

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 3

УДК 678.01:54:678.55

О ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская

Известно, что простые полиэфиры (полиформальдегид, полиэтиленоксид, полипропиленоксид) менее термостабильны, чем полиолефины сходного строения (полиэтилен, полипропилен). Мадорский [1] объясняет это большей прочностью С—С-связи по сравнению с С—О-связью. Значения энергий С—С- и С—О-связей, которые определены лишь для немногих сравнительно простых по строению веществ и представлены в ряде монографий, обзоров и справочных изданиях, например [2—5], не подтверждают предположение Мадорского. Средние величины энергий этих связей в соединениях, моделирующих строение указанных полимеров, находятся в интервале 80—85 ккал/моль и, по-видимому, близки, хотя известны отклонения в этих величинах для той или другой связи.

Мы изучили продукты термической деструкции трех простых полиэфиров: политетраметиленоксида — $\sim (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \sim$; полигексаметиленоксида — $\sim (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \sim$ и полидиоксолана — $\sim (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n \sim$, полагая таким путем получить представление как о сравнительной прочности С—С- и С—О-связей в полиэфирах, так и о механизме деструкции.

Термическую деструкцию политетраметиленоксида исследовали в работе [6], где показали статистический характер распада макроцепи, определили первый кинетический порядок по полимеру и энергию активации (46 ккал/моль) брутто-процесса. Авторы обнаружили в деструктированном полимере в большом количестве карбонильные группы, что дало им основание предположить распад политетраметиленоксида по С—О-связям.

В литературе отсутствуют данные о термической деструкции полидиоксолана и полигексаметиленоксида.

Методика и объекты исследования

Политетраметиленоксид (ПТМО) и полидиоксолан (ПДО) получали полимеризацией соответственно тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана в блоке при комнатной температуре с использованием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в качестве катализатора. Выделение и очистка полимеров проведены по методикам, описанным в работах [7, 8], соответственно для ПТМО и ПДО. Молекулярный вес исследованных образцов равен $\sim 20\,000$.

Полигексаметиленоксид (ПГМО) получали поликонденсацией 1,6-гександиола по методике, взятой нами из работы [9]. Молекулярный вес исследованного образца равен $\sim 10\,000$.

Термическую деструкцию проводили в калиброванных ампулах с давлением остаточных газов $< 10^{-3}$ мм. Навеска образца в зависимости от температуры опыта составляла 1, 5, 10 или 20 мг. Специальными опытами было показано, что при навеске 50 мг деструкция полимера еще протекает в кинетической области.

Кинетику брутто-процесса деструкции исследовали с помощью термографической установки фирмы DAM (Франция), позволяющей проводить эксперименты как в изотермическом режиме, так и при непрерывном росте температуры в условиях динамического вакуума ($\sim 10^{-4}$ мм).

Летучие продукты анализировали газохроматографическим методом на стандартных колонках Перкин — Эльмер, а также масс-спектрометрически. Используя ИК-спектроскопию, наблюдали изменения, происходящие в полимере при деструкции.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кинетические кривые разложения ПДО и ПГМО, снятые при различных температурах. Эти кривые трансформируются в прямые линии в полулогарифмических координатах (рис. 2), что свидетельствует о формальном первом кинетическом порядке брутто-процесса деструкции ПДО и ПГМО. На рис. 3 показаны термогравиметрические кривые полизифиров. Из рисунка видно, что термостабильность уменьшается в ряду ПГМО > ПТМО > ПДО. Однако брутто-энергии активации этих полизифиров, которые были определены из термогравиметрических данных, а также по температурным зависимостям начальных скоростей разложения в изотермическом режиме, оказались очень близкими и соответствуют величине 50 ± 2 ккал/моль.

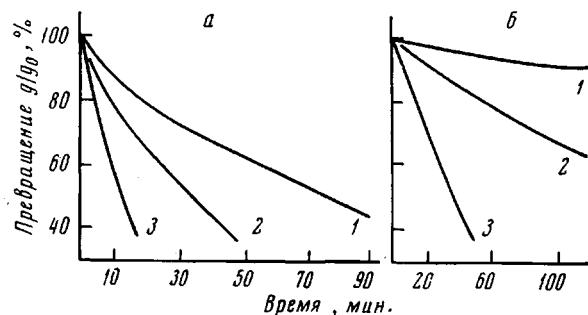


Рис. 1. Термическое разложение простых полизифиров при различных температурах:
а — ПДО: 1 — 314; 2 — 324; 3 — 338°; б — ПГМО: 1 — 321;
2 — 338; 3 — 365°

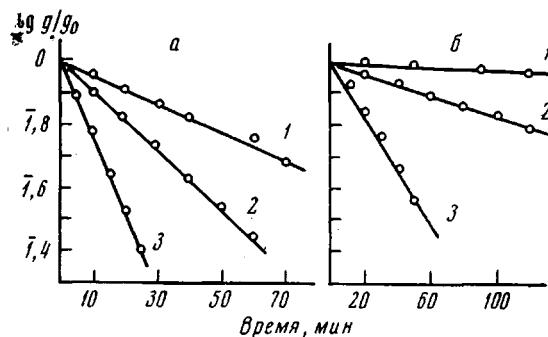


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых, представленных на рис. 1: а — ПДО, б — ПГМО

сности имеют вид прямых линий, имитируя нулевой кинетический порядок, что объясняется ничтожной степенью конверсии полимера ($\leq 1\%$) и полной термической стабильностью образующихся продуктов. Скорости образования при 347° бутана, пропана, масляного альдегида и этилена — продуктов, образующихся с наибольшим выходом, относятся как 100 : 15 : 7 : 1,5.

Ниже представлены энергии активации образования основных летучих продуктов, а также альдегидных карбонильных групп, возникающих в большом количестве в ПТМО при деструкции.

Продукт деструкции	бутан	пропан	масляный альдегид	$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	этан	акетальдегид, пропионовый альдегид
Энергия активации, ккал/моль	45	78	49	<50	~70	>70

В продуктах деструкции ПГМО были идентифицированы: углеводороды, насыщенные и ненасыщенные, от метана до *n*-гексана и циклогексана; альдегиды C₁—C₆, а также водород, вода и следы гексанола. Как и в случае ПТМО, в наибольшем количестве образуются вещества с числом углеводородных атомов, равным числу углеродных атомов в мономерном звене или на один меньше (за исключением этилена): гексан, пентан, капроновый альдегид.

Такая же закономерность наблюдается при деструкции ПДО, где основными продуктами являются этилен, этан, этилформиат, ацетальдегид и метан. Кроме того, были идентифицированы пропан, пропилен, бутан (рис. 5), водород, диоксолан, вода и метилформиат. Образование формиатов, которые отсутствуют при деструкции ПТМО и ПГМО, очевидно, является следствием особого строения мономерного звена ПДО, содержащего ацетальную связь.

В деструктированных ПГМО и ПДО на начальных стадиях процесса в большом количестве образуются карбонил-содержащие функциональные группы: альдегидные в ПГМО ($\nu = 1735 \text{ см}^{-1}$) и главным образом формильные в ПДО (появление двух полос поглощения с $\nu = 1735$ и 1180 см^{-1}).

Таким образом, термическая деструкция всех трех простых полиэфиров характеризуется рядом общих признаков: одной величиной брутто-энергии активации, первым кинетическим порядком разложения, качественно одинаковым (с учетом строения мономерного звена) спектром продуктов дест-

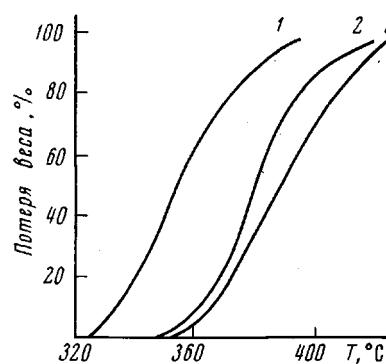


Рис. 3. Термогравиметрические кривые разложения (скорость повышения температуры 3 град/мин): 1 — ПДО, 2 — ПТМО, 3 — ПГМО

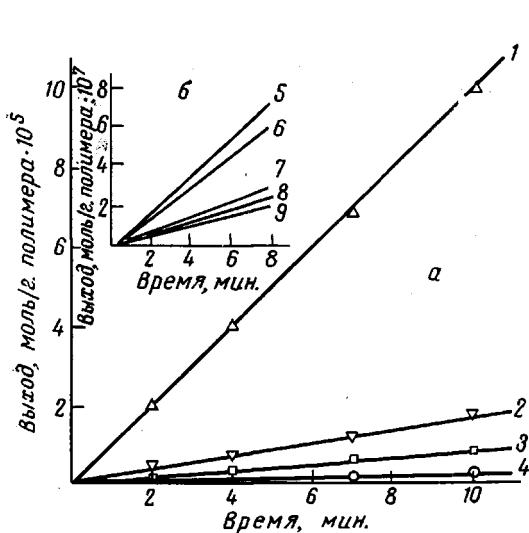


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые накопления продуктов деструкции ПТМО (347°):
1 — бутан, 2 — пропан, 3 — масляный альдегид, 4 — этилен; 5 — ацетальдегид,
6 — пропионовый альдегид, 7 — пропилен, 8 — этан, 9 — метан

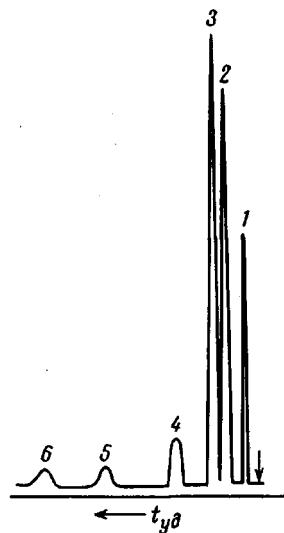


Рис. 5

Рис. 5. Хроматограмма углеводородов, образующихся при деструкции ПДО (колонка J 125°):
1 — метан ($\times 2$), 2 — этан, 3 — этилен ($\times 32$), 4 — пропан, 5 — пропилен, 6 — бутан

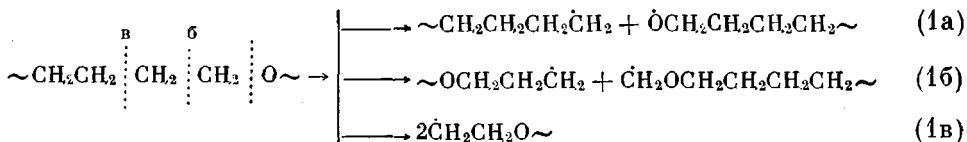
рукции. Есть все основания считать, что процесс деструкции протекает в изученных полимерах по одному механизму, предлагаемому ниже на примере ПТМО.

Предельная температура полимеризации тетрагидрофурана, протекающей по ионному механизму, равна 85° [10]. Если бы активный центр, возникающий при термической деструкции ПТМО, имел ионную природу (карбониевый или оксониевый ион), то основным, если не единственным продуктом деструкции, был бы тетрагидрофуран. Однако разнообразие продуктов, среди которых преобладают углеводороды, высокое значение энергии активации как брутто-процесса, так и выхода отдельных продуктов свидетельствуют о радикальной природе активного центра.

Гомолитический распад С—О- и С—С-связей требует по самой низкой оценке ~70 ккал/моль, что почти на 20 ккал/моль превышает брутто-энергию активации разложения ПТМО. Такое уменьшение энергии активации возможно в двух случаях: 1) радикальный процесс развивается цепным путем; 2) в полимере присутствуют слабые связи (перекисные группы, двойные связи и т. п.). Предшествующая экспериментам термообработка образцов (200°, вакуум) и сохранение постоянной величины энергии активации вплоть до достаточно глубоких стадий разложения полимера исключает присутствие слабых связей в макромолекуле. Таким образом, следует считать, что термическая деструкция ПТМО протекает по радикально-цепному механизму.

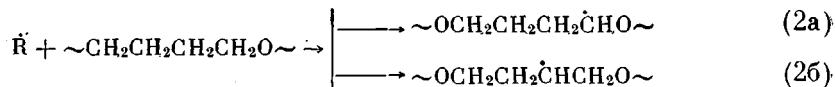
Радикально-цепной механизм крекинга органических веществ хорошо разработан для низкомолекулярных соединений различных классов и в общем случае описывается известной схемой Райса — Герффельда, которая состоит из последовательности реакций инициирования, развития и обрыва кинетических цепей.

Распад структурной единицы макроцепи ПТМО в реакции инициирования принципиально возможен в трех местах:



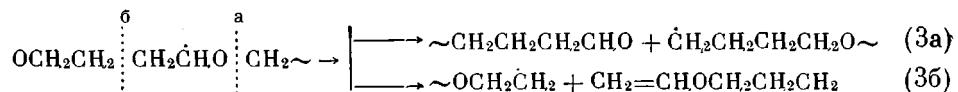
Реализация того или иного направления распада определяется исключительно прочностью связей С—О, а- и β-С—С в ПТМО.

Реакция продолжения цепи первого порядка имеет два варианта:



Из работ по окислению низкомолекулярных простых эфиров [11] известно, что атом водорода, находящийся в а-положении к эфирной связи, намного подвижнее β-атома водорода. Изучая окисление ПТМО, мы оценили это различие в 4–6 ккал/моль [12], что позволяет в исследованном интервале температур пренебречь реакцией (2б).

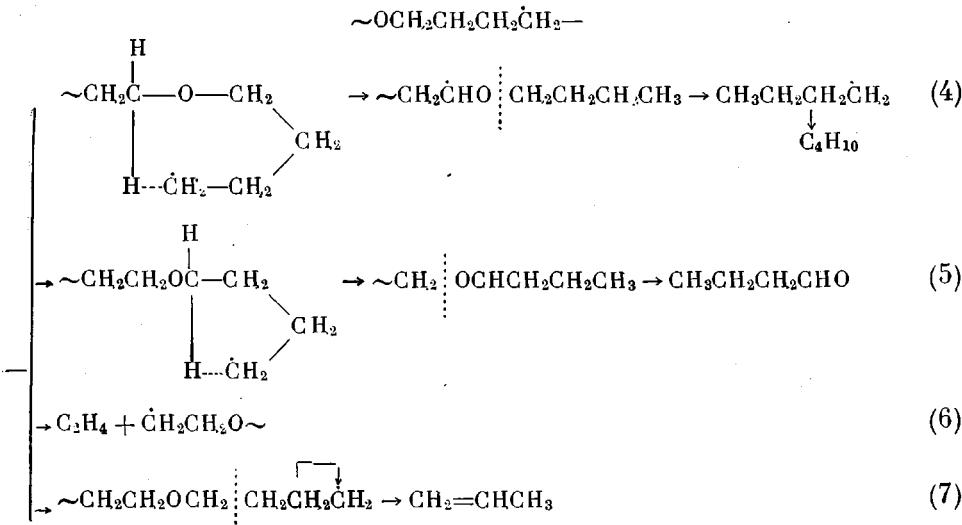
Продолжение цепи второго порядка происходит при распаде срединного макрорадикала (2а). Возможны два направления такого распада:



Реакции (3а) и (3б) являются обратными реакциями присоединения радикалов к двойным связям С=О и С=C, теплоты и энергии активации которых известны с точностью, достаточной для обобщающих оценок [13, 14]: 11–15 и 3–7 ккал/моль для С—О-связи; 25–27 и 2–3 ккал/моль

для С—С-связи. Из этих данных можно оценить величины энергий активации обратных реакций, т. е. реакций (3а) и (3б). Легко видеть, что распад макрорадикала (2а) по направлению (3а) идет с энергией активации, на 5–16 ккал/моль меньшей, чем распад по направлению (3б), что позволяет пренебречь последним. Образование в полимере на начальных стадиях процесса исключительно полимерных альдегидов, энергия активации образования которых близка энергии активации цепного процесса, подтверждает этот вывод.

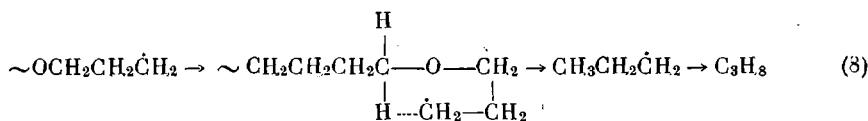
Таким образом, концевой макрорадикал (За) ведет кинетическую цепь и является, очевидно, основным источником возникновения летучих продуктов деструкции. Простые соображения показывают, что последнее происходит в результате мономолекулярных реакций концевого радикала, главным образом реакций изомеризации [12]:



Скорость образования того или иного продукта по реакциям (4) – (7) определяется энергетикой превращения концевого радикала (3а) (например, в реакциях (4) и (5) — напряженностью переходного циклического комплекса), а также энергетикой и стерическими затруднениями последующего превращения низкомолекулярных радикалов в летучие продукты.

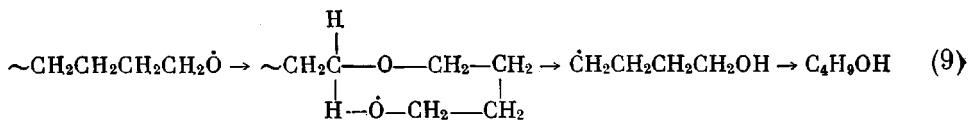
Для продуктов, схема образования которых предложена в реакциях (4) — (7), такая закономерность качественно соблюдается. Весьма неожиданным представляется тот факт, что величины энергий активации выделения двух главных продуктов — бутана и пропана — отличаются на ~ 30 ккал/моль, в то время как скорости их образования — величины одного порядка. Следует также отметить, что образование пропана из макрорадикала (За) по сравнению с другими продуктами является очень сложным и менее вероятным.

Поскольку, как показано выше, реакции (2а) и (3а) — практически реализуемое направление цепного процесса деструкции ПТМО, единственным объяснением последнего экспериментального факта служит предположение о нецепном, но радикальном (высокая энергия активации) пути образования пропана, что возможно лишь при первичном распаде макрополиэтилена на радикалы. Наиболее подходит для этого реакция (1б). Концевой макрорадикал $\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$, образующийся в этом случае, отщепляет пропан, подобно тому как макрорадикал (3а) отщепляет бутан:

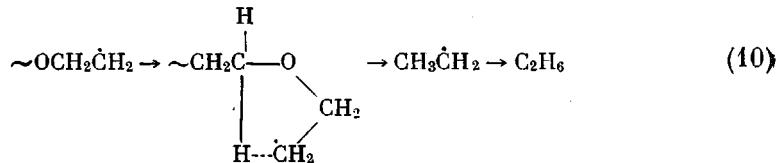


Так как превращение макрорадикалов (1б) и (За) в пропан и бутан соответственно происходит одинаково, если пренебречь разницей в энергиях циклизации в переходном комплексе (об этом см. ниже), очевидно, что скорости образования этих продуктов определяются скоростями образования исходных макрорадикалов. Поэтому можно утверждать, что скорость образования радикала (За), ведущего кинетическую цепь деструкции, в ~ 10 раз больше скорости образования радикала, возникающего при первичном разрыве макромолекулы. Столь незначительное преимущество энергетически выгодного цепного процесса (~ 50 ккал/моль) над актом инициирования, требующим большого количества энергии (~ 70 ккал/моль), объясняется, по нашему мнению, огромными стерическими затруднениями бимолекулярной реакции передачи цепи: $R' + RH \rightarrow R'H + R$ в полимерах. Недавно Пудовым [15] было показано, что стерический фактор в реакции отрыва атома водорода от полимера низкомолекулярными алкильными радикалами достигает 10^{-8} , тогда как в низкомолекулярных системах он редко бывает меньше 10^{-4} [13].

Рассмотрим возможный вклад других реакций, а именно (1а) и (1в), в акт инициирования. При первичном распаде ПТМО (1а) образуются концевые макрорадикалы: алкильный — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}} \sim$ и алcoxильный — $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$. Первый радикал идентичен радикалу (За), ведущему кинетическую цепь деструкции. Очевидно, основным продуктом его превращения также является бутан, однако «некепенного» происхождения, т. е. с высокой энергией активации образования. В результате внутримолекулярного превращения второго радикала образуется *n*-бутанол:



Распад полимера по β -С—С-связи приводит к появлению двух макрорадикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$, превращение которых по типу (8) и (9) завершается выделением этана:



Сравнив выход некепенных продуктов, можно получить представление о вкладе соответствующей реакции первичного распада полимера на радикалы. Энергия активации превращения концевого макрорадикала в летучий продукт складывается из энергетических затрат в следующих элементарных стадиях: 1) образование переходного циклического комплекса (ПЦК); 2) отрыв радикалом α -атома водорода следующего мономерного звена; 3) распад срединного макрорадикала с отщеплением низкомолекулярного радикала; 4) отрыв атома водорода низкомолекулярным радикалом.

В реакциях (8) — (10), а также в реакции (4) для некепенного макрорадикала $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ образуются 5-, 6-, 7- и 8-членные ПЦК, энергия деформации которых неизвестна. Так как в ПЦК отсутствует жесткая ковалентная связь между реагирующими центрами, энергия деформации ПЦК меньше энергии деформации оксацикланов — циклических соединений, моделирующих ПЦК в полиэфирах, а тем более циклоалканов с той же величиной кольца. Однако есть все основания считать, что в ПЦК соблюдается

общий для циклических соединений характер изменения напряженности цикла в зависимости от величины кольца. Поэтому, зная напряженность хотя бы одного ПЦК по сравнению с ненапряженным 6-членным циклом, можно оценить напряженность и в остальных.

Пожалуй, лишь в работе Раста [16] приведены данные о влиянии размера ПЦК на выход продукта при прочих равных условиях. Автор изучал жидкокфазное окисление (120°) диметилалканов, идущее по цепному механизму, включающему внутримолекулярный отрыв атома водорода в радикале $\text{R}\dot{\text{O}}_2$. В зависимости от взаимного расположения заместителей этот отрыв, приводящий к образованию дигидроперекиси, идет через 5-, 6-, 7- и 8-членные ПЦК. Количество дигидроперекиси были определены в углеводородах, где реакция отрыва идет через 6- и 7-членные ПЦК; в остальных случаях был установлен факт их образования. Используя результаты этой работы, мы оценили увеличение напряженности в 7-членном ПЦК по сравнению с 6-членным в $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$. По аналогии с циклическими соединениями [17, 18], напряженность в 5-членном ПЦК принимаем равной также $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$, а в 8-членном на 50–200% больше, т. е. 1–2 ккал/моль .

В ПЦК происходит разрыв C—H-связи, находящейся в α -положении к эфирной связи, и образование C—H-связи у первичного атома углерода в реакциях (4), (8) и (10) и O—H-связи в реакции (9). Энергию первичной связи C—H в алканах нормального строения оценивают в 97 ккал/моль . Энергия O—H-связи в спиртах слабо зависит от длины углеводородного остатка и принимается равной $\sim 102 \text{ ккал/моль}$. Таким образом, в реакции (9) тепловой эффект на 5 ккал/моль больше, чем в реакциях (4), (8) и (10), что приводит в соответствии с правилом Поляни – Семенова к снижению энергии активации реакции (9) по сравнению с другими реакциями на $\sim 2 \text{ ккал/моль}$, компенсируя тем самым проигрыш в энергии при образовании ПЦК.

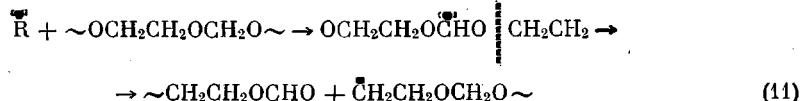
Легко видеть, что последующие превращения образовавшегося после отрыва водорода срединного макрорадикала вплоть до выделения продукта одинаковы для всех реакций. Суммируя энергетические затраты в элементарных стадиях, приходим к выводу, что реакции (4), (8)–(10) идут с приблизительно одинаковыми брутто-энергиями активации. Следовательно, выход нецепного продукта прямо пропорционален скорости образования соответствующего нецепного макрорадикала.

Поскольку при деструкции отсутствует абсолютно «цепной» продукт, вклад нецепной составляющей в образование бутана определить невозможно; поэтому о первоначальном распаде C—O-связи следует судить по бутанолу. Выход последнего настолько ничтожен, что находился на грани аналитических возможностей приборов, — по меньшей мере в 10^3 раз меньше выхода пропана. Следовательно, реакцией (1а) можно пренебречь. К аналогичному выводу относительно реакции (1в) приводят сравнение выхода этана (даже без учета возможности его образования в реакции (6)) и пропана.

Таким образом, первоначальный распад ПТМО на радикалы происходит практически лишь по α -C—C-связи, которая, очевидно, и является наиболее слабым местом в мономерном звене ПТМО.

Мы считаем, что механизм термической деструкции ПГМО и ПДО как в целом, так и по путям образования отдельных продуктов аналогичен предлагаемому выше механизму деструкции ПТМО и поэтому не требует особого рассмотрения, за исключением реакции передачи цепи первого порядка в ПДО, в мономерном звене которого имеются два типа α -атомов водорода — эфирный и ацетальный. Подавляющее преобладание в продуктах деструкции соединений, содержащих в том или ином виде этиленовый фрагмент мономерного звена (этан, этилен, этилформиат, ацетальдегид), свидетельствует о значительно большей подвижности ацетального атома водорода, что впрочем подтверждается результатами, полученными при

окислении 1,3-диоксолана [19], т. е.



Интересно образование при деструкции ПДО углеводородов, содержащих 3 и 4 атома углерода. Следует сказать, что углеводороды с большим числом углеродных атомов, чем имеется в мономерном звене, были идентифицированы нами при деструкции ПТМО и еще ранее — полиформальдегида [20]. Образование таких углеводородов легко объясняется реакциями рекомбинации (квадратичными и перекрестными) низкомолекулярных алкильных радикалов, схемы образования которых приведены выше. Другая возможная причина появления таких продуктов обсуждалась нами в работе [20].

Авторы благодарны М. В. Котрелеву за содействие в проведении некоторых экспериментов и интерес к работе в целом.

Выводы

1. Изучены кинетика брутто-процесса и состав продуктов термической деструкции трех простых полиэфиров: политетраметиленоксида, полигексаметиленоксида и полидиоксолана.

2. Установлено, что для всех изученных полимеров процесс деструкции протекает по радикально-цепному механизму. Показано, что инициирование цепного процесса происходит при разрыве C—C-связи, находящейся в α -положении к эфирной связи. Развитие цепного процесса приводит к распаду последней.

3. Предложены пути образования основных продуктов деструкции.
Научно-исследовательский институт Поступила в редакцию
пластика масс 18 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский, Термическое разложение полимеров, изд-во «Мир», 1967, гл. XI.
2. E. W. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1954, Chs. III, IV.
3. K. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, изд-во «Мир», 1964.
4. Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
5. J. Kepp, Chem. Rev., 66, 465, 1966.
6. A. Davis, J. Golden, Polymer Preprints, 5, 461, 1964.
7. S. Ali, M. Huglin, Makromolek. Chem., 84, 117, 1965.
8. W. Gresham, Пат. США 2395265, 1946.
9. K. Yamamoto, H. Fujita, Polymer, 7, 557, 1966.
10. M. Dreyfuss, R. Dreyfuss, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2179, 1966.
11. A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251, 1958.
12. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, Высокомолек. соед., А9, 1587, 1967.
13. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, гл. I и II.
14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, гл. X.
15. О. А. Запорожская, В. С. Пудов, Докл. АН СССР, 189, 109, 1969.
16. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4000, 1957.
17. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Успехи химии, 29, 470, 1960.
18. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Основы химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1961, гл. VII.
19. A. Rieche, H. Seyfarth, Angew. Chem., 78, 269, 1966.
20. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, М. В. Котрелев, Высокомолек. соед., Б10, 399, 1968.

PRODUCTS OF THERMAL DEGRADATION OF SOME POLYETHERS

A. B. Blumenfeld, B. M. Kovarskaya
Summary

Kinetics and products of degradation of polytetramethyleneoxide, polyhexamethyleneoxide and polydioxolane have been studied. On the basis of the experimental data general radical-chain scheme of the degradation in these systems has been proposed.