

678.62

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

II. О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян

Термическое разложение полимеров протекает с поглощением тепла. При достаточно низкой теплопроводности образца и большой скорости химической реакции процесс может стать неизотермичным. В этом случае лимитирующей стадией будет теплопередача, а не самая химическая реакция. Тепловые процессы искажают истинную кинетику химической реакции и затрудняют раскрытие ее механизма. Следовательно, для того чтобы делать прямые выводы о механизме химического процесса, необходимо убедиться, что реакция в изучаемом интервале температур протекает в изотермических условиях.

Подчинение скорости реакции какому-либо кинетическому закону не определяет области протекания процесса. Однако, если количество подводимого тепла поддерживать постоянным, а массу образца менять, то в изотермических условиях (кинетическая область протекания процесса) константа скорости реакции разложения не должна зависеть от массы.

Применяемая нами методика исследования описана в предыдущей работе [1]. Для разложения брали образцы полимера в форме таблетки с постоянным диаметром и нагревание производили только через основание. Зависимость эффективной константы скорости разложения от высоты таблетки или, что то же, от высоты таблетки могла в этом случае однозначно определить условия изотермичности протекания процесса.

Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), для α -полиоксиметилен при 130° и нестабилизированного полиформальдегида (ПФА) при 220° существует зависимость константы скорости реакции разложения от навески вплоть до навески $0,005\text{ г}$ *. Если эта зависимость обусловлена процессами теплопередачи, то, снижая температуру, можно добиться таких условий, при которых скорость химической реакции

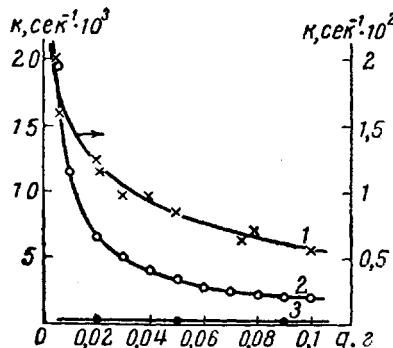


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости реакции разложения от навески образца:

1 — α -полиоксиметилен при 130° ; 2 — нестабилизированный ПФА при 220° , $M_w = 3,16 \cdot 10^6$; 3 — ПФА, стабилизированный уксусным ангидридом, 240° , $M_w = 1,38 \cdot 10^6$

разложения от навески вплоть до навески $0,005\text{ г}$ *. Если эта зависимость обусловлена процессами теплопередачи, то, снижая температуру, можно добиться таких условий, при которых скорость химической реакции

* Константу скорости реакции разложения определяли во всех случаях по начальному наклону кривой полулогарифмической анаморфозы.

будет лимитирующей стадией процесса и он станет изотермическим. Действительно, скорость реакции зависит от температуры по экспоненциальному закону, а теплопроводность меняется с температурой по степенному. Понижая температуру, мы будем уменьшать скорость химической реакции гораздо сильнее, чем теплопроводность, и при какой-то температуре образец успеет прогреться раньше, чем наступит реакция.

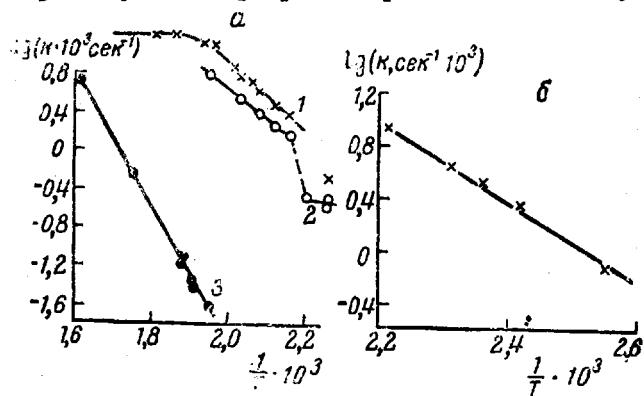


Рис. 2. Температурная зависимость скорости термического разложения: *а* — полимеров формальдегида; *б* — α -полиоксиметилена в навеске 0,02 г, интервал температур 120—180°.

1 — нестабилизированный ПФА в навеске 0,02 г, интервал температур 170—285°, $M_w = 3,16 \cdot 10^6$; *2* — нестабилизированный ПФА в навеске 0,05 г; *3* — ПФА, стабилизированный уксусным ангидридом, интервал температур 240—346°, $M_w = 1,38 \cdot 10^6$.

Для нестабилизированных полимеров формальдегида (ФА) не удалось получить независимости эффективной константы скорости реакции разложения от навески, так как понижение температуры возможно только до точки плавления. В точке плавления, за счет изменения агрегатного состояния, происходит резкое уменьшение скорости разложения. Ниже точки плавления полимер практически не разлагается.

Попытка уменьшить толщину таблетки за счет увеличения диаметра также не увенчалась успехом. При больших диаметрах прессформы полимер не покрывает всей поверхности, поэтому минимальная толщина таблетки определяется дисперсностью порошка.

Ввиду большой реакционной способности ФА очень трудно подобрать вещество, уменьшающее теплопередачу, но не влияющее на химический процесс.

Температурная зависимость эффективной константы скорости реакции разложения представлена на рис. 2, *a*. Как видно из рисунка (кривая 1), при достаточно высоких температурах (выше 260°) скорость разложения нестабилизированного ПФА не зависит от температуры, что характерно для процессов, у которых лимитирующей стадией является теплопередача от среды к образцу.

В интервале температур 190—260° энергия активации разложения нестабилизированного ПФА в навеске 0,02 г равна 17 ± 1 ккал/моль (кривая 1, рис. 2, *a*) *, в навеске 0,05 г — 13 ± 1 ккал/моль (кривая 2, рис. 2, *a*).

Энергия активации разложения для α -полиоксиметилена, взятого в навеске 0,02 г в интервале температур 120—180°, равна 14 ± 1 ккал/моль (рис. 2, *b*).

Полученная величина энергии активации нестабилизированных полимеров ФА велика, если считать, что и в этих интервалах температур лимитирующей стадией является теплопередача от среды к образцу. Однако

* Скачок значения константы скорости реакции разложения при 180—190° обусловлен плавлением.

она мало отличается от теплоты полимеризации [2] и, следовательно, не может быть истинной энергией активации, если считать, что активным центром является свободный радикал.

Энергия активации разложения стабилизированного уксусным ангидридом ПФА в интервале температур 240—346° равна 32 ± 1 ккал/моль (кривая 3, рис. 2, а). Эта величина много больше энергии активации, характерной для ионных процессов. Трудно представить, чтобы от замены концевых групп менялась природа активного центра. Вместе с тем, эффективная константа скорости реакции разложения стабилизированного уксусным ангидридом ПФА не зависит от навески в широком интервале температур (кривая 3, рис. 1). Все это заставляет считать, что найденная опытным путем величина для нестабилизированного полимера является только частью истинной энергии активации.

Процессы теплопередачи подобны процессам диффузии. Для химических реакций, на протекание которых накладывается влияние диффузии, была найдена переходная область, характеризующаяся тем, что опытная энергия активации процесса равна половине истинной [3].

По аналогии, и для теплопередачи должна существовать переходная область, в которой константа скорости реакции подчиняется закону Аррениуса, но энергия активации меньше истинной. Как уже указывалось, из-за изменения агрегатного состояния нельзя понижать температуру опыта ниже 190°. Поэтому мы не можем экспериментально продолжить кривую температурной зависимости нестабилизированного полимера в сторону низких температур и получить значение истинной энергии активации.

Тот факт, что, хотя скорость разложения стабилизированного полимера при 300—346° соизмерима со скоростью разложения нестабилизированного полимера при 220—230°, уменьшения энергии активации процесса не происходит, можно объяснить следующим образом. С повышением температуры теплопроводность повышается. Вполне вероятно, что для достижения такого же соотношения скорости реакции и теплопроводности, как и для нестабилизированного полимера при 220—230°, необходимы большие скорости разложения, лежащие за пределами возможности фиксирования при данной технике эксперимента.

Обсуждение результатов

Рассмотрим случай, когда лимитирующей стадией процесса является теплопроводность внутри образца, а не подвод тепла к поверхности. Данное условие означает, что на одном конце образца все время поддерживается заданная температура.

Уравнение теплопроводности в неподвижной среде имеет вид

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T + q', \quad (1)$$

где T — температура, c — теплоемкость, ρ — плотность вещества, λ — коэффициент теплопроводности, q' — плотность источников тепла.

Плотность источников тепла q' есть в данном случае количество тепла, поглощаемое химической реакцией в единице объема за единицу времени, т. е. произведение теплового эффекта на скорость реакции. Скорость реакции зависит от температуры по экспоненциальному закону и равна для реакции первого порядка

$$k_0 \rho e^{-E/RT},$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации процесса.

Плотность источников тепла выразится как

$$q' = -Q k_0 \rho e^{-E/RT},$$

где Q — тепловой эффект реакции. Знак минус означает, что тепло поглощается.

Пренебрегая зависимостью теплопроводности от температуры, уравнение (1) можем представить в виде

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} - Qk_0\rho e^{-E/RT}. \quad (2)$$

Если время температурной релаксации много меньше скорости химической реакции, изменением температуры во времени можно пренебречь, и уравнение (2) приводится к стационарному уравнению

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{Q}{\lambda} k_0\rho e^{-E/RT}. \quad (3)$$

Пусть все подводимое тепло расходуется внутри образца. Это условие равнозначно представлению об образце, как бесконечном стержне. Раньше мы предположили, что на одном конце стержня поддерживается постоянная температура; тогда граничные условия для решения уравнения (3) суть при $x = 0 T = T_0$; $x = \infty dT/dx = 0$ и $T = 0$.

Изменение количества вещества происходит только за счет химической реакции; в слое dx в единицу времени оно равно

$$dg = -k_0\rho e^{-E/RT(x)} S dx,$$

где S — площадь поперечного сечения стержня.

Изменение количества вещества в единицу времени во всем стержне, равное интегралу

$$-\int_0^\infty k_0\rho e^{-E/RT(x)} S dx,$$

есть не что иное, как измеряемая скорость реакции, т. е.

$$\frac{dg}{dt} = -k_{\text{эфф}} g = -\int_0^\infty k_0\rho e^{-E/RT(x)} S dx. \quad (4)$$

Эффективная константа скорости реакции равна

$$k_{\text{эфф}} = \frac{1}{g} \int_0^\infty k_0\rho e^{-E/RT(x)} S dx. \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (5) вместо $e^{-E/RT(x)}$ его значение, взятое из уравнения (3) и меняя пределы интегрирования, получаем

$$k_{\text{эфф}} = -\frac{1}{g} \frac{\lambda}{Q} S \int_{\infty}^0 \frac{dT}{dx^2} dx = -\frac{1}{g} \frac{\lambda}{Q} S \frac{dT}{dx} \Big|_{\infty}^0; \quad (6)$$

dT/dx находим, решая уравнение (3).

$$\frac{dT}{dx} = -\sqrt{\frac{2k_0\rho Q}{\lambda}} \cdot \sqrt{\int_0^{T_0} e^{-E/RT} dT}.$$

Следовательно,

$$k_{\text{эфф}} = \frac{1}{g} \frac{\lambda}{Q} S \sqrt{\frac{2k_0\rho Q}{\lambda}} \sqrt{\int_0^{T_0} e^{-E/RT} dT}.$$

Интеграл $\int_0^{T_0} e^{-E/RT} dT$ легко решается, если в качестве переменной выбрать величину $z = E/RT$ и полученный интеграл решать по частям.

В итоге

$$k_{\text{эфф}} = \frac{S}{g} \sqrt{\frac{2k_0\lambda}{Q}} \sqrt{e^{-E/RT_0} \frac{RT_0}{E} - \left[-E_i\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \right]},$$

где $-E_i(-E/RT_0)$ — интегральная показательная функция. Для больших значений E/RT_0 интегральную показательную функцию можно вычислить по асимптотическому ряду

$$-E_i\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \approx e^{-E/RT_0} \left[\frac{RT_0}{E} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{n!}{(E/RT_0)^{n+1}} \right],$$

следовательно,

$$k_{\text{эфф}} = \frac{S}{g} \sqrt{\frac{2k_0\lambda}{Q}} \frac{E}{R} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{n!}{(E/RT_0)^{n+1}} e^{-E/2RT_0}. \quad (7)$$

Как видно из уравнения (7), подкоренное выражение зависит от температуры. Однако эта зависимость гораздо слабее экспоненциальной, поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что эффективная константа скорости реакции разложения зависит от температуры по закону Аррениуса и опытная энергия активации равна половине истинной. Эту область, в которой лимитирующей стадией является теплопроводность внутри образца, а градиент температур определяется скоростью химической реакции, мы и будем называть переходной областью. Эффективная константа скорости разложения в этой области обратно пропорциональна реагирующей массе вещества.

Вполне естественно ожидать, что при переходе от бесконечного стержня к стержню конечных размеров значение энергии активации будет меняться, стремясь для бесконечно тонких образцов к истинной.

Исходные уравнения (3), (4) и (5) для стержня конечных размеров останутся теми же, однако изменятся граничные условия: при $x=0$ $T=T_0$ при $x=l$ $(dT/dx)_l=\alpha(T_k-T_l)$, где l — длина стержня, T_k — температура окружающей среды, T_l — температура на границе, α — коэффициент теплоотдачи от поверхности образца к среде. По аналогии с первым случаем

$$k_{\text{эфф}} = \frac{1}{g} \frac{\lambda S}{Q} \frac{dT}{dx} \Big|_0^l. \quad (8)$$

Решая уравнение (3) в данных граничных условиях, получаем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dT}{dx}\right)^2 = k_0\lambda \frac{Q}{\lambda} \int_{T_l}^T e^{-E/RT} dT + \frac{1}{2} \alpha^2 (T_k - T_l)^2.$$

Поскольку стержень имеет небольшую толщину, перепад температур внутри стержня и на границе невелик, и можно интеграл $\int_{T_l}^T e^{-E/RT} dT$ решать в приближении Франк-Каменецкого [4]. Решение дает следующее выражение

$$\frac{dT}{dx} = - \sqrt{2k_0\lambda \frac{Q}{\lambda} \frac{RT_l^2}{E} e^{-E/RT_l} (e^{E/RT_l^2(T-T_l)} - 1) + \alpha^2 (T_k - T_l)^2}. \quad (9)$$

Отсюда

$$k_{\text{эфф}} = \frac{1}{g} \frac{\lambda S}{Q} \left[\sqrt{2k_0\lambda \frac{Q}{\lambda} \frac{RT_l^2}{E} e^{-E/RT_l} (e^{E/RT_l^2(T-T_l)} - 1) + \alpha^2 (T_k - T_l)^2} + \alpha (T_l - T_k) \right]. \quad (10)$$

Граничную температуру T_l можно найти, интегрируя уравнение (9)

$$l = - \int_{T_0}^{T_l} \frac{dT}{\sqrt{\frac{2k_0\rho}{\lambda} \frac{Q}{E} e^{-E/RT_l} (e^{E/RT_l^2(T-T_l)} - 1) + \alpha^2 (T_k - T_l)^2}}. \quad (11)$$

Интеграл в правой части уравнения (11) решается с применением замены переменного

$$z \equiv e^{\frac{E/RT_l^2(T-T_l)}{2}}$$

Полагая, что $2k_0\rho \frac{Q}{\lambda} \frac{RT_l^2}{E} e^{-E/RT_l} > \alpha^2 (T_k - T_l)$, имеем

$$l = \frac{RT_l^2}{E} \frac{2}{\sqrt{B-M}} \left[\arctg \frac{\sqrt{M+B(z_0-1)}}{\sqrt{B-M}} + \arctg \left(-\frac{\sqrt{M}}{\sqrt{B-M}} \right) \right], \quad (12)$$

где

$$B = 2k_0\rho \frac{Q}{\lambda} \frac{RT_l^2}{E} e^{-E/RT_l}, \quad M = \alpha^2 (T_k - T_l)^2,$$

$$z_0 = e^{\frac{E/RT_l^2(T_0-T_l)}{2}}$$

Если теплоотвод значителен, т. е. если

$$\text{то } 2k_0\rho \frac{Q}{\lambda} \frac{RT_l^2}{E} e^{-E/RT_l} < \alpha^2 (T_k - T_l)^2,$$

$$l = \frac{RT_l^2}{E} \frac{1}{\sqrt{M-B}} \ln \frac{(\sqrt{M+B(z_0-1)} - \sqrt{M-B})(\sqrt{M} + \sqrt{M-B})}{(\sqrt{M+B(z_0-1)} + \sqrt{M-B})(\sqrt{M} - \sqrt{M-B})}. \quad (13)$$

На рис. 3,а представлены теоретические кривые зависимости эффективной константы скорости разложения от обратной величины навески *. Кривые рассчитаны по уравнениям (10) и (12) для двух энергий активации 28 и 26 ккал/моль и различных предэкспоненциальных множителей. Для всех четырех кривых приняты следующие значения параметров: $\lambda = 10^{-4}$ кал/см·сек·град, $T_0 = 493^\circ$ К, $S = 0,751$ см², $Q = 15$ ккал/моль, $\rho = 4,66 \cdot 10^{-2}$ моль/см³, $\alpha = 1$ кал/см²·сек·град, $T_k = 373^\circ$ К.

Как видно из рисунка, меняя величину предэкспоненциального множителя, можно для одной и той же энергии активации получить различные кривые. Больше того, для различных энергий активации при соответствующих значениях экспоненциального множителя можно получить практически совпадающие кривые. На рис. 3,а кривые 2 и 3 хорошо совпадают для малых навесок и расходятся только в области больших (верхняя линия принадлежит кривой 2). Можно показать, что кривая, построенная для энергии активации, равной 20 ккал/моль, и предэкспоненциального множителя $k_0 = 10^9$ сек⁻¹, также совпадает с кривыми 2 и 3.

Таким образом, совпадения экспериментальных данных, снятых при одной температуре, с какой-либо теоретической кривой не достаточно для определения истинной энергии активации процесса **. Однозначное решение можно получить в том случае, если известна зависимость эффективной константы скорости разложения от навески при другой температуре. Действительно, те кривые, которые совпадали при первой температуре, разойдутся при второй, так как каждая из них имеет свою температурную зависимость, определяемую именно энергией активации. Из всех кривых найдется только одна, с которой будут совпадать экспериментальные данные при нескольких температурах опыта.

* При подборе условий теоретической кривой следует помнить, что истинная энергия активации процесса может быть только в 2 раза больше значения, полученного для наибольшего образца.

** Конечно, если в данном интервале навесок константа скорости разложения строго обратно пропорциональна навеске, истинная энергия активации вдвое больше найденной.

Рис. 3, б показывает, что совпадающие при 220° кривые расходятся при 242° , причем экспериментальные точки совпадают только с одной кривой, для которой энергия активации принята 26 ккал/моль . Следовательно, истинная энергия активации разложения нестабилизированного ПФА равна 26 ккал/моль . Поскольку величина коэффициента теплопроводности λ точно неизвестна, мы не можем говорить о величине предэкспоненциального множителя.

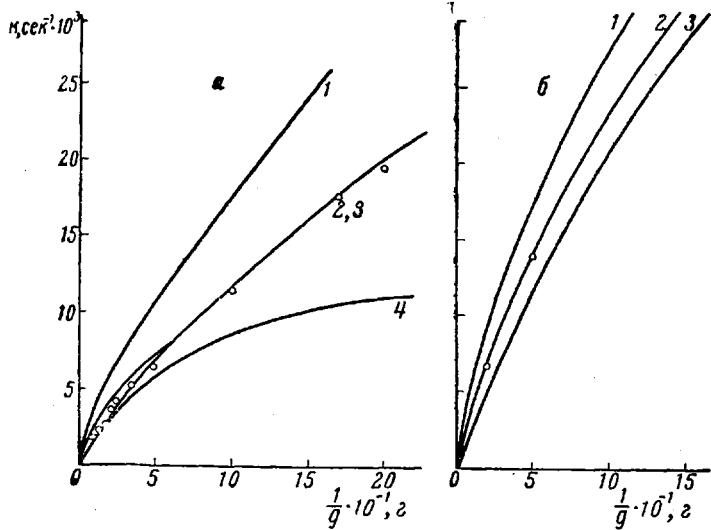


Рис. 3. Теоретические кривые зависимости эффективной константы скорости разложения от навески: а — при 220° ; б — при 242° .

а: 1 — $E = 26 \text{ ккал/моль}$, $k_0 = 10^{11} \text{ сек}^{-1}$; 2 — $E = 28 \text{ ккал/моль}$, $k_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$; 3 — $E = 26 \text{ ккал/моль}$, $k_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$; 4 — $E = 28 \text{ ккал/моль}$, $k_0 = 3.8 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$; б: 1 — $E = 28 \text{ ккал/моль}$, $k_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$; 2 — $E = 26 \text{ ккал/моль}$, $k_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$; 3 — $E = 20 \text{ ккал/моль}$, $k_0 = 10^{-13} \text{ сек}$. Точками обозначены экспериментальные данные, полученные для нестабилизированного полимера: а — при 220° , $M_w = 3.16 \cdot 10^5$; б — $M_w = 3.16 \cdot 10^6$ в навеске 0,02 и 0,05 г при данной температуре

Для α -полиоксиметилена в навеске 0,02 г энергия активации процесса разложения была найдена равной $14 \pm 1 \text{ ккал/моль}$. Так как α -полиоксиметилен отличается от нестабилизированного ПФА только молекулярным весом, можно считать, что истинная энергия активации разложения α -полиоксиметилена также равна 26 ккал/моль .

Введение ацетильных концевых групп повышает энергию активации процесса разложения до $32 \pm 1 \text{ ккал/моль}$. Меняется ли при этом величина предэкспоненциального множителя? Константа скорости разложения нестабилизированного полимера при 220° равна $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, стабилизированного $7.22 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$. Поскольку экспериментальные точки совпали с теоретической кривой, рассчитанной при условии незначительного теплоотвода, можно считать, что количество тепла, расходуемое на реакцию в обоих случаях, одно и то же. Следовательно, эффективная константа скорости разложения нестабилизированного полимера равна истинной, т. е. произведение предэкспоненциального множителя на экспоненциальный равно истинному, но сами значения этих множителей искажены. Отношение опытных констант скорости разложения равно $4.85 \cdot 10^2$. Отношение теоретических экспоненциальных множителей равно $4.46 \cdot 10^2$. Это означает, что предэкспоненциальные множители для стабилизированного и нестабилизированного полимера являются величинами одного порядка с учетом разницы в молекулярных весах. Таким образом, действие стабилизации оказывается только на величине энергии активации процесса. Трудно предположить, что замена концевых групп сколько-нибудь замет-

но изменит скорости реакций отщепления мономера и гибели активных центров. Это значит, что разница в энергиях активации общей скорости разложения приходится на реакцию инициирования. Поскольку мы не знаем, происходит ли гибель активных центров мономолекулярно или при квадратичном взаимодействии, истинное различие в энергиях активации реакции инициирования может быть равно 6 или 12 ккал/моль.

Авторы приносят искреннюю благодарность А. С. Компанейцу за обсуждение работы.

Выводы

1. Установлено, что кинетика разложения нестабилизированного полиформальдегида в интервале температур 180—285° искажена тепловыми процессами.
2. Предложен метод для нахождения истинной энергии активации химической реакции в том случае, когда лимитирующей стадией процесса является теплопроводность внутри образца.
3. Показано, что энергия активации процесса равна половине истинной, если эффективная константа скорости разложения обратно пропорциональна навеске.
4. Определены энергии активации разложения полимеров с гидроксильными ($E = 26$ ккал/моль) и ацетильными ($E = 32$ ккал/моль) концевыми группами.
5. Показано, что замена гидроксильных концевых групп на ацетильные влияет только на величину энергии активации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 861, 1963.
2. Д. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, стр. 134.
3. Я. Б. Зельдович, Ж. физ. химии, 13, 163, 1939.
4. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947, стр. 203.

THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE. II. TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE THERMAL DEGRADATION RATE

L. A. Dudina, N. S. Enikolopyan

Summary

The limiting stage of the degradation of unstabilized polyformaldehyde over the range 180—260° is the thermal conductivity within the specimen. Because of this the apparent rate constant depends upon the sample used for the determination. Based on a theoretical analysis of thermal conductivity, a method has been proposed for determining the true activation energy of the reactions, distorted by heat effects. When the apparent rate constant is inversely proportional to the sample the true activation energy is twofold that of the experimental. The activation energy of the unstabilized polymer is 26 kcal/mole. Degradation of polyformaldehyde stabilized by acetic anhydride over the temperature range 240—346° is an isothermal reaction. The activation energy of the stabilized polymer is 32 kcal/mole. The difference in the degradation rates of the stabilized and non-stabilized polymers is determined only by the activation energies.