоле в присутствии стеарата кальция в качестве инициатора.

Образцы прессовали в таблетки диаметром 9 мм при комнатной температуре под давлением 15 atm.

Часть опытов проводили с полимером, стабилизированным уксусным ангидридом. Полимер стабилизировали нагреванием в течение 3 час. при 100° смеси 5 г полимера, 100 мл *n*-гептана, 10 мл уксусного ангидрида и 8 мл пиридина с обратным холодильником при интенсивном перемешивании. Затем полимер отфильтровывали, обильно промывали дистиллированной водой, ацетоном и эфиром и сушили в вакууме при 60° в течение 2 час. Нестабилизированная часть образца разлагалась при 200° в вакууме. Максимальный выход стабилизированного полимера 90%.

Аппаратура. Изучение процесса термической деструкции проводили в вакуумной установке, изображенной на рис. 1. Образец в виде таблетки помещали в ампулу 2, которую затем присоединяли к манометру Бурдона 3 с компенсационной рубашкой. Систему откачивали до остаточного давления 10^{-4} мм при комнатной температуре.

* Часть эксперимента выполнена О. М. Козьминых.

Манометр Бурдона и объем, в который выделялись газообразные продукты деструкции, находились в термостате при $100-180^{\circ}$. Объем подбирали таким образом, чтобы общее давление газа после разложения образца не превышало 50 м.м. Манометр Бурдона служил нуль-инструментом, причем компенсационное давление измеряли по

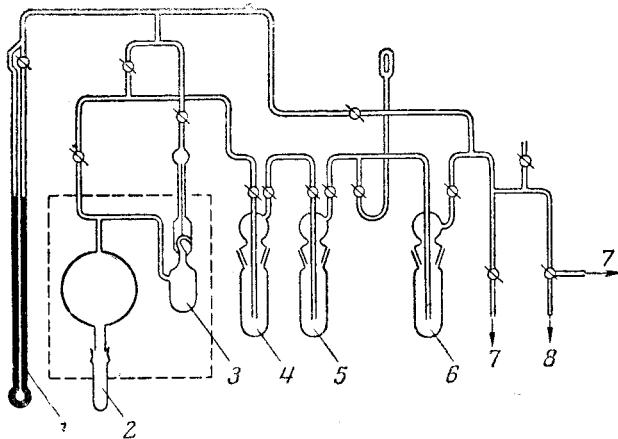


Рис. 1. Схема вакуумной установки для исследования термической деструкции полиформальдегида:

1 — ртутный манометр; 2 — ампула; 3 — манометр Бурдона;
4, 5, 6 — ловушки; 7 — к диффузионному насосу; 8 — к форвакуумному насосу

ртутному манометру с помощью катетометра с точностью 0,005 м.м. Образец нагревали печью, в которой поддерживали заданную температуру с точностью $\pm 1^{\circ}$. Процесс изучали по скорости газовыделения.

Результаты измерений и их обсуждение

Изучение кинетики по газовыделению возможно в том случае, когда единственным газообразным продуктом является мономер. Известно [3], что низшие полимеры формальдегида разлагаются при деполимеризации, выделяя только мономер. Если стабильные полимеры формальдегида в качестве газообразных продуктов дают также только мономер, то в фиксированном замкнутом объеме должно создаваться определенное давление, точно соответствующее молярной доле разложившейся части образца, рассчитанной в молях мономера.

Сравнение экспериментально полученного давления с теоретическим, рассчитанным в предположении, что образуется только мономер, для различных высокомолекулярных полимеров формальдегида представлено в таблице.

Как видно из таблицы, найденное на опыте давление хорошо согласуется с давлением, полученным теоретическим расчетом.

Реакция термического разложения полиформальдегида протекала в твердой фазе или расплаве и газообразные продукты быстро удалялись из образца. Следовательно, концентрация полимера не менялась во времени, и порядок реакции по газовыделению, или, что то же, по изменению веса, должен быть первым, независимо от механизма самого процесса.

Форма кинетических кривых, снятых при нескольких температурах, для различных полимеров формальдегида показана на рис. 2, а, б и в.

Если реакция подчиняется закону первого порядка, то полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых должны представлять собой прямые линии при всех степенях превращения.

Как видно из рис. 3, а и б, полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения а-полиоксиметилена и нестабилизирован-

Теоретические и экспериментальные давления мономера при термической деструкции полимеров формальдегида

Характеристика полимера	Вес взятого для разложения образца, г	Превращение, %	Температура реакции, °C	Температура термостата, °C	Давление, мм рт. ст.		Расхождение, %
					найденное	вычисленное	
α-Полиоксиметилен	0,02	87,5	150	79	56,1	55,8	+0,54
Нестабилизированный полимер с $M_w=2,57 \cdot 10^6$ *	0,02	77	200	180	119,06	116	+2,6
	0,02	83,5	200	100	110,53	106,5	+3,8
	0,02	80,5	200	102	105,56	101,8	+3,6
Нестабилизированный полимер с $M_w=3,16 \cdot 10^6$	0,05	34	222	77	45,53	46	-1,1
	0,1	52	222	78	100,6	98,5	+2,13
Стабилизированный полимер с $M_w=1,38 \cdot 10^6$	0,02	40,6	280	110	29	27,8	+4,3

* Молекулярные веса полимеров рассчитаны из данных о характеристической вязкости образцов по формуле $[\eta]=4,44 \cdot 10^{-4} M_w^{0,66}$ [7], где M_w — средневесовой молекулярный вес.

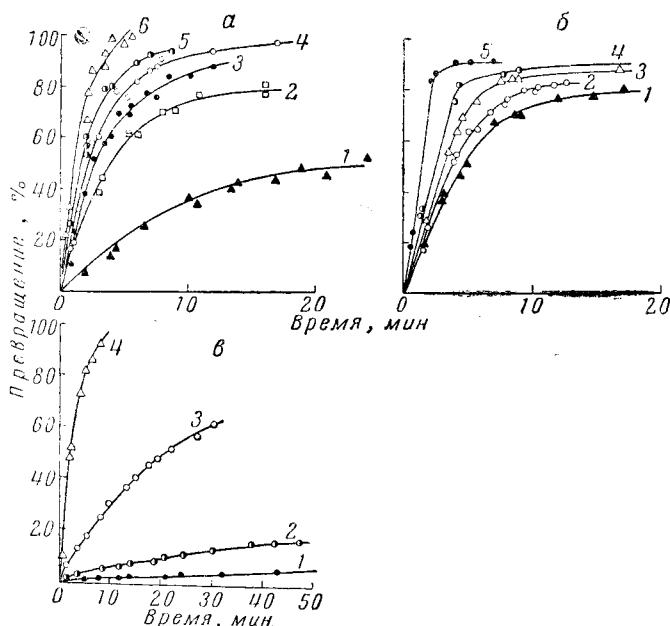


Рис. 2. Термическое разложение полимеров формальдегида при различных температурах: а — α-полиоксиметилен, навеска 0,02 г:

1 — 120°; 2 — 140°; 3 — 150°; 4 — 160°; 5 — 170°; 6 — 180°.

б — нестабилизированный полиформальдегид со средневесовым молекулярным весом $3,16 \cdot 10^6$, навеска 0,02 г:

1 — 190°; 2 — 200°; 3 — 207°; 4 — 220°; 5 — 240°.

в — полиформальдегид, стабилизированный уксусным ангидридом, со средневесовым молекулярным весом $1,38 \cdot 10^6$, навеска 0,02 и 0,05 г:

1 — 240°; 2 — 259°; 3 — 299°; 4 — 346°

ного полиформальдегида искривлены *. Разложение стабилизированного уксусным ангидридом полимера подчиняется закону первого порядка

* В действительности полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой разложения представляет собой плавную кривую; ломаная линия приведена для большей наглядности.

при всех исследуемых температурах. Полученный результат может быть объяснен, если принять во внимание, что эффективная константа скорости разложения полиформальдегида обратно пропорциональна средней степени полимеризации [8].

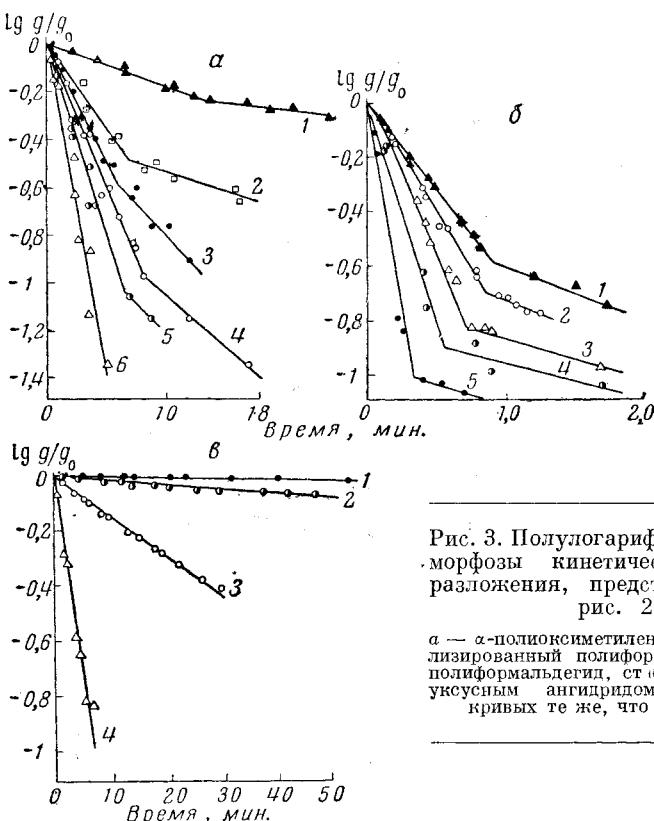


Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых разложения, представленных на рис. 2.

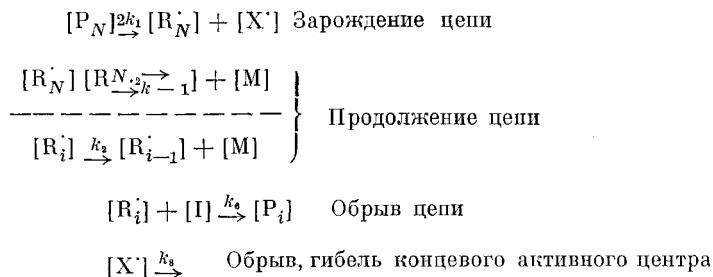
a — α -полиоксиметилен; *б* — нестабилизированный полиформальдегид; *в* — полиформальдегид, стабилизированный уксусным ангидридом. Обозначения кривых те же, что и на рис. 2.

Зависимость эффективной константы скорости разложения при инициировании по концевым группам от средней степени полимеризации возникает лишь в том случае, когда кинетическая длина цепи меньше длины полимерной цепи. Если образующиеся осколки имеют менее стабильные концевые группы, чем исходные молекулы, то экспериментально нельзя наблюдать зависимости эффективной константы скорости разложения от средней степени полимеризации. Действительно, лимитирующей стадией процесса будет являться инициирование разложения исходных молекул, поэтому разложение остатков будет происходить быстрее, чем разложение следующей исходной молекулы.

На практике это будет выглядеть как разложение полимерной цепи до конца в один акт. Если образующиеся осколки более стабильны, или не разлагаются совсем, они будут накапливаться, а количество молекул, разлагающихся с первоначальной константой скорости, убывать. Поскольку выделяющийся в единицу времени мономер относится ко всей оставшейся массе, эффективная константа скорости разложения будет изменяться во времени.

Рассмотрим случай монодисперсного образца со степенью полимеризации N , инициирование разложения которого происходит по концевым группам; в системе имеется ингибитор. Схематически процесс может

быть представлен следующим образом:



где $[P_N]$ — концентрация исходных полимерных молекул, моль/мл; $[R_i]$ — концентрация активных центров со степенью полимеризации i , моль/мл; $[M]$ — концентрация мономера, моль/мл; $[I]$ — концентрация ингибитора, моль/мл; $[X']$ — концентрация концевого активного центра, моль/мл; $[P_i]$ — концентрация осколков, моль/мл.

Для простоты математических выкладок будем считать осколки полимера P_i стабильными.

Уравнение скорости образования мономера имеет следующий вид *:

$$\frac{1}{vM_0} \frac{dM}{dt} = k_2 \left[\sum_{i=1}^N R_i \right]$$

где v — объем, занимаемый образцом в момент времени t ; M_0 — молекулярный вес мономера; M — количество выделившегося мономера, г.

Уравнение скорости изменения веса образца при разложении представим как

$$\frac{dg}{dt} = -k_{\text{эфф}} g, \quad (2)$$

где g — вес образца в момент времени t ; $k_{\text{эфф}}$ — эффективная константа скорости разложения.

Скорость образования мономера, выраженная в г/сек, равна по абсолютной величине и противоположна по знаку скорости потери веса. Следовательно, из уравнений (1) и (2), принимая во внимание, что $v \equiv g/\rho$, где ρ^{**} — плотность образца в г/см³, имеем:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{M_0 k_2 \left[\sum_{i=1}^N R_i \right]}{\rho} \quad (3)$$

Рассмотрение схемы процесса дает в стационарном состоянии выражение для $\left[\sum_{i=1}^N R_i \right]$, равное

$$\left[\sum_{i=1}^N R_i \right] = \frac{2k_1 [P_N]}{k_3 [I]}. \quad (4)$$

Отсюда,

$$k_{\text{эфф}} = \frac{2k_1 k_2 M_0}{k_3 [I] \rho} [P_N]. \quad (5)$$

* Поскольку реакция протекает с изменением объема, необходимо учитывать объем в каждый момент времени.

** Заметим, что плотность образца не меняется во времени.

Найдем как меняется концентрация исходных полимерных молекул с $[P_N]$ с глубиной превращения $\beta = (g_0 - g)/g_0$.

$$\frac{1}{v M_0 N} \frac{d [P_N]}{dt} = -2k_1 [P_N], \quad (6)$$

где P_N — вес исходных полимерных молекул, г.

Решая совместно уравнения (2), (5) и (6), имеем:

$$\frac{d [P_N]}{dg} = \frac{N k_6 [I]}{k_2}, \quad (7)$$

отсюда

$$[P_N] = \frac{N k_6 [I]}{k_2} g + c. \quad (8)$$

При $g = g_0$ $[P_N] = [P_{N_0}]$.

Заметим, что $[P_{N_0}] = g_0$. Поэтому

$$[P_N] = \left(1 - \frac{N k_6 [I]}{k_2}\right) g_0 + \frac{N k_6 [I]}{k_2} g. \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что концентрация $[P_N]$ равна

$$[P_N] = \frac{\rho}{NM_0} \left[\left(1 - \frac{N k_6 [I]}{k_2}\right) \frac{1}{1-\beta} + \frac{N k_6 [I]}{k_2} \right] \quad (10)$$

и, наконец,

$$k_{\text{эфф}} = 2k_1 + \frac{2k_1 k_2}{k_6 [I]} \left(\frac{1}{N} - \frac{k_6 [I]}{k_2} \right) \frac{1}{1-\beta}. \quad (11)$$

Величина $k_2 / (k_6 [I]) = n$ есть не что иное, как «зип». Если $n \geq N$, то накопления осколков происходит не будет, что противоречит рассматриваемому механизму. При $n < N$ коэффициент при члене $1/(1-\beta)$ всегда отрицателен.

Будем считать, что концентрация ингибитора мало меняется во времени. Тогда эффективная константа скорости реакции разложения уменьшается с глубиной превращения. Наложение полидисперсности может усилить или ослабить эту зависимость, но не может ее уничтожить.

Для стабилизированного уксусным ангидридом полимера скорость инициирования разложения мала, поэтому разность в скоростях инициирования разложения исходных молекул и осколков резко уменьшается. Очевидно, она настолько мала, что экспериментально не удается обнаружить отклонения от закона первого порядка.

Как видно из рис. 3, а и б, отклонение скорости реакции от закона первого порядка в зависимости от температуры разложения происходит при различных степенях превращения. Чем выше температура проведения реакции, тем позднее наблюдается отклонение. Этот факт говорит о том, что реакция гибели активных центров, способных отщеплять мономер, имеет энергию активации меньшую, чем реакция отщепления мономера.

Выводы

1. Установлено, что при термическом разложении полимеров формальдегида практически единственным газообразным продуктом является мономер.

2. Показано, что отклонение скорости реакции от закона первого порядка вызвано накоплением стабильных осколков по ходу реакции.

3. Константа скорости инициирования реакции разложения осколков,

примерно, равна или больше константы скорости инициирования реакции разложения полимера, стабилизированного уксусным ангидридом.

4. Энергия активации гибели активных центров, способных отщеплять мономер, меньше энергии активации реакции отщепления мономера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 55, 61, 1959.
2. Г. Штадингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
3. W. Kern, H. Scherdrön, Makromolek. Chem., 40, 101, 1960.
4. Д. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, стр. 134.
5. R. N. Mac Donald, пат. США, 2768994; Chem. Abstrs., 51, 2323, 1957.
6. C. E. Schweitzer, R. N. Mac Donald, J. O. Pundersen, J. Appl. Polymer Sci., 1, 158, 1959.
7. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
8. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 869, 1962.

THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE. I. ORDER OF THE THERMAL DEGRADATION REACTION

L. A. Dudina, N. S. Enikolopyan

S u m m a r y

A study of the thermal degradation of formaldehyde polymers showed that practically the only reaction product was the monomer. Deviation of the reaction rate from the first order law is due to accumulation of stable fragments formed during the reaction. The fragments are due to shorter length of the kinetic than the material chain. The rate constant of initiation of the fragment degradation is greater than or equal to the rate constant of degradation of the acetic anhydride — stabilized polymer. This is confirmed by the first order of the degradation reaction of polymers with acetylend groups. The activation energy of active center destruction is less than the activation energy of monomer elimination.