

УДК 678.62

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА**

III. О РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян

В предыдущей работе [1] было показано, что разложение нестабилизованных полимеров формальдегида в интервале температур 180—260° и α -полиоксиметилена в интервале температур 120—180° происходит в переходной области. Это обстоятельство вынуждает при изучении кинетических закономерностей процесса пользоваться всегда одной и той же на-веской и иметь постоянную поверхность обогрева.

При термическом разложении нестабилизованных полимеров формальдегида (ФА) наблюдается отклонение скорости реакции от закона первого порядка, и реакция замедляется [2]. Это явление может быть вызвано или гибелю активных центров, способных отщеплять мономер, или реакцией передачи цепи. Необходимым условием для обоих процессов является образование осколков с концевыми группами, более стабильными, чем у исходных молекул.

В данной работе сделана попытка выяснения механизма образования осколков со стабильными концевыми группами.

Методика измерений

Аппаратура и методика исследования описаны в предыдущих работах [2].

Давление газообразного ФА создавали следующим образом. В ближайшую к термостату ловушку вносили α -полиоксиметилен. После введения исследуемого образца в ампулу систему откачивали. Температуру в термостате поднимали до 130°, затем начинали обогревать ловушку с α -полиоксиметиленом. Поток образующегося газообразного ФА по обогреваемому до 100° стеклянному вводу направляли в помещенные в термостат сосуд и манометр Бурдона, компенсируя давление ФА подачей воздуха в компенсационную рубашку. Выступающую из термостата часть ампулы в это время обогревали водяной баней до 100°, если исследовали высокомолекулярный полимер, или до 60°, если исследовали α -полиоксиметилен. Операция продолжалась 3—5 мин. При достижении нужного давления ловушку с α -полиоксиметиленом отсоединяли и ампулу быстро погружали в печь с заданной температурой. Отсчет производили как обычно.

Давление паров толуола создавали так же. Дегазация толуола достигалась последовательным замораживанием его жидким азотом, откачкой, размораживанием, вторичным замораживанием и откачкой. Цикл операций повторяли трижды.

Если давление создавали пневматическими газами, то систему сначала откачивали до остаточного давления 10^{-4} мм, а затем продували сухими чистыми газами.

Результаты измерений и их обсуждение

Изучение кинетики реакции проводилось нами по скорости газовыделения [2]. Выделяющийся при разложении газ поступал в замкнутый объем, и, следовательно, по ходу реакции над образцом повышалось давление мономера. Присутствие мономера могло вызвать протекание вторичных процессов, поэтому необходимо было изучить влияние его давления на скорость разложения.

Как видно из рис. 1, давление газообразного ФА действительно влияет на кинетику разложения нестабилизированного полимера, независимо от температуры, навески и молекулярного веса. Из того же рисунка можно заключить, что эффект вызывается давлением именно ФА, так как азот на ранних стадиях реакции не изменяет скорости разложения по сравнению с вакуумом (кривая 3, рис. 1, a) *. При высоких степенях превращения отклонение вызвано образованием формальдегидной подушки над образцом.

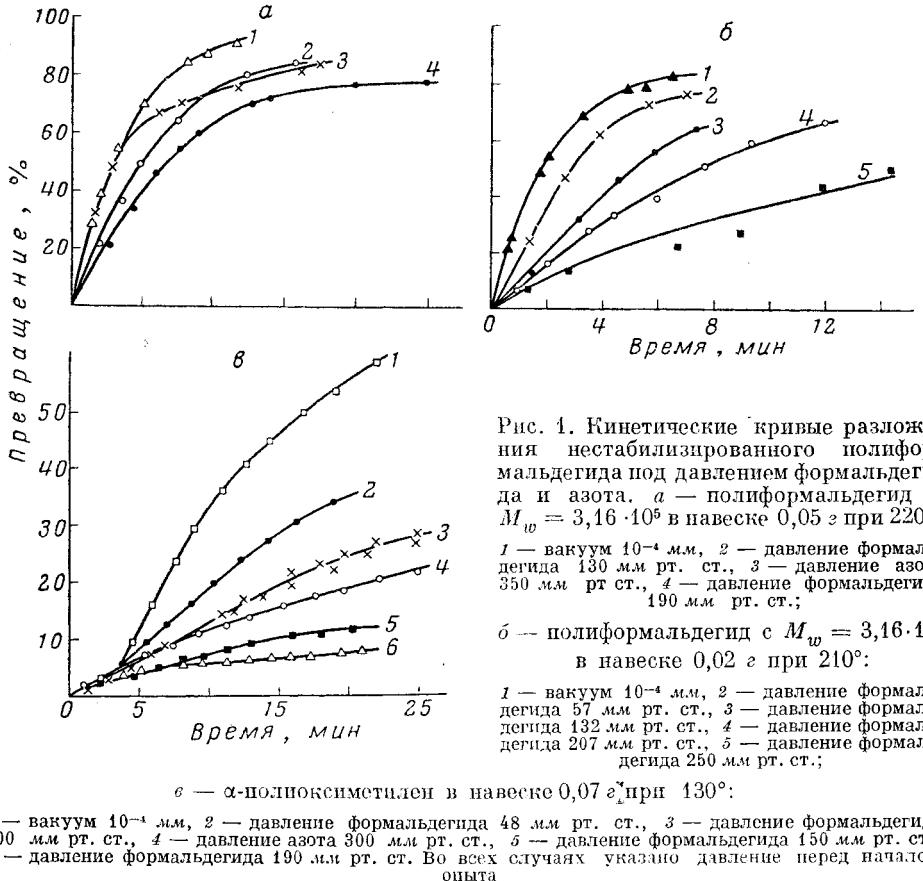


Рис. 1. Кинетические кривые разложения нестабилизированного полиформальдегида под давлением формальдегида и азота. *a* — полиформальдегид с $M_w = 3,16 \cdot 10^5$ в навеске 0,05 г при 220° :
1 — вакуум 10^{-4} мм, 2 — давление формальдегида 130 мм рт. ст., 3 — давление азота 350 мм рт. ст., 4 — давление формальдегида 190 мм рт. ст.;
b — полиформальдегид с $M_w = 3,16 \cdot 10^5$ в навеске 0,02 г при 210° :
1 — вакуум 10^{-4} мм, 2 — давление формальдегида 57 мм рт. ст., 3 — давление формальдегида 132 мм рт. ст., 4 — давление формальдегида 207 мм рт. ст., 5 — давление формальдегида 250 мм рт. ст.;
c — α -полиоксиметилен в навеске 0,07 г при 130° :

1 — вакуум 10^{-4} мм, 2 — давление формальдегида 48 мм рт. ст., 3 — давление формальдегида 100 мм рт. ст., 4 — давление азота 300 мм рт. ст., 5 — давление формальдегида 150 мм рт. ст., 6 — давление формальдегида 190 мм рт. ст. Во всех случаях указано давление перед началом опыта

На рис. 2 представлена зависимость эффективной константы скорости разложения полимеров от давления ФА. Оказалось, что давление мономера совершенно не влияет на скорость разложения полимера, стабилизированного уксусным ангидрилом (кривая 2).

Рассмотрим, в каких реакциях может участвовать мономерный ФА. Наиболее вероятным являются два механизма: 1) мономер способствует протеканию обратной реакции полимеризации; 2) ФА вступает в реакцию передачи цепи, приводящую к гибели активных центров, способных отщеплять мономер.

Представленные выше экспериментальные данные не могут ни подтвердить, ни отрицать первый механизм. Действительно, температура разложения высокомолекулярного нестабилизированного полимера много выше предельной [3], поэтому трудно ожидать протекания обратной реакции полимеризации. Однако можно предположить, что в нашей системе,

* При деструкции α -полиоксиметилена на всех кривых наблюдается пекий период индукции, который может быть связан с разложением параформа или других более низкомолекулярных примесей. Это затрудняет выяснение роли азота при разложении α -полиоксиметилена. Однако и в этом случае хорошо видно, что давление азота в 300 мм рт. ст. оказывается слабее, чем вдвое меньшее давление ФА.

где мономер может взаимодействовать в момент выделения, предельная температура смешена в сторону более высоких температур. С этой точки зрения экспериментальные данные можно объяснить так: при температурах 130—220° протекает обратная реакция полимеризации, вызывая уменьшение скорости разложения при повышении давления мономера. При 280° обратной реакции полимеризации не происходит, так как эта температура выше предельной. Поскольку стабилизированный уксусным ангидридом полимер с заметной скоростью разлагается при 260—280°, для него невозможно получить зависимость скорости разложения от давления мономера.

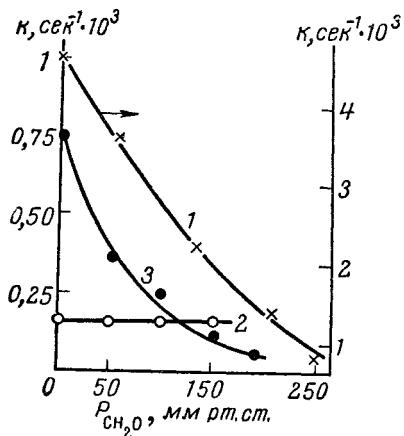


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости разложения от давления формальдегида:

1 — нестабилизированный полимер с $M_w = 3,16 \cdot 10^5$ в навеске 0,02 г при 210°; 2 — стабилизированный полимер с $M_w = 1,38 \cdot 10^5$ в навеске 0,02 г при 280°; 3 — поликсиметилен в навеске 0,07 г при 130°

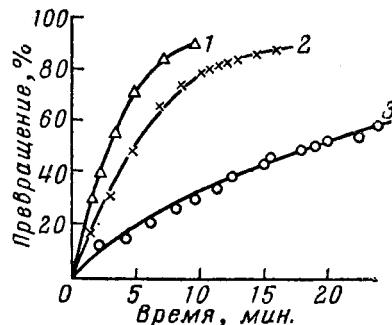
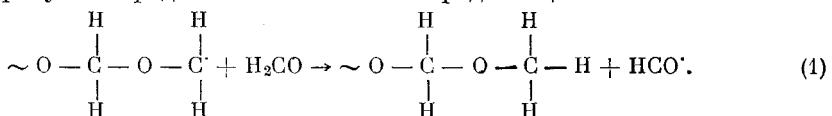


Рис. 3. Кинетические кривые разложения нестабилизированного полиформальдегида с $M_w = 3,16 \cdot 10^5$ в навеске 0,05 г при 220°:

1 — вакуум 10^{-4} мм; 2 — давление толуола 130 мм рт. ст.; 3 — давление толуола 250 мм рт. ст.

Если мономер участвует в реакции передачи цепи, те же экспериментальные данные можно объяснить следующим образом. При разложении нестабилизированных полимеров в результате передачи цепи на мономер образуются более стабильные, чем исходные молекулы, осколки. Чем выше давление мономера, тем больше стабильных осколков. Стабильность осколков близка к стабильности ацетилированного полимера, поэтому влияние давления мономера не сказывается на скорости разложения полимера, стабилизированного уксусным ангидридом.

Таким образом, для однозначного решения вопроса о механизме действия мономера имеющихся экспериментальных данных недостаточно. Наиболее разумно представить механизм передачи цепи как



На конце полимерного осколка возникает метоксильная концевая группа, по прочности мало отличающаяся от ацетильной. Радикал $HCO \cdot$ может уходить из зоны реакции и гибнуть на стенке или распадаться на CO и водород. Энергия активации распада радикала $HCO \cdot$ равна 27 ккал/моль [4]. Вполне вероятно, что наблюдаемое на опыте небольшое превышение давления (табл. 1 в первой статье этой серии [2]) по сравнению с давлением мономера вызвано именно распадом $HCO \cdot$ на CO и водород.

Любое другое вещество, имеющее прочность связи $C - H$, равную прочности $C - H$ -связи в ФА и образующее малоактивный радикал, должно действовать подобным образом. Известно, что толуол образует малоак-

тивный радикал и прочность С — Н-связи в нем близка к прочности С — Н-связи в ФА [5]. Рис. 3 показывает, что давление толуола действительно снижает скорость разложения нестабилизированного полиформальдегида, причем, в отличие от азота, действие проявляется с самого начала разложения и его эффективность близка к эффективности газообразного ФА.

Толуол не может вести обратную реакцию полимеризации. Следовательно, этот опыт однозначно указывает на то, что мономерный ФА вступает в реакцию передачи цепи и образующиеся за счет передачи цепи осколки полимерных молекул более стабильны, чем исходные молекулы нестабилизированного полимера.

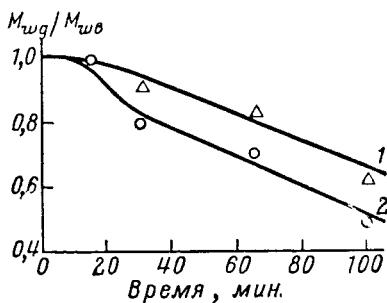


Рис. 4

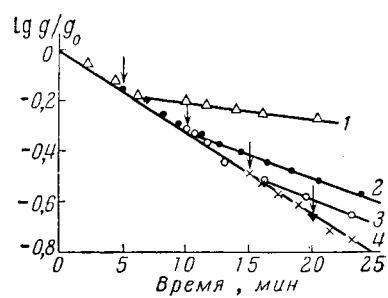


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость отношения молекулярного веса образца при разложении в замкнутом объеме к молекулярному весу при разложении в постоянном вакууме от времени разложения:

1 — стабилизированный полимер с $M_w = 1,38 \cdot 10^5$; 2 — нестабилизированный полимер с $M_w = 3,16 \cdot 10^5$

Рис. 5. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых разложения а-полиоксиметилена в навеске 0,05 г при 130° в зависимости от длительности разложения в постоянном вакууме:

1 — разложение в замкнутом объеме; 2 — после 5-минутного разложения в вакууме; 3 — после 10-минутного разложения в вакууме; 4 — после 15-минутного разложения в вакууме. Точка ▼ получена в результате 20-минутного разложения в постоянном вакууме

Наиболее просто представить реакцию передачи цепи, исходя из предположения о радикальной природе активного центра, как это сделано в схеме (1). Вполне возможно, что при ионно-цепном механизме может также протекать реакция передачи цепи с указанными реагентами. Для выяснения природы активного центра будет проведено специальное исследование. Предварительно можно сказать, что добавки инициатора реакции полимеризации (стеарата кальция) ни коим образом не сказались на скорости термического разложения. В случае ионного характера активного центра можно было ожидать изменения этой скорости.

Наличие реакции передачи цепи должно существенным образом изменить величину молекулярного веса. В присутствии мономера молекулярный вес во время разложения должен падать сильнее, чем при быстром удалении его из зоны реакции, например, вымораживанием. Та же картина должна наблюдаться и для стабилизированного уксусным ангидридом полимера. Действительно, хотя реакция передачи цепи в последнем случае не влияет на кинетику газовыделения, она сказывается на изменении молекулярного веса. Рис. 4 показывает, что эксперимент хорошо согласуется с этим утверждением. Менее резкое изменение молекулярного веса в случае стабилизированного полимера по сравнению с нестабилизированным можно объяснить следующим образом. Стабилизированный полимер разлагался при более высокой температуре (280°), поэтому осколки полимера могли разлагаться наряду с исходными молекулами. У нестабилизирован-

ного полимера осколки из-за сравнительно низкой температуры реакции практически полностью стабильны.

Поскольку наличие реакции передачи цепи на мономер твердо установлено, интересно посмотреть, какую роль играет передача цепи в отклонении реакции от закона первого порядка. На рис. 5 представлены полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых разложения α -полиоксиметилена *. Кривая I получена при проведении реакции в замкнутом объеме. Остальные кривые получены следующим образом: до момента времени, отмеченного вертикальной стрелкой, образец разлагался в объеме, соединенный с охлаждаемой жидким азотом ловушкой. В течение этого времени давления в системе не возникало. В момент времени, отмеченный вертикальной стрелкой, ловушку отсоединяли и разложение происходило в замкнутом объеме **.

Как видно из рисунка, гибель активных центров с образованием стабильных осколков главным образом происходит в результате реакции передачи цепи. Та же картина наблюдается и для высокомолекулярного нестабилизированного полиформальдегида.

Выводы

1. Установлено, что мономерный формальдегид вступает в реакцию передачи цепи, вызывая гибель активных центров, способных отщеплять мономер.
2. Показано, что реакция передачи цепи влияет как на кинетику газоизделия, так и на молекулярный вес нестабилизированного полимера. У стабилизированного уксусным ангидрилом полимера в результате указанной реакции меняется только молекулярный вес.
3. Высказано предположение о радикальной природе активного центра.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 861, 1963.
2. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 986, 1963.
3. F. S. Dainton, K. J. Livin, Trans. Faraday Soc., 55, 61, 1959.
4. R. Klein, L. J. Schone, J. Chem. Phys., 24, 1094, 1956.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 29.

THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE. III. CHAIN TRANSFER REACTION IN THE THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION

L. A. Dudina, N. S. Enikolopyan

Summary

The thermal degradation kinetics of formaldehyde polymers showed that monomeric formaldehyde resulting from the degradation participates in the chain transfer reaction. This is accompanied by destruction of an active center, capable of liberating the monomer, and stabilization of the fragment formed. The stability of the end group of the fragment approaches that of an acetyl end group. It has been suggested that the active center is a radical.

* Эксперимент по разложению α -полиоксиметилен выполнена О. М. Козьминых.

** Степень превращения за время, когда выделяющийся мономер вымораживался, определяли по потере веса.