

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 8

УДК 541.64:532.77

КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА

*Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков,
Ал. Ал. Берлин*

Исследована кинетика деструкции олигомеров и полимеров полиоксиметилена различных молекулярных весов с различными концевыми группами в растворе соляная кислота — вода — гексафторацетон. Показана зависимость эффективной константы скорости деструкции от концентрации соляной кислоты и воды в гексафторацетоне. Предложено уравнение, описывающее накопление формальдегида при деструкции полиоксиметилена, рассчитана константа скорости деполимеризации.

В работах [1, 2] изучена кинетика деструкции олигомеров полиоксиметилена (ПОМ) с метоксигруппами на концах в водных растворах кислот и показано, что процесс протекает по механизму А-1 [1], а на реакционную способность олигомеров значительное влияние оказывают концевые группы. Естественно предположить, что увеличение степени полимеризации приведет к уменьшению влияния этих групп на процесс деструкции ПОМ. Исследовать деструкцию ПОМ в водных растворах кислот в гомогенных условиях не представляется возможным, так как в этих растворах полимеры нерастворимы.

Данная работа посвящена исследованию кислотно-катализитической деструкции ПОМ различных молекулярных весов с различными концевыми группами в водных растворах гексафторацетона (ГФА), который является единственным общим растворителем для ПОМ и неорганических кислот при низкой температуре.

Экспериментальная часть

Олигомеры ПОМ с метоксигруппами на концах получали по методу [3]; температуры кипения приведены в табл. 1. Чистоту продуктов определяли методами ЯМР и ГЖХ.

Полимеры ПОМ с метоксигруппами на концах (ПОМ-OCH₃) получали полимеризацией триоксана в присутствии метилаля под действием катализатора — эфира титанового бора *.

Полученные полимеры очищали от примесей полимеров с гидроксильными группами на концах (ПОМ-OH) двумя методами: 1) нагреванием при 50° под давлением (11 ат) в смеси изопропилового спирта и водного раствора аммиака; 2) нагреванием при 165° в течение 30 мин. под вакуумом (0,1 тор).

После очистки образцы имели не более 1% полуацетальных связей; температуры плавления, определенные методом дифференциальной калориметрии (Perkin — Elmer DS-B-1), приведены в табл. 1.

Остальные полимеры и сополимеры триоксана с диоксоланом получали на Кусковском химическом заводе и использовали без очистки. Их физико-химические параметры приведены в табл. 1.

* ПОМ-OCH₃ получены в Миланском научно-исследовательском центре фирмы «Монтекатини — Эдисон».

Моногидрат ГФА ($C_3F_8O \cdot H_2O$), Koch Light Laboratories (Англия); соляная кислота (36% по весу) х.ч.

Кинетику деструкции исследовали следующим образом. Полимеры и олигомеры ПОМ растворяли в ГФА при 25° , причем время растворения составляло 0,5–1,5 час. для полимеров в зависимости от молекулярного веса, для олигомеров – несколько минут. ГФА является растворителем кислого характера и при растворении в нем олигомеров и полимеров ПОМ может происходить процесс деструкции. В работе [4] изучено изменение вязкости растворов ПОМ-ОН и ПОМ-OOCCH₃ в ГФА при различных температурах.

Таблица 1

Физические параметры и $k_{\text{дф}}$ деструкции олигомеров и полимеров ПОМ в растворе 0,0044 моль/л HCl – 8,99 моль/л H₂O в ГФА при 30°

| Название | \bar{M}_v | т. кип., °C | $k_{\text{дф}} \cdot 10^4$, мин ⁻¹ |
|---|-------------|------------------------|--|
| Метилаль | 76 | 42–46 | 3,6 |
| Диоксиметиленгликоль ($n=2$) | 106 | 104,5–105 | 5,4 |
| Диметиловый эфир триокси-метиленгликоля ($n=3$) | 136 | 152–154 | 5,1 |
| Диметиловый эфир тетраокси-метиленгликоля ($n=4$) | 166 | 76–78/8 тор | 4,7 |
| Диметиловый эфир гексаокси-метиленгликоля ($n=6$) | 226 | 220–230/11 тор 38 * | 4,2 |
| Диметиловый эфир гептаокси-метиленгликоля ($n=7$) | 256 | — | 3,6 |
| ПОМ-OCH ₃ | 1500 | — | 3,8 |
| » | 6500 | — | 3,6 |
| » | 10 500 | 173 * | 3,7 |
| » | 19 500 | — | 3,9 |
| ПОМ-OOCCH ₃ | 100 000 | 165–180 * | 3,5 |
| | 50 000 | — | 3,5 |
| ПОМ-ОН | 7000 | — | 19 |
| | 220 000 | — | 3,5 |
| Триоксан | 90 | 61–62 * | 0,3 |
| Тетраоксан | 120 | 112 * | 1,6 |

* Температура плавления.

Для изученных олигомеров и полимеров не наблюдали образования формальдегида, \bar{M}_v также практически не изменялся. Полученные растворы полимеров и олигомеров в ГФА термостатировали в реакционном сосуде, температура поддерживалась с точностью $\pm 0,02^\circ$. После окончания термостатирования в реакционный сосуд добавляли смесь раствора соляной кислоты в ГФА. Концентрацию соляной кислоты в реакционной среде варьировали в пределах $4 \cdot 10^{-3}$ – $9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Концентрация исходных веществ составляла $(0,5$ – $2) \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые разбавляли 100-кратным количеством воды для прекращения процесса деструкции. Концентрацию формальдегида определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Hitachi-139) при 520 нм по цветной реакции с гидрохлоридом фенилгидразина и красной кровяной солью [5]. Процесс деструкции полимеров и олигомеров ПОМ не обратим в данных условиях, так как исходные вещества количественно превращались в мономер. Кинетика накопления формальдегида удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, причем для полимеров имеется начальный период (5–10% от общего времени реакции), когда накопление формальдегида происходит медленнее, чем это следует из уравнения первого порядка.

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации воды и кислоты на эффективную константу скорости деструкции ПОМ. Из рис. 1 видно, что эффективная константа скорости первого порядка $k_{\text{дф}}$ деструкции ПОМ-OCH₃ линейно возрастает с увеличением концентрации кислоты и значительно уменьшается с увеличением концентрации воды. Аналогичные данные получены для олигомеров и полимеров ПОМ-OCH₃ других молекулярных весов.

Деструкция олигомеров ПОМ в водных растворах неорганических кислот происходит по механизму А-1 [2], причем $\lg k_{\text{эф}}$ линейно изменяется с увеличением функции кислотности Гаммета H_0 [2]

$$\lg k_{\text{эф}} + H_0 = \lg \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{ВН}^+}}, \quad (1)$$

где $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости распада протонизированной формы ацетальной связи; $K_{\text{ВН}^+}$ — константа основности ацетальной связи. Можно предположить, что соотношение (1) будет справедливо для растворов $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{ГФА}$.

В разбавленных растворах можно считать, что кислотность среды изменяется прямо пропорционально концентрации кислоты в растворе при одинаковом количестве воды, т. е.

$$H_0 \approx -\lg \text{HCl} \quad (2)$$

В табл. 2 приведены $k_{\text{ист}}/K_{\text{ВН}^+}$, определенные по формуле (1) с учетом соотношения (2), энергия активации E и энтропия активации ΔS процесса деструкции метилала в различных по составу растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{ГФА}$. E определяли в интервале 25–40°.

Влияние молекуллярного веса на эффективную константу скорости деструкции ПОМ- OCH_3 . В работе [2] изучена зависимость реакционной способности олигомеров ПОМ- OCH_3 от их строения в водных растворах минеральных кислот; было предположено, что происходит распад концевых ацетальных связей с последующей быстрой деполимеризацией образующихся полуацеталей. Такая схема распада позволила объяснить экстремальный характер зависимости реакционной способности олигомеров ПОМ- OCH_3 от степени их полимеризации. В табл. 1 приведены значения $k_{\text{эф}}$ кислотно-катализитической деструкции олигомеров и полимеров ПОМ- OCH_3 в растворе 0,0044 моль/л HCl , 8,99 моль/л H_2O в ГФА. Как и в водных растворах кислот, димер ПОМ- OCH_3 обладает наибольшей реакционной способностью, затем с увеличением числа ацетальных связей $k_{\text{эф}}$ уменьшается. Полимеры ПОМ- OCH_3 имеют практически одинаковую реакционную способность.

Влияние природы концевых групп на эффективную константу скорости деструкции ПОМ. Как видно из табл. 1, полимеры ПОМ с различными концевыми группами имеют одинаковую реакционную способность за исключением ПОМ-ОН с $M_v=7000$. Для последнего полимера $k_{\text{эф}}$ в шесть раз больше.

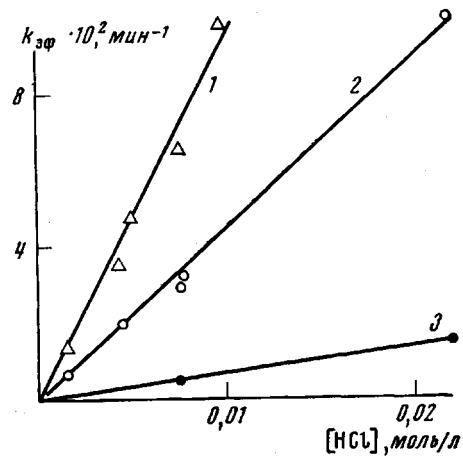


Рис. 1. Зависимость $k_{\text{эф}}$ деструкции ПОМ- OCH_3 ($M_v=1500$) от концентрации HCl в растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{ГФА}$ при общей концентрации H_2O , равной 8,99 (1), 11,3 (2) и 16,2 моль/л (3)

Таблица 2
Зависимость кинетических параметров деструкции метилала
от концентрации воды в ГФА

| $[\text{H}_2\text{O}], \text{моль/л}$ | $\lg (k_{\text{ист}}/K_{\text{ВН}^+})$ при 30° | $E, \text{ккал/моль}$ | $\Delta S^*, \text{э.ед.}$ при 30° | $[\text{H}_2\text{O}], \text{моль/л}$ | $\lg (k_{\text{ист}}/K_{\text{ВН}^+})$ при 30° | $E, \text{ккал/моль}$ | $\Delta S^*, \text{э.ед.}$ при 30° |
|---------------------------------------|---|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------|---------------------------------------|
| 8,99 | 1,05 | 29 ± 1 | 32 ± 1 | 11,90 | 0,53 | — | — |
| 9,72 | 1,00 | — | — | 16,20 | -0,20 | — | — |
| 11,30 | 0,61 | 27 ± 1 | 24 ± 1 | 55,50 | -2,50 | 25 ± 1 | 1 ± 1 |

Реакционная способность циклов и сополимеров ПОМ. В табл. 1 приведены $k_{\text{сп}}$ распада триоксана, тетраоксана и сополимеров ПОМ с различным содержанием связей С—С. С увеличением размера цикла $k_{\text{сп}}$ возрастает. Количество связей С—С не влияет на реакционную способность сополимеров ПОМ ($k_{\text{сп}} = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$).

При кислотно-катализитической деструкции ПОМ происходят две реакции: реакция расщепления цепи (для полимеров полагают, что эта реакция происходит по закону случая) и реакция деполимеризации, которая происходит при наличии в полимерной молекуле гидроксильных концевых групп, являющихся активными центрами деполимеризации.

Таблица 3

Изменение степени превращения и молекулярного веса в ходе деструкции ПОМ- OCH_3 в растворе 0,0044 моль/л HCl — 8,99 моль/л H_2O в ГФА

| Время, мин. | $\frac{(m_0 - m)}{m_0}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ |
|-------------|-------------------------|---------------------------|
| 0 | 0 | 48 |
| 3 | 0,022 | 2 |
| 6 | 0,158 | 1 |
| 14 | 0,386 | $\sim 0,5$ |
| 0 | 0 | 13,5 |
| 2 | 0,053 | 2 |

Рассмотрим характер и количественные закономерности каждой из этих реакций.

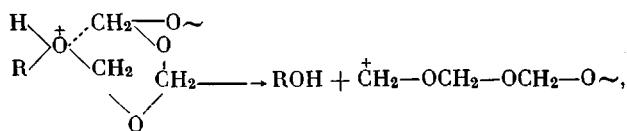
Реакция расщепления цепи. Как указывалось выше, экстремальная реакционная способность олигомеров ПОМ- OCH_3 в водных растворах и ГФА растворах кислот может быть объяснена в предположении более высокой реакционной способности концевых ацетальных связей. В пользу этого свидетельствуют различные $k_{\text{сп}}$ линейных олигомеров ПОМ- OCH_3 и циклов ПОМ, которые, по мнению ряда исследователей [6], являются моделями ацетальной связи «бесконечной» полимерной молекулы.

Для определения реакционной способности «срединных» связей использовали узкие фракции ПОМ- OCH_3 , полученные фракционированием полимера $\bar{M}_v = 19\,500$ по методу [7]. В табл. 3 приведено изменение молекулярного веса, определенного вискосиметрически [8]. Принимая, что для небольших степеней превращения расщепление цепи происходит в основном по закону случая, определим константу распада по закону случая $k_{\text{сл}}$ по уравнению, приведенному в работе [9]

$$\frac{1}{\bar{P}_{v_t}} - \frac{1}{\bar{P}_{v_0}} = \frac{1}{2 + \alpha} k_{\text{сл}} \cdot t, \quad (3)$$

где \bar{P}_{v_t} и \bar{P}_{v_0} — текущая и начальная средневязкостные степени полимеризации соответственно, α — показатель степени в уравнении Марка — Хавинка, равный 0,66; $k_{\text{сл}} = (1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, на основании вышеприведенных данных можно полагать, что концевые ацетальные связи в олигомерах и полимерах ПОМ более реакционноспособны, чем «срединные» связи. Одной из вероятных причин повышенной реакционной способности концевых ацетальных связей является, по-видимому, возможность образования циклических активированных комплексов, обеспечивающих добавочную активацию при протекании реакции А-1



где R — концевая группа (CH_3 — или $\text{CH}_3\text{CO}-$).

Аналогичным образом можно представить образование четырехчленного активированного комплекса. Приняв такую точку зрения, можно сделать следующие заключения.

Триоксан не является моделью ацетальной связи «бесконечной» полимерной молекулы в реакции кислотно-катализитической деструкции, так как константа скорости, отнесенная к одной ацетальной связи ($k_{\text{аф}}=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$), в 10 раз меньше константы скорости расщепления цепи ПОМ по закону случая. Пониженная реакционная способность ацетальных связей в триоксане обусловлена, по всей видимости, жесткой структурой цикла.

Реакционная способность ацетальной связи в тетраоксане ($k_{\text{аф}}=4,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) более близка к реакционной способности «срединных» ацетальных связей и, таким образом, можно ожидать, что циклы большего размера будут являться моделью бесконечной полимерной молекулы ПОМ.

Если принять метилал в качестве модели ацетальной связи ПОМ- OCH_3^* , то отношение $k_{\text{ист}}/K_{\text{ВН}}$ (метилала) к $k_{\text{ист}}/K_{\text{ВН}} (k_{\text{сл}})$ показывает, во сколько раз концевая связь в ПОМ реакционноспособнее «срединных» связей.

Для сополимеров триоксана с диоксоланом различных молекулярных весов $k_{\text{сл}}$ в первом приближении может быть определена по уравнению (3).

Как видно из табл. 4, $k_{\text{сл}}$ уменьшается с увеличением количества С—С-связей, определенных по методу [10]. Интересно отметить, что значение $k_{\text{сл}}$, экстраполированное к нулевой концентрации связей С—С ($(7 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$), близко к $k_{\text{сл}}$, определенной для ПОМ.

Реакция деполимеризации. Реакция деполимеризации при кислотно-катализитической деструкции ПОМ не может быть изучена отдельно, поскольку интенсивно происходит реакция расщепления цепи полимера. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать два предположения о механизме реакции деполимеризации.

Расщепление цепи ПОМ сопровождается выделением одной или двух молекул формальдегида с последующим замыканием полимерной цепи, т. е. кинетическая длина цепи деполимеризации равна единице или двум (механизм I). Подобный механизм был предложен Грасси [11] для термической деструкции ПОМ.

При расщеплении цепи ПОМ образуются осколки с гидроксильными группами на концах, деполимеризация которых приводит к образованию молекул формальдегида (механизм II).

Для выбора между механизмами I и II были проведены специальные эксперименты по определению молекулярного веса в ходе деструкции ПОМ. Резкое изменение молекулярного веса при небольших степенях превращения (табл. 3) подтверждает механизм II и противоречит механизму I, так как в последнем случае должна наблюдаться линейная связь между молекулярным весом и степенью превращения. Таким образом, приняв, что процесс деструкции происходит по механизму II, найдем значение константы деполимеризации. Примем, что расщепление ПОМ в основном происходит по закону случая. Изменение массы полимера m в ходе процесса описывается уравнением

$$dm/dt = -k'_{\text{деп}} [-\text{OCH}_2\text{OH}], \quad (4)$$

где $[-\text{OCH}_2\text{OH}]$ — концентрация концевых групп, являющихся активными центрами деполимеризации.

* При выборе в качестве реакционного центра группы $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ $\sigma_{\text{сп}}^*=\sigma^*_{(\text{CH}_3)_n\text{CH}_3}$ для $n>3$; σ^* — индукционная константа в уравнении Тафта [2].

Таблица 4
Кинетические параметры деструкции сополимеров триоксана с диоксоланом в растворе 0,0044 моль/л HCl — 8,90 моль/л H_2O в ГФА

| $M_v \cdot 10^{-3}^*$ | С—С-связи, % | $k_{\text{сл}}, \text{мин}^{-1}$ |
|-----------------------|--------------|----------------------------------|
| 24 | 2,4 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 61 | 4,43 | $5,5 \cdot 10^{-4}$ |
| 130 | >4,5 | $3,3 \cdot 10^{-4}$ |

* Использовали узкие фракции, полученные по методу [7].

При ступенчатой деполимеризации полимеров с экспоненциальным МВР молекулярный вес остается постоянным, т. е. $(d\bar{M}_n/dt)_{\text{деп}}=0$. Откуда

$$(dN/dt)_{\text{деп}} = (dm/dt) (N/m), \quad (5)$$

где N — число молекул ПОМ-ОН.

Учитывая уравнения (4) и (5), получаем

$$(dN/dt)_{\text{деп}} = - (k'_{\text{деп}} N^2/m), \quad (6)$$

где $k'_{\text{деп}} = 2k_{\text{деп}}$.

В работе [9] рассмотрены кинетические закономерности (изменение числа молекул и массы полимера) для случая, когда распад полимерных молекул происходит по закону случая, причем длина кинетической цепи деполимеризации много меньше среднечисловой степени полимеризации. Учитывая сделанные предположения (уравнение (6)), получаем

$$dm/dt = - 2k_{\text{сл}}N - k'_{\text{деп}}N \quad (7)$$

$$dN/dt = k_{\text{сл}}m -$$

$$- 3k_{\text{сл}}N - \frac{k'_{\text{деп}}N^2}{m} \quad (8)$$

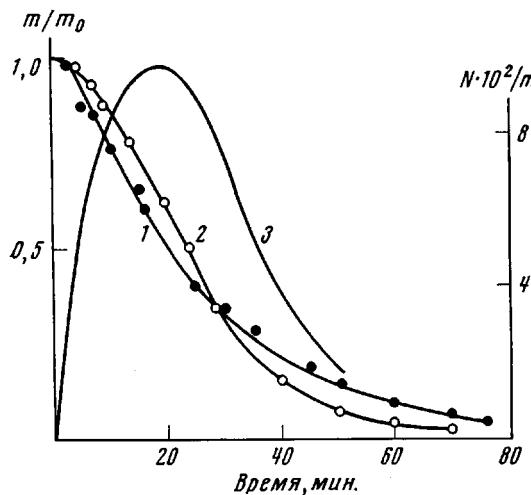


Рис. 2. Кинетические кривые изменения массы полимера (1, 2) и числа молей N с полуацетальными связями в образце (3):

1 — экспериментальная кривая; 2, 3 — кривые, рассчитанные по уравнениям (7) и (8) соответственно

Экспериментальные данные (рис. 2, кривая 1) удовлетворительно описываются уравнением (7), если $k_{\text{деп}}$ лежит в пределах $0,1-0,2 \text{ мин}^{-1}$ (кривая 2). Кривая 3 показывает изменение количества молекул ПОМ-ОН (N) во времени, рассчитанное по уравнению (8). Из рисунка видно, что наибольшая скорость протекания процесса, определяемая по изменению массы полимера, соответствует наибольшему количеству накопившихся реакционноспособных ОН-групп. При небольших временах реакции (5–10% от общего времени) образуется еще небольшое количество молекул ПОМ-ОН, и масса полимера изменяется в незначительной степени, т. е. имеет место период, который условно можно назвать «индукционным» периодом.

Таким образом, практически одинаковая реакционная способность (определенная по накоплению формальдегида) ПОМ различных молекулярных весов с различными концевыми группами может быть объяснена следующим образом. В начальный период деструкции ПОМ за счет разрывов по закону случая образуется значительное количество молекул ПОМ-ОН, деполимеризация которых приводит к выделению формальдегида, причем количество ПОМ-ОН практически не зависит от молекулярного веса исходного полимера и природы его концевой группы.

В случае ПОМ-ОН с $\bar{M}_v=7000$ (α -окись) в начальный момент имеется большое количество центров деполимеризации, что, в конечном итоге, обес-

печивает высокую скорость процесса. Учитывая сделанные предположения (уравнение (6)), получаем

$$\begin{aligned} m/m_0 &= \\ &= \exp \left\{ \frac{1+2\beta}{\beta} [\ln(2 - \right. \\ &\quad \left. - e^{k_{\text{сл}}t}) - k_{\text{сл}}t] \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

где m_0 и m — начальная и текущая масса полимера соответственно, $\beta = \frac{k_{\text{сл}}}{k'_{\text{деп}}}$.

печивает более высокое значения $k_{\text{аф}}$. К сожалению, отсутствие точных сведений о начальном количестве OH-концевых групп не дало возможности провести теоретический расчет $k_{\text{аф}}$ для ПОМ-OH с $\bar{M}_v=7000$.

Таблица 5
Значения $k_{\text{ист}}/K_{\text{BH}^+}$ (л/моль·мин) при 30°

| [H ₂ O], моль/л | Распад ацетальных связей | | Реакция деполимери- зации |
|-------------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------|
| | концевых | срединных | |
| 8,99 | 8,0±0,2 | 2,3±0,2 | 30±10 |
| 55,5 | (3,1±0,2)·10 ⁻³ | | 6±1 [12] |

Предложенная схема распада ПОМ позволяет сравнить реакционную способность концевых и «срединных» ацетальных связей и скорости деполимеризации в различных по составу растворах H₂O-ГФА (табл. 5). Константы рассчитаны по уравнению (1) с учетом уравнения (2).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Иванова, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, В. В. Иванов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2236.
- Л. В. Иванова, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2501.
- В. В. Иванов, А. А. Шагинян, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 1830, 1965.
- S. Iwabuchi, V. Jaacks, W. Kern, Makromolek. Chem., 100, 276, 1967.
- И. М. Коренман, Фотометрический анализ, «Химия», 1970, стр. 58.
- Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», 1968.
- Л. М. Богданова, А. И. Варшавская, Г. С. Домашнева, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., Б13, 654, 1971.
- С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
- Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А10, 1475, 1968.
- Б. А. Минин, Ал. Ал. Берлин, А. И. Варшавская, Т. С. Ковтун, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А14, 9, 1972.
- N. Grassie, R. S. Roche, Makromolek. Chem., 112, 16, 1968.
- J. Löbering, V. Rank, Chem. Ber., 70, 2331, 1957.