

УДК 541.(64+8):546.226

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заикоз*

Деструкции полиоксиметилендиола (ПОМ-ОН) в кислых средах посвящено значительное количество работ. Исследования проводились в органических растворителях с небольшими добавками слабых кислот, в суспензиях [1] и в растворах [2—4], причем в зависимости от природы кислоты и температуры лимитирующей стадией была либо деполимеризация, либо ацидолитическое расщепление цепи по закону случая.

Настоящая работа посвящена изучению деструкции ПОМ-ОН в широком интервале концентраций водных растворов серной кислоты и температур, чтобы выяснить влияние этих двух факторов на соотношение между реакциями деполимеризации и расщепления цепи по закону случая в процессе деструкции. Для исследования использовали ПОМ-ОН с  $\bar{M}_n = 220\,000$  и 7000 ( $\alpha$ -окись). Полимер в виде порошка (0,1 г) вводили в интенсивно перемешиваемый раствор серной кислоты (3 мл), помещенный в термостатированном реакционном сосуде; в течение опыта полимер находился в суспендированном состоянии. Небольшое количество полимера исключало влияние продуктов реакции на свойства растворов кислоты. Через определенные промежутки времени раствор кислоты разбавляли холодной водой, полимер промывали до нейтральной реакции, отфильтровывали, высушивали и взвешивали. Одновременно определяли  $\bar{M}_n$  полимера в диметилформамиде при 150° [5].

В общем случае при деструкции ПОМ-ОН может происходить реакция деполимеризации, приводящая к потере массы полимера

$$-dm/dt = k_{dep}[-OCH_2OH], \quad (1)$$

где  $m$  — текущая масса полимера в момент времени  $t$ ;  $[-OCH_2OH]$  — концентрация концевых групп, являющихся активными центрами деполимеризации, и реакция расщепления цепи по закону случая, приводящая в основном к увеличению концентрации концевых групп, т. е. к падению молекулярного веса

$$d[-OCH_2OH]/dt = k_{scpl}[-OCH_2O-], \quad (2)$$

где  $k_{scpl}$  — константа распада по закону случая;  $[-OCH_2O-]$  — концентрация ацетальных связей.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые изменения массы полимера в процессе гидролиза в 35%-ной  $H_2SO_4$  при 35°. Аналогичные кривые получены и при других экспериментальных условиях. Кинетические кривые имеют первый порядок по массе полимера, при этом для низкомолекулярного полимера первый порядок сохраняется вплоть до высоких степеней превращения, а для высокомолекулярного полимера только до 30—40% превращения. Для объяснения этих данных нами были сделаны два предположения:

а) деструкция происходит в кинетической области в насыщенных кислотой гранулах порошка, т. е. возможно использование объемных концентраций \*;

б) концентрация концевых групп сохраняется практически постоянной, так как в противном случае реакция деструкции имела бы автокатализический характер. Используя метод стационарного состояния, это условие можно выразить следующим образом:

$$d[-\text{OCH}_2\text{OH}] / dt = k_{\text{з.сл}} [-\text{OCH}_2\text{O}-] - k_{\text{обр}} [-\text{OCH}_2\text{OH}] = 0, \quad (3)$$

где  $k_{\text{обр}}$  — константа гибели активных центров дешолимеризации вследствие выгорания полимерной цепи.

Из уравнения (3) получаем

$$[-\text{OCH}_2\text{OH}] = \frac{k_{\text{з.сл}} [-\text{OCH}_2\text{O}-]}{k_{\text{обр}}} \quad (4)$$

Учитывая, что текущая концентрация активных центров деполимеризации равна сумме концентраций начальных концевых групп полимера и концентраций концевых групп, образующихся согласно равенству (4), из уравнения (1) получаем

$$-dm / dt = m k_{\text{деп}} (1 / \bar{M}_{n_0} + k'_{\text{з.сл}} / k_{\text{обр}}), \quad (5)$$

где  $k'_{\text{з.сл}} = k_{\text{з.сл}} [-\text{OCH}_2\text{O}-]$ ,  $\bar{M}_{n_0}$  — начальный среднечисленный молекулярный вес полимера, который согласно данным работы [2] может быть оценен по формуле

$$\bar{M}_{n_0} \approx \bar{M}_{v_0} / 4 \quad (6)$$

При интегрировании уравнения (5) получаем

$$-2,3 \lg (m / m_0) = k_{\text{эфф}} t, \quad (7)$$

где  $k_{\text{эфф}} = k_{\text{деп}} (1 / \bar{M}_{n_0} + k'_{\text{з.сл}} / k_{\text{обр}})$ .

Уравнение (7) удовлетворительно описывает изменение массы полимера при различных температурах и концентрациях кислоты. Значения  $k_{\text{эфф}}$  приведены в табл. 1 и 2. Что же касается изменения молекулярного веса полимера во времени, то, учитывая сложный характер процесса деструкции и приближенный характер зависимости (6), математическая обработка этих кинетических кривых в настоящее время затруднена. Если предположить, что уменьшение молекулярного веса в основном обусловлено реакцией расщепления цепи по закону случая, то можно рассчитать  $k_{\text{з.сл}}$  (табл. 1) для небольших степеней превращения по уравнению

$$\frac{1}{\bar{P}_t} - \frac{1}{\bar{P}_0} = k_{\text{з.сл}} t, \quad (8)$$

где  $\bar{P}$  — среднечисленная степень полимеризации. Зависимость  $k_{\text{эфф}}$  от температуры для высокомолекулярного полимера удовлетворительно

\* В пользу сделанного предположения можно привести довольно высокое значение коэффициента диффузии воды в пленку ПОМ с ацетатными концевыми группами при  $25^\circ$ ,  $D = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  [6].

описывается уравнением Аррениуса. Эффективные энергии активации соответственно равны  $19 \pm 1$  и  $17 \pm 1$  ккал/моль, причем для обоих полимеров имеется тенденция небольшого уменьшения энергии активации с

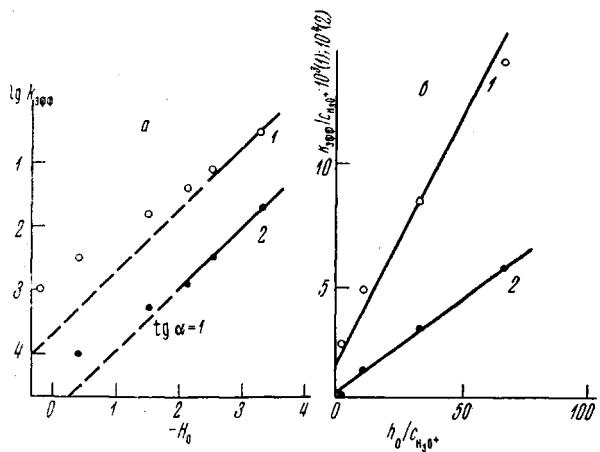


Рис. 2. Зависимость  $\lg k_{\text{эфф}}$  от  $H_0$  (а) и определение  $k'_{\text{деп}}$  по уравнению (12) (б) ПОМ-ОН с  $M_v = 7000$  (1) и  $220\,000$  (2) при  $25^\circ$

уменьшением концентрации кислоты и температуры. Энергия активации реакции расщепления цепи по закону случая составляет  $27 \pm 1$  ккал/моль.

Таблица 1

Эффективные константы скорости процесса деструкции и константы скорости расщепления по закону случая ПОМ-ОН с  $M_v = 220\,000$  при различных концентрациях  $H_2SO_4$  и температурах

$H_2SO_4$ , вес. %	$T, ^\circ C$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$k_3 \cdot \text{сл} \cdot 10^6, \text{мин}^{-1}$
10	25		0,016
	45		0,12
	60	0,23	0,15
	70	0,70	2,6
	25	0,06	0,16
	45	0,46	1,0
25	60	1,4	6,40
	70	4,2	22,0
	25	0,16	0,12
	25	0,32	0,41
35	45	1,5	4,30
	60	6,3	32,0
	25	0,3	0,43
	35	1,0	
40	37	1,5	4,80
	45	3,7	16,0
	50	7,4	25,0
50	20	1,2	0,71
	25	3,8	1,80
	35	9,0	

Таблица 2

Эффективные константы скорости процесса деструкции ПОМ-ОН с  $M_v = 7000$  при различных температурах и концентрациях  $H_2SO_4$

$H_2SO_4$ , вес. %	$T, ^\circ C$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$
5	50	1,0
	60	3,0
	70	6,0
	10	0,8
	35	3,0
	60	6,0
25	25	1,5
	35	3,5
	50	14,5
	35	4,0
35	35	12,5
	40	25
	50	7,0
50	25	30,0
	50	25

Мы исследовали зависимость логарифма эффективной константы скорости деструкции ПОМ-ОН различного молекулярного веса от

функции кислотности  $H_0$  (рис. 2, а). Сложный характер этой зависимости (с уменьшением концентрации кислоты тангенс угла наклона уменьшается), по нашему мнению, обусловлен различным вкладом в процесс деструкции реакции деполимеризации и расщепления цепи по закону случая. По-

следняя реакция подчиняется закономерностям специфического кислотно-катализа и происходит по механизму А-1 [7, 8], согласно которому

$$k_{\text{а-сл}} = \frac{k''_{\text{а-сл}}}{K_{\text{в}}} h_0, \quad (9)$$

где  $k''_{\text{а-сл}}$  — истинная константа скорости распада ацетальной связи,  $K_{\text{в}}$  — константа основности ацетальной связи,  $h_0$  — кислотность среды.

Действительно,  $k_{\text{а-сл}}$ , рассчитанные по уравнению (8), хорошо описываются уравнением (9) в его логарифмической форме (табл. 3). Значе-

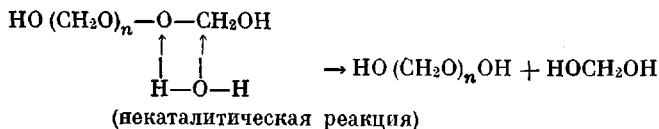
Таблица 3

Зависимость  $\lg k_{\text{афф}}$  распада по закону случая от  $H_0$  для ПОМ-ОН с  $M_{v_0} = 220\,000$

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	$\lg k_{\text{а-сл}} (25^\circ)$	$-H_0$	$\lg k_{\text{а-сл}} + H_0$
10	-7,6	0,40	-8,0
25	-6,65	1,45	-8,1
35	-5,92	2,15	-8,1
40	-5,37	2,55	-7,9
50	-4,75	3,20	-8,0

ние  $k''_{\text{а-сл}}/K_{\text{в}} = (1 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$  мин<sup>-1</sup>. Эффективные константы скорости процесса деструкции ПОМ-ОН не описываются уравнением (9). Это может иметь место лишь в том случае, когда реакция деполимеризации не протекает по механизму А-1. Известно, что реакция деполимеризации может идти по некаталитическому пути, а также

катализироваться различными агентами кислотного и основного характера [5]. В водных растворах некатализируемые и катализируемые протоном и гидроксилом реакции, по нашему мнению, можно представить как проходящие через следующие четырехчленные активированные комплексы:



Таким образом, если представить, что в лимитирующую стадию реакции деполимеризации входит молекула воды (механизм А-2), то, согласно существующим в настоящее время представлениям [9],

$$k_{\text{деп}} = k_{\text{деп}}' \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}; \quad k_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}' \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (10)$$

где  $k_{\text{деп}}'$ ,  $k_{\text{обр}}'$  — истинные константы скорости деполимеризации и обрыва цепи соответственно;  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  — концентрация ионов гидроксония.

\* Предполагается, что степень протонизации, как и для ацетальной связи, мала, и отношение коэффициентов активности  $f_{\text{в}} f_{\text{H}_3\text{O}^+} / f^*$  близко к единице.

Учитывая соотношения (9) и (10), получаем общее уравнение, связывающее  $k_{\text{эфф}}$  деструкции ПОМ-ОН с параметрами среды

$$k_{\text{эфф}} = k'_{\text{деп}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \left( \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} + \frac{k''_{\text{з. сл}} h_0}{K_{\text{в}} k'_{\text{обр}} c_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right) \quad (11)$$

Преобразуя это уравнение, получаем

$$\frac{k_{\text{эфф}}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{k'_{\text{деп}}}{\bar{M}_{n_0}} + \frac{k'_{\text{деп}} k''_{\text{з. сл}}}{K_{\text{в}} k'_{\text{обр}}} \cdot \frac{h_0}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (12)$$

Экспериментальные данные удовлетворительно укладываются на прямые линии в координатах  $k_{\text{эфф}} / c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  и  $h / c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  (рис. 2, б), давая  $k'_{\text{деп}} / \bar{M}_{n_0} = 0,6 \cdot 10^{-4}$  и  $20 \cdot 10^{-4}$ , соответственно, для высокомолекулярного ПОМ-ОН. Учитывая соотношение (6), получаем для обоих полимеров  $k'_{\text{деп}} = 4 \pm 1 \text{ мин}^{-1}$ . Следует отметить, что полученное значение близко к константе скорости гидролиза модельного соединения  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2 \cdot \text{OH}$  ( $10 \text{ мин}^{-1}$  в 1 н.  $\text{HCl}$  при  $25^\circ$  [10]). Таким образом, уравнение (12) удовлетворительно описывает и объясняет экспериментальные данные. При

$$\frac{k'_{\text{деп}}}{\bar{M}_{n_0}} \gg \frac{k'_{\text{деп}} k''_{\text{з. сл}}}{K_{\text{в}} k'_{\text{обр}}} \cdot \frac{h_0}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

происходит только реакция деполимеризации, обусловленная начальной концентрацией концевых групп в ПОМ-ОН. Это условие реализуется в разбавленных растворах серной кислоты для низкомолекулярного полимера. С увеличением концентрации кислоты большую роль начинает играть реакция деполимеризации, обусловленная концевыми группами, образующимися при расщеплении полимерной цепи по закону случая, и при

$$\frac{k'_{\text{деп}}}{\bar{M}_{n_0}} \ll \frac{k'_{\text{деп}} k''_{\text{з. сл}}}{K_{\text{в}} k'_{\text{обр}}} \cdot \frac{h_0}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

изменение  $k_{\text{эфф}}$  описывается уравнением (9) (рис. 2, а). При этом, как и следовало ожидать, для высокомолекулярного полимера это условие начинает выполняться в менее концентрированном растворе. Именно это определяет более высокую энергию активации для высокомолекулярного полимера в сравнении с низкомолекулярным. Если принять, что при изучении изменений молекулярного веса во времени мы находим константу скорости расщепления цепи по закону случая, то энергия активации 27 ккал/моль является энергией активации расщепления полимерной цепи по закону случая. С другой стороны, можно ожидать, что в 5- и 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для низкомолекулярного полимера процесс деструкции обусловлен только реакцией деполимеризации, и тогда можно принять, что энергия активации реакции деполимеризации  $\leq 17 \text{ ккал/моль}$ . Ниже приведены полученные константы деполимеризации ПОМ-ОН ( $\bar{M}_{n_0} = 7000$ ) в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и для сравнения в воде и в водном растворе  $\text{KOH}$ .

Среда	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{KOH} *$
$k'_{\text{деп}}, \text{мин}^{-1}, 25^\circ$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$4 \pm 1$	$1,3 \cdot 10^6$

Авторы выражают благодарность Ал. Ал. Берлину за помощь в обсуждении результатов работы.

\* Константа рассчитана по уравнению  $k_{\text{эфф}} = \frac{k'_{\text{деп}}}{\bar{M}_{n_0}} \cdot c_{\text{OH}^-}$ , где  $k_{\text{эфф}}$  измерена по убыли веса полимера в интервале  $\text{pH} = 8,9-11,7$ .

## Выводы

1. Исследована кинетика кислотной деструкции полиоксиметилендиола в водных растворах при различных концентрациях  $H_2SO_4$  и температурах.

2. Предложено кинетическое уравнение, описывающее соотношение между реакцией деполимеризации и расщеплением цепи по закону случая в зависимости от термодинамических параметров среды.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 IX 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Meijzlik, Makromolek. Chem., 59, 184, 1963.
2. V. Jaacks, H. Pennewiss, Makromolek. Chem., 124, 59, 1969.
3. D. E. Cagliosto, S. Riscitello, I. A. Parker, J. Macromolec. Sci., A3, 1601, 1969.
4. S. Iwabuchi, V. Jaacks, W. Kegn, Makromolek. Chem., 100, 276, 1967.
5. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, изд-во «Химия», 1968.
6. G. F. Hardy, J. Polymer Sci., 5, A-2, 671, 1967.
7. F. A. Long, M. A. Paul, Chem. Rev., 57, 935, 1957.
8. Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич. 1970, 2236.
9. М. И. Винник, И. М. Медвецкая, Л. Р. Андреева, А. Е. Тигер, Ж. физ. химии, 41, 252, 1967.
10. J. Löberichg, V. Rank, Chem. Ber., 70, 2331, 1957.

---

## POLYOXYMETHYLENE DEGRADATION IN AQUEOUS SULFURIC ACID SOLUTIONS

L. V. Ivanova, Yu. V. Moiseev, G. E. Zaikov

### Summary

The kinetics of acid degradation of polyoxymethylene in aqueous solutions has been studied at various  $H_2SO_4$  concentrations and temperatures. A kinetic equation is proposed, describing the relation between the depolymerization reaction and the random chain scission, depending on the thermodynamic parameters of the medium.

---