

УДК 541.64:532.77:539.2

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА БЛОКОВ
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ**

Л. В. Иванова, Н. Н. Павлов, Г. Е. Заиков

Исследована кинетика кислотно-катализитической деструкции блоков полиоксиметилена в водных растворах минеральных кислот: H_2SO_4 , HCl и H_3PO_4 . Показана зависимость эффективной константы скорости распада от макрокинетических параметров: степени шероховатости на поверхности блока, глубины реакционной зоны. Найдена связь между процессами деструкции полимерных блоков и соответствующим изменением механических свойств.

Кислотно-катализитическая деструкция ПОМ является сложным процессом, включающим реакцию распада полимерной цепи по закону случая и реакцию деполимеризации, приводящую к образованию формальдегида. В предыдущей работе [1] был изучен механизм этих реакций и получено уравнение, связывающее константы скорости обеих реакций с термодинамическими параметрами среды. Однако использование полимера в твердой фазе в виде разнообразных изделий, а не в растворе может повышать их стойкость, так как реакционная способность полимера в таких случаях сильно ограничена медленной диффузией среды в глубь полимера [2].

Данная работа посвящена исследованию кислотно-катализитической деструкции блоков ПОМ для выяснения макрокинетических особенностей этого процесса и установления количественных корреляций между кинетическими параметрами и механическими свойствами блоков в процессе деструкции.

В работе использовали блоки ПОМ размером $6 \times 4 \times 27 \text{ мм}$, полученные литьем под давлением промышленного полимера марки Дельрин-500; \bar{M}_n полимера после переработки $- 50\,000 \pm 5000$. В качестве агрессивных сред применяли H_2SO_4 с концентрацией $5-73\%$, $\text{HCl} - 32\%$, $\text{H}_3\text{PO}_4 - 25-73\%$. Интервал изучаемых температур $- 25-90^\circ$. Деструкцию блоков и порошков ПОМ проводили в терmostатированной стеклянной ячейке при перемешивании. Объем раствора кислоты $8-10 \text{ мл}$. Избыток кислоты и перемешивание обеспечивали постоянную концентрацию кислоты у поверхности образцов ПОМ. Количество выделившегося в раствор формальдегида определяли по цветной реакции с хромотроповой кислотой спектрофотометрическим методом при $\lambda=570 \text{ нм}$ [3].

Исследования структуры образцов ПОМ до и после обработки кислотой проводили рентгенографическим методом *. Рентгеновские дифракционные кривые были получены с использованием излучения CuK_{α} ($\lambda=1,542 \text{ нм}$). Глубину проникновения сред в блоки ПОМ определяли контактным способом на рентгеновской трубке БСВ-5. Образцы выдерживали в уранилацетате для контрастирования в течение 2-5 суток. Рельеф поверхности блоков определяли на приборе «Профилограф-профилометр-207». Механические испытания образцов ПОМ в виде двухсторонней лопатки ($3 \times 5 \times 85 \text{ мм}$) проводили на разрывной машине ЦМГИ-500 при скорости растяжения 25 мм/мин и комнатной температуре.

Кинетика деструкции блоков ПОМ в водных растворах кислот. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые накопления формальде-

* Рентгеновские исследования выполнены Л. А. Мельниковым.

тида при деструкции блоков ПОМ. В зависимости от концентрации кислоты и температуры кинетические кривые имеют разную форму. При высоких температурах и больших концентрациях кислоты порядок реакции по формальдегиду является нулевым. При низких температурах и в менее концентрированных растворах кислот имеется криволинейный участок на кинетических кривых, однако через некоторое время, которое зависит от температуры и концентрации кислоты, реакция протекает по нулевому порядку по формальдегиду. В дальнейшем этот порядок сохраняется до глубоких степеней превращения.

Сильное перемешивание и хорошая растворимость формальдегида в водном растворе кислоты исключают возможность образования защитного

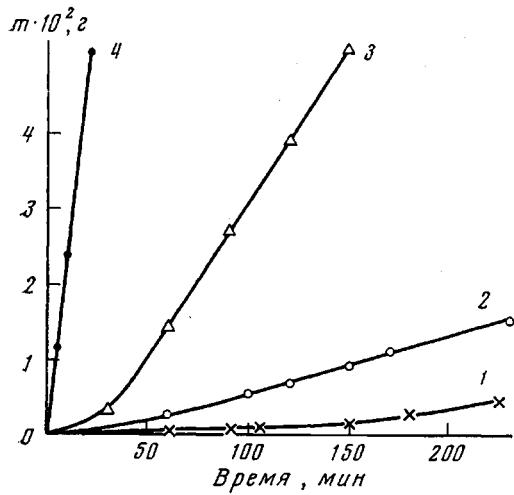


Рис. 1

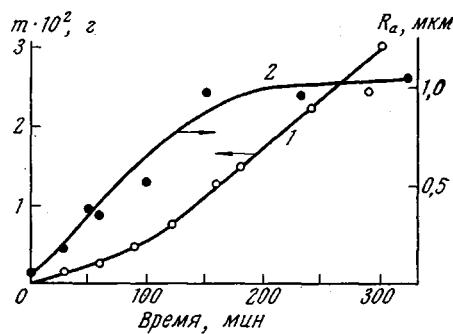


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления формальдегида при деструкции блоков ПОМ при концентрациях H_2SO_4 30 (1), 40 (2), 50 (3) и 60 вес.-% (4) при 50°

Рис. 2. Кинетическая кривая накопления формальдегида (1) и изменение шероховатости (2) при деструкции блоков ПОМ в 50% H_2SO_4 при 40°

слоя на поверхности блока, что могло бы привести к снижению скорости диффузии среды к активным центрам полимера. Кроме того, специальными опытами было показано, что процесс диффузии формальдегида к поверхности полимерного блока не влияет на общий ход распада. Поскольку ПОМ практически нерастворим в воде, то из прямолинейных участков кинетических кривых можно рассчитать эффективную константу скорости распада полимерного блока $k_{\text{эфф}}$, которая в данном случае равна скорости выделения формальдегида

$$k_{\text{эфф}} = \Delta m / \Delta t S_0,$$

где Δm — количество выделившегося формальдегида за время, равное Δt , S_0 — первоначальная поверхность блока. В табл. 1 приведены значения $k_{\text{эфф}}$ в зависимости от природы и концентрации кислот при различных температурах. Энергии активации, определенные из уравнения Аррениуса, равны для H_2SO_4 и HCl 22 ± 1 ккал/моль, для H_3PO_4 17 ± 1 ккал/моль. Однако в ходе деструкции рельеф поверхности может изменяться и влиять на скорость распада, если реакция протекает с поверхности или в некоторой поверхностной зоне. Оценки реальной поверхности блоков и глубины проникновения среды в полимерный блок являются первостепенными задачами в вопросе понимания процессов, протекающих в гетерогенных условиях.

Характер поверхности блоков. В ходе деструкции блоков ПОМ в водных растворах кислот их поверхность становится более шероховатой. На рис. 2 приведены кинетическая кривая накопления формальдегида и изменение величины шероховатости R_a в 50% H_2SO_4 при 40°. Из рисунка видно, что в течение некоторого времени происходит формирование профиля поверхности, которая в дальнейшем практически не изменяется. Интересно отметить, что время выхода деструкции на стационарный режим

Таблица 1

Скорость распада блоков ПОМ и максимальное значение степени шероховатости в зависимости от природы и концентрации кислоты при различных температурах

Концен- трация кислоты, вес. %	$T, ^\circ C$	$k_{\text{эф}},$ $\text{с}/\text{мин} \cdot \text{см}^2$	$R_a,$ $\mu\text{мм}$	Концен- трация кислоты, вес. %	$T, ^\circ C$	$k_{\text{эф}},$ $\text{с}/\text{мин} \cdot \text{см}^2$	$R_a,$ $\mu\text{мм}$
H_2SO_4							
5,0	50	$0,17 \cdot 10^{-6}$	0,36	90	$0,17 \cdot 10^{-4}$	3,0	
	70	$1,6 \cdot 10^{-6}$		50	$0,24 \cdot 10^{-5}$		
	80	$0,61 \cdot 10^{-5}$		70	$0,24 \cdot 10^{-4}$		
	90	$1,39 \cdot 10^{-5}$		80	$0,39 \cdot 10^{-4}$		
15,5	60	$0,3 \cdot 10^{-5}$	14,6	40	$0,17 \cdot 10^{-4}$	1,5	
	70	$1,1 \cdot 10^{-5}$		50	$0,49 \cdot 10^{-4}$		
	80	$0,17 \cdot 10^{-4}$		60	$1,1 \cdot 10^{-4}$		1,7
	90	$0,46 \cdot 10^{-4}$		70	$0,30 \cdot 10^{-3}$		1,6
30,5	50	$0,30 \cdot 10^{-5}$	3,0	40	$0,36 \cdot 10^{-4}$	1,6	
	60	$0,13 \cdot 10^{-5}$		50	$0,66 \cdot 10^{-4}$		
	70	$0,25 \cdot 10^{-4}$		60	$0,24 \cdot 10^{-3}$		
40,0	40	$0,37 \cdot 10^{-6}$	26,0	40	$0,20 \cdot 10^{-3}$	1,5	
	50	$0,12 \cdot 10^{-5}$		50	$0,58 \cdot 10^{-3}$		
	60	$0,54 \cdot 10^{-4}$		60	$0,68 \cdot 10^{-3}$		1,5
50,0	35	$0,85 \cdot 10^{-5}$	31,9	25	$0,25 \cdot 10^{-3}$	1,5	
	40	$0,20 \cdot 10^{-4}$		30	$0,46 \cdot 10^{-3}$		
	50	$0,80 \cdot 10^{-4}$		40	$1,4 \cdot 10^{-3}$		
	60	$0,20 \cdot 10^{-3}$		60	$0,54 \cdot 10^{-5}$		0,4
H_3PO_4							
53,7	25	$0,19 \cdot 10^{-4}$	25,0	60	$0,54 \cdot 10^{-5}$	1,2	
				70	$0,75 \cdot 10^{-5}$		
60,0	25	$0,34 \cdot 10^{-4}$	46,9	80	$0,20 \cdot 10^{-4}$	0,3	
	35	$0,73 \cdot 10^{-4}$		90	$0,44 \cdot 10^{-4}$		3,0
	40	$1,1 \cdot 10^{-4}$		60	$0,76 \cdot 10^{-5}$		0,5
72,8	25	$0,54 \cdot 10^{-3}$	72,8	70	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,6	
				30	$0,85 \cdot 10^{-5}$		
				40	$0,17 \cdot 10^{-4}$		
				50	$0,34 \cdot 10^{-4}$		0,4
				25	$1,1 \cdot 10^{-5}$		
$s_k = \pi \bar{r} \sqrt{R_a^2 + \bar{r}^2}$							
			79,8	40	$0,20 \cdot 10^{-3}$	1,2	
				50	$0,42 \cdot 10^{-3}$		
$s_k = \pi \bar{r} \sqrt{R_a^2 + \bar{r}^2}$							

бллизко ко времени, когда R_a становится постоянной величиной. В табл. 1 приведены максимальные значения R_a , наблюдаемые в стационарных условиях протекания деструкции. Относительное увеличение поверхности может быть оценено на основании следующей простой модели. Микрорельеф, получаемый на профилограмме, в первом приближении представляет собой совокупность конусов, боковая поверхность s_k которых определяется по формуле

$$s_k = \pi \bar{r} \sqrt{R_a^2 + \bar{r}^2},$$

где \bar{r} — средний радиус основания конуса, равный $8 \pm 2 \text{ мкм}$. Поскольку число конусов на поверхности блоков практически не изменяется, то отно-

сительное изменение поверхности может быть найдено

$$s_h/s_0 = \sqrt{(R_a/\bar{r})^2 + 1},$$

где s_0 — площадь основания конуса, не обработанного кислотой блока. Такой расчет поверхности из профилограмм микрорельефа показывает, как это видно из табл. 1, что заметное изменение поверхности (например, в 1,3 раза для 15,5% H_2SO_4 при 70°) наблюдалось лишь в менее концентрированных растворах кислот.

Причина образования микрорельефа может быть различной. Так, например, из литературных данных [4] известно, что кислоты могут в пер-

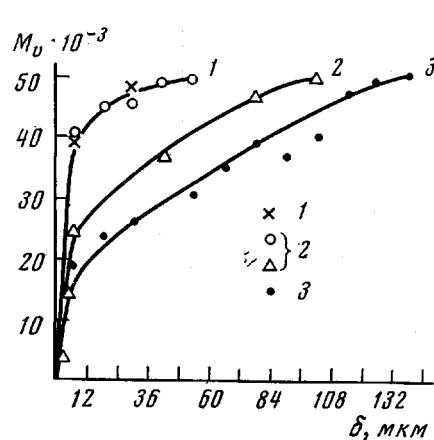


Рис. 3

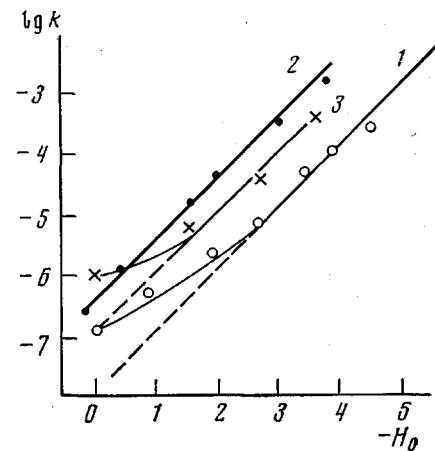


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость молекулярной массы от глубины среза δ в блоках ПОМ после действия 50 (1) и 30,5% H_2SO_4 (2) 26,6% HCl (3) в течение 40 (1), 70 (3) и 300 мин. (2) при 50°

Рис. 4. Зависимость логарифма скорости распада блоков ПОМ от функции кислотности для H_2SO_4 (1), HCl (2) и H_3PO_4 (3) при 25°

вую очередь разрушать аморфные участки, а разрушение кристаллов вследствие их низкой проницаемости происходит значительно медленнее. Рентгеноструктурное сравнение образцов ПОМ, обработанных и необработанных кислотой, показало, что в этих образцах не происходит изменения положения и интенсивности рефлексов. Это означает, что характер кристаллической фазы и ее количество не меняются в ходе опыта. Следовательно, образование рельефа поверхности скорее следует отнести за счет микродефектности образцов, которые возникли при литье.

Определение глубины проникновения кислоты в блок. Глубину реакционной зоны определяет соотношение двух процессов: скорость химической реакции и диффузия среды в полимерную матрицу. Поскольку определение этих параметров затруднительно, то для нахождения реакционной зоны были использованы следующие методы. Проникновение кислоты в полимер приводит к химическим превращениям и прежде всего, в случае ПОМ, к разрывам полимерной цепи по закону случая. Тогда критерием оценки размера реакционной зоны может служить изменение молекулярной массы по толщине блока. На рис. 3 приведены значения M_w в зависимости от глубины среза предварительно обработанных в кислоте блоков. Следует отметить, что в период стационарного протекания процесса реакция идет в зоне неизменной толщины, непрерывно смещающейся в глубь полимерного блока. Как видно из приведенного рисунка, величина реакционной зоны увеличивается с уменьшением концентрации кислоты при одной и той же температуре. Близкие данные были получены и дру-

тим методом — это определение глубины проникновения уранилацетата, которое происходит только в протравленный в кислоте блок.

Таким образом, можно считать, исходя из характера кинетических кривых, что к началу стационарного режима (нулевой порядок реакции по формальдегиду) заканчивается формирование поверхности блока и некоторой реакционной зоны, размеры которой и концентрация кислоты в ней не изменяются в течение последующего времени.

Таблица 2

Эффективные константы скорости распада ПОМ с $M_w = 100\ 000$ в зависимости от природы и концентрации кислоты и температуры

Концентрация кислоты, вес. %	T, °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	Концентрация кислоты, вес. %	T, °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹
H_2SO_4					
5,0	60	0,1	40,0	30	2,5
	80	0,8		40	7,1 *
				50	16,0 *
10,0	60	0,6	50,0	60	40,0 *
	70	0,7			
	80	2,5		30	14,0
20,4	50	0,7 *	HCl	40	40,0
	60	2,0 *		25	5,5
	70	3,5 *		33	14,0
	80	10,0 *		40	26,0
27,8	50	1,8	H_3PO_4	25	30,0
	60	5,0		50	0,7
	70	10,0		60	1,5
	80	20,0		50	5,3
				60	9,2

* Близкие значения констант скоростей получены для ПОМ с $M_w = 50\ 000$.

Таблица 3

Корреляция между $k_{\text{эфф}}$ и функцией кислотности для процесса деструкции ПОМ с $M_w = 100\ 000$ в водных растворах H_2SO_4 , HCl и H_3PO_4

Кислота	Концентрация кислоты, вес. %	$-H_0$	$-lg k_{\text{эфф}}$	$-(lg k_{\text{эфф}} + H_0)$
H_2SO_4	5,0	-0,03	4,43	4,40
	10,0	0,43	3,75	4,28
	20,4	1,12	3,20	4,32
	27,8	1,68	2,70	4,38
	40,0	2,54	1,80	4,34
HCl	50,0	3,20	1,10	4,30
	26,0	3,10	1,26	4,36
H_3PO_4	31,9	3,75	0,52	4,27
	55,0	1,55	2,80	4,35
	72,8	2,70	1,85	4,55

Анализ кинетических данных. Определение макрокинетических параметров (степень шероховатости, глубина проникновения среды в полимер) позволит теперь подойти к анализу полученных кинетических данных.

Как отмечалось в работе [1], деструкция соединений с ацетальной связью происходит по механизму А-1, т. е. должно выполняться соотно-

$$\lg k_{\text{аф}} + H_0 = \text{const}$$

Действительно, распад порошков ПОМ с $M_w=50\,000$ и $100\,000$ в водных растворах минеральных кислот (табл. 2, 3) зависит только от функции кислотности среды H_0 (отсутствие влияния природы кислоты) и подчиняется закономерностям механизма А-1 во всем интервале концентраций кислот. Энергия активации также не зависит от природы кислоты и равна 18 ± 1 ккал/моль.

Что же касается распада блоков ПОМ, то из приведенной на рис. 4 зависимости логарифма скорости распада от H_0 видно, что линейное со-

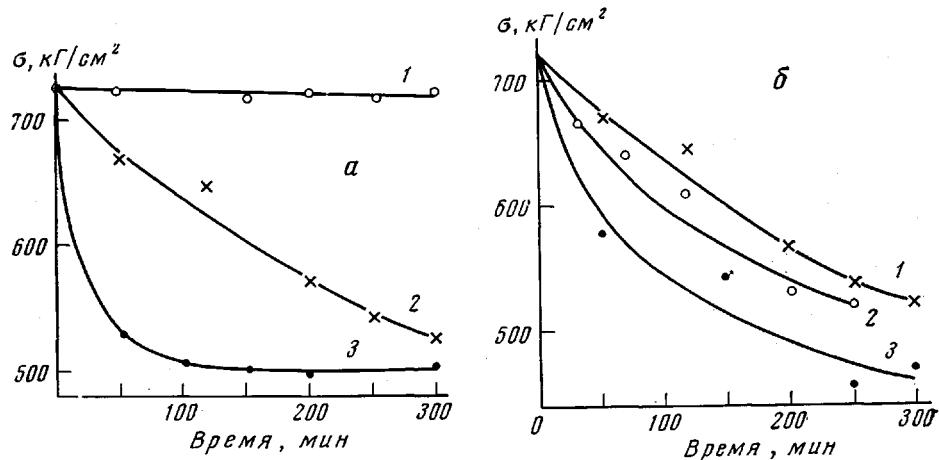


Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения блоков ПОМ от времени обработки в H_2SO_4 при различной концентрации при 40° (a) и при различных температурах для 40% H_2SO_4 (б): а: 1 – 5, 2 – 40, 3 – 60% H_2SO_4 ; б: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 60°

отношение с тангенсом угла наклона, равным единице, выполняется для водных растворов соляной кислоты, а также в концентрированных растворах серной и фосфорной кислот при $H_0 < 2$. Наблюдаемые отклонения в скорости распада блоков ПОМ по сравнению с распадом порошков в аналогичных условиях, а именно влияние природы кислоты и ее концентраций, хорошо согласуются с данными по определению макрокинетических параметров. В общем случае скорость накопления формальдегида будет зависеть от скорости химической реакции в поверхностной и объемной зонах, а это означает, что вычисленные значения $k_{\text{аф}}$ являются еще и функцией измененной поверхности (по сравнению с первоначальной) и величины реакционной зоны. Увеличение концентрации кислоты, как показано на примере H_2SO_4 (рис. 3), приводит к уменьшению размеров реакционной зоны. Тогда можно предположить, что при линейной корреляции $\lg k_{\text{аф}}$ с тангенсом угла наклона, равным единице, при $H_0 < 2$, реакция протекает аналогично распаду порошков ПОМ в водных растворах кислот, а именно в поверхностной зоне, где возможно фазовое проникновение раствора кислоты. Относительное увеличение общей скорости распада в слабо концентрированных растворах серной кислоты связано как с увеличением поверхности из-за шероховатости, так и с увеличением реакционной зоны. С этой точки зрения становится понятным и влияние природы кислоты на скорость деструкции блоков. Размеры реакционной зоны, в которых наблюдается заметное изменение M_w , значительно образом отличаются при сравнении различных кислот с близкими значениями H_0 : для 26,6% HCl она больше, чем для 50,0% H_2SO_4 (рис. 3). Другим фактором, влияющим на увеличение скорости распада, может быть и состояние кислоты в объемной зоне полимера.

Изменение механических свойств блоков ПОМ. Разрушающее действие агрессивных кислых сред изучали по изменению механических свойств полимера после воздействия среды. На рис. 5 приведены кривые, характеризующие влияние концентрации кислоты и температуры в зависимости от времени контакта блоков ПОМ со средой на величину остаточного разрушающего напряжения, которое рассчитывали по отношению величины приложенной силы к площади сечения образцов после разрыва.

Другой важной характеристикой прочностных свойств полимера является величина максимальной деформации ε , развивающейся к моменту

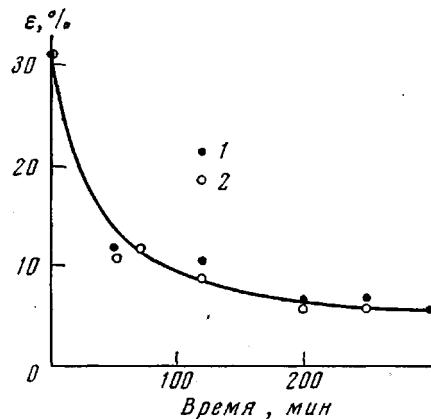


Рис. 6

Рис. 6. Изменение максимальной относительной деформации в зависимости от времени обработки 40% H_2SO_4 при 40° (1) и 50° (2)

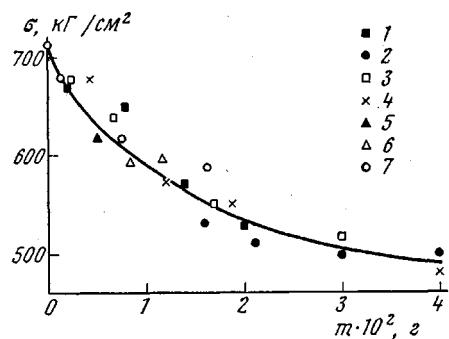


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость разрушающего напряжения от потери веса блоков ПОМ после обработки 40% H_2SO_4 при 40° (1) и 60% H_2SO_4 при 40° (2); 40% H_2SO_4 при 50° (3) и 60° (4); 5% H_2SO_4 при 80° (5) и 90° (6); 20% HCl при 50° (7)

разрыва. На рис. 6 приведено изменение ε в зависимости от времени обработки кислотой (40% H_2SO_4 при 40° и 50°).

Таким образом, из рис. 5, 6 видно, что действие агрессивной среды на полимерные блоки, в частности увеличение шероховатости поверхности, значительным образом облегчает зарождение трещины, что приводит как к снижению разрывного напряжения, так и к изменению характера разрыва — он становится более хрупким.

Связь между кинетической деструкцией и механическими свойствами блоков ПОМ. На рис. 7 приведено сопоставление между потерей веса образца, полученной из кинетических данных, и изменением его механических свойств. Как видно из рисунка, наблюдается достаточно удовлетворительная связь между этими величинами, причем существует обобщенная зависимость, на которую не влияют ни концентрация кислоты, ни ее природа, ни температура. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение прочностных свойств материала находится в полном соответствии с процессами взаимодействия кислоты с блоками ПОМ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Л. И. Иванова, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A15, 1057, 1972.
- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомеханических материалов, «Химия», 1964.
- И. М. Коренман, Фотометрический анализ, «Химия», 1970, стр. 176.
- R. P. Palmer, A. J. Cobbold, Makromolek. Chem., 74, 174, 1964; A. M. Ароев, А. В. Сотников, Механика полимеров, 1967, 954.