

УДК 541.64.542.949

О МЕХАНИЗМЕ ДЕГИДРАТАЦИИ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ЧАСТИЧНО НЕЙТРАЛИЗОВАННОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 1993 г. К. И. Болячевская, А. А. Литманович, С. В. Марков,
В. В. Изволенский, И. М. Паписов

*Московский государственный автомобильно-дорожный институт (технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64*

Поступила в редакцию 31.03.93 г.

Методами ИК спектроскопии и газовой хроматографии летучих продуктов реакции исследована кинетика термических превращений в полиакриловой кислоте и ее натриевых солях разной степени нейтрализации в интервале 170 - 215°C. Показано, что начальная скорость реакции дегидратации линейно убывает с ростом квадрата степени нейтрализации, тогда как начальная скорость реакции декарбоксилирования имеет острый максимум при степени нейтрализации 5.5%. Предложенные ранее кинетические схемы не позволяют адекватно описать полученные экспериментальные данные. Обсуждены возможные механизмы указанных реакций. Сделано заключение, что вода выделяется за счет бимолекулярной реакции между двумя карбоксильными группами, а CO₂ - за счет декарбоксилирования изолированных карбоксильных групп, количества которых резко возрастает при нейтрализации полиакриловой кислоты и разрушении ее системы водородных связей.

В последние годы теоретические и экспериментальные исследования макромолекулярных реакций в значительной мере ориентированы на полимераналогичные превращения в твердой фазе. Для построения полной теории таких превращений необходим учет многих факторов, например, эффект ближайшего окружения функциональных групп, конформационные эффекты, внутримолекулярная подвижность, диффузия полимерных цепей и т.п.

В этой связи представляют интерес полимерные системы, в которых могут идти параллельные химические реакции, причем действие указанных выше факторов на данные реакции может быть различным. Такой системой является частично нейтрализованная полиакриловая кислота (ПАК). Она удобна также тем, что фактически представляет собой сополимер акриловой кислоты и акрилата, состав которого очень легко варьировать.

Известно, что при термолизе ПАК подвергается при температурах до 250°C реакциям внутримолекулярного превращения, продуктами которых являются вода и CO₂ [1 - 4]. При более высоких температурах начинают идти реакции, связанные с разрывом цепи.

Протекание реакций дегидратации и декарбоксилирования исследовано также в солях ПАК с 10%-ным замещением водорода карбоксильной группы на ионы различных металлов [5 - 7].

Механизм указанных реакций остается дискуссионным. Так, полагают, что в результате реакции дегидратации образуются циклические [3, 4] либо нециклические [6] ангидридные группы,

причем имеются также указания на то, что эта реакция катализируется карбоксильными группами, не связанными водородными связями [3]. В качестве источника CO₂ указывают на изолированные карбоксильные группы [3], на ангидридные группы [2, 8, 9]; в последнем случае предполагают катализитическое влияние ионизированных карбоксилатных групп [6].

В настоящей работе методами газовой хроматографии и ИК спектроскопии исследована кинетика термических превращений в ПАК, ее натриевые соли и сополимере акриловой кислоты с N-винилпирролидоном и обсужден механизм реакций дегидратации и декарбоксилирования в этих полимерах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПАК с $M = 5.0 \times 10^5$, полученную радикальной полимеризацией в воде, в виде 30%-ного водного раствора (ТУ 6-01-1260-81) без дополнительной очистки.

Образцы для изучения кинетики термолиза в частично нейтрализованной ПАК (ПАК-На) готовили, добавляя к раствору ПАК заданной концентрации расчетное количество 0.1 N раствора NaOH; степень нейтрализации α контролировали методом потенциометрического титрования. Затем растворы упаривали, образцы ПАК-На высушивали до постоянной массы и измельчали.

Образец ПАК(COOD), нейтрализованный на 10%, получали, растворяя соответствующий высушенный образец ПАК-На в D₂O и высушивая

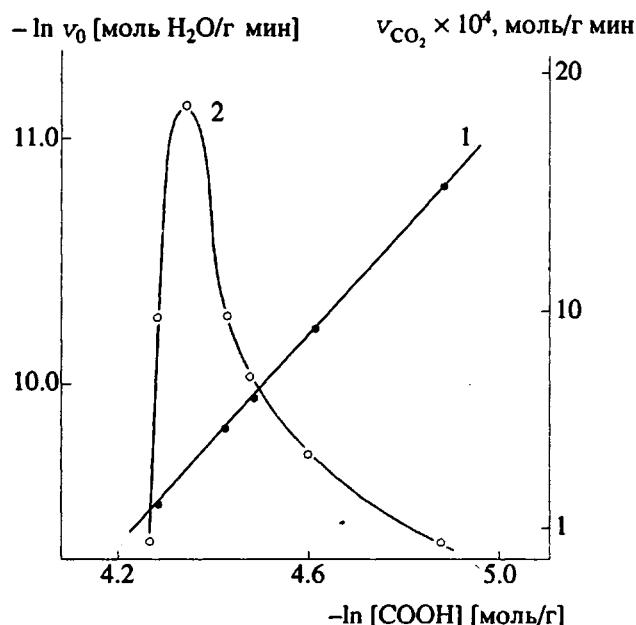


Рис. 1. Зависимости начальных скоростей реакций дегидратации (1) и декарбоксилирования (2) ПАК- Na от степени нейтрализации при 200°C .

этот раствор в эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы.

Сополимер акриловой кислоты и N-винилпирролидона с содержанием звеньев акриловой кислоты 53 мол. % синтезировали как описано в работе [10].

Потенциометрическое титрование и измерение pH растворов проводили на универсальном иономере ЭВ-74 со стеклянным (измерение) и хлорсеребряным (сравнение) электродами.

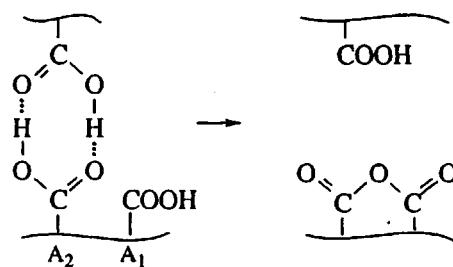
Образцы для ИК спектроскопии готовили в виде пленок на пластине KRS-5. Образцы наносили на пластину и высушивали на воздухе. ИК спектры записывали на спектрофотометре "Specord IR-75" (Карл Цейс) с двумя дифракционными решетками в интервале волновых чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

Термолиз образцов проводили на установке, описанной в работе [11]; кинетику термолиза изучали методом газовой хроматографии летучих продуктов реакции на хроматографе "Хром-5" (ЧСФР). Количество выделяющихся продуктов определяли по площади хроматографических пиков, калиброванных по термолизу NaHCO_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [3] сообщалось, что кинетические данные по дегидратации ПАК при $140 - 170^\circ\text{C}$ спрямляются в координатах уравнения первого порядка. Авторы этой работы интерпретировали наблюдаемый первый порядок реакции дегидратации следующей кинетической схемой. Предпо-

лагается, что шестичленный ангидрид образуется при взаимодействии свободной карбоксильной группы A_1 с димером A_2 по схеме



При этом A_2 – основное состояние карбоксильных групп, а групп A_1 мало и их концентрация в процессе реакции не меняется. Поскольку текущая концентрация карбоксильных групп $[\text{A}] = [\text{A}_1] + 2[\text{A}_2]$, скорость реакции ангидридуризации описывается уравнением

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{A}]}{dt} &= k[\text{A}_1][\text{A}_2] = k[\text{A}_1] \frac{[\text{A}] - [\text{A}_1]}{2} = \\ &= \frac{k[\text{A}_1]}{2}[\text{A}] - \frac{k[\text{A}_1]^2}{2} = k_1[\text{A}] - k_2, \end{aligned}$$

которое при малой концентрации изолированных групп A_1 как раз и дает первый порядок, т.е. для описания экспериментальных данных используется простая кинетическая схема.

Полученные нами данные противоречат этой схеме и показывают, что процессы, протекающие при термолизе, сложнее.

На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости реакции дегидратации при 200°C от степени нейтрализации ПАК в двойных логарифмических координатах. Видно, что эта зависимость линейна (коэффициент корреляции 0.999); начальная скорость описывается эмпирическим уравнением

$$v_0 = 0.63[\text{COOH}]^{2.11}.$$

Можно заключить, что реакция дегидратации бимолекулярна, в ней принимают участие две карбоксильные группы. В то же время, если в случае ПАК вся кинетическая кривая описывается уравнением второго порядка с близким ($k = 0.66$) значением константы скорости, то в случае сополимеров ПАК- Na зависимости в координатах второго порядка нелинейны (рис. 2). Эти кинетические кривые не спрямляются и в координатах уравнения первого порядка. При температуре термолиза 170°C кинетические кривые выделения воды как из ПАК, так и из сополимеров ПАК- Na нелинейны в координатах уравнений и первого, и второго порядка (рис. 2).

Таким образом, кинетическая кривая дегидратации ПАК и ее солей может описываться уравнением первого либо второго порядка, либо не описываться ни тем, ни другим уравнением.

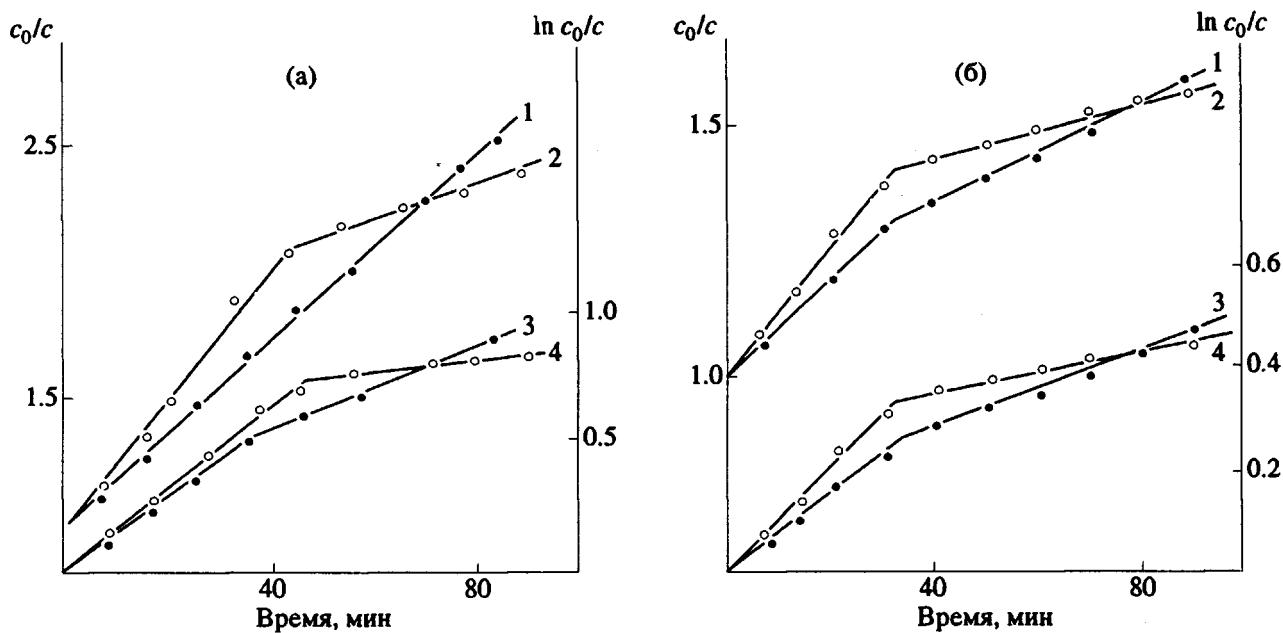
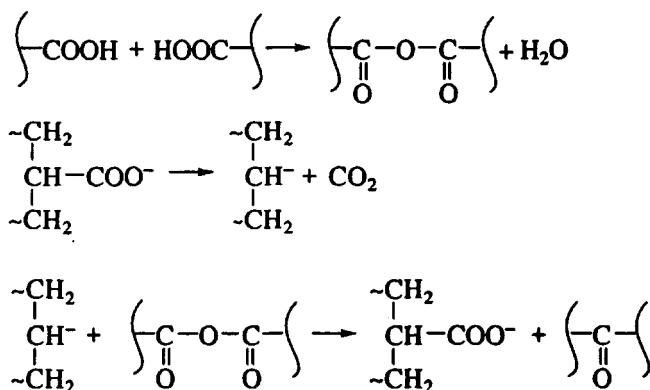


Рис. 2. Зависимости количества выделившейся воды из ПАК (1, 3) и ПАК–Na (2, 4) в координатах уравнения первого (1, 2) и второго (3, 4) порядков при 200 (а) и 170°C (б).

Очевидно, что для описания всей кинетической кривой необходимо учитывать известные эффекты макромолекулярных реакций (эффект соседа, конформационные эффекты и т.п.). При некоторых условиях (температура, микротактичность полимера и пр.) наложение этих эффектов может в принципе привести к тому, что кинетическая кривая будет описываться простым формально-кинетическим уравнением, но это следует рассматривать как исключение.

Эти же соображения относятся и к реакции декарбоксилирования, о которой также сообщалось [3], что она описывается кинетическим уравнением первого порядка. На рис. 1 приведена зависимость начальной скорости реакции декарбоксилирования от степени нейтрализации ПАК. Попытка интерпретировать эту экстремальную зависимость в терминах кинетических порядков привела бы к абсурдному результату: в двойных логарифмических координатах нисходящая ветвь кривой (при α от 0.1 до 0.4) спрямляется, но тангенс угла наклона равен 8. Для понимания этой зависимости необходимо знать, откуда выделяется CO_2 .

В работах [5 - 7] методом ИК спектроскопии показано, что при термолизе солей ПАК с 10%-ным замещением Н на Na или Li, интенсивность полосы поглощения ангидридных групп проходит во времени через максимум. Для объяснения этого эффекта авторы привлекают следующую схему:



Приведенная схема объясняет экстремальное изменение во времени концентрации ангидридных групп. Указание на то, что CO_2 может выделяться при разложении ангидрида, содержится в ряде работ [2, 8, 9], причем вклад этой реакции становится существенным при температурах выше 250°C.

С нашей точки зрения против приведенной выше схемы можно выдвинуть ряд серьезных аргументов.

Во-первых, эта схема не объясняет экстремальную зависимость начальной скорости выделения CO_2 от степени нейтрализации ПАК.

Во-вторых, авторы работ [5 - 7] полагают, что соотношение оптических плотностей полос поглощения при 1800 и 1760 cm^{-1} является характеристикой изменения во времени концентрации ангидридных групп в образце. На рис. 3 представлены зависимости изменения во времени соотношения оптических плотностей этих полос при

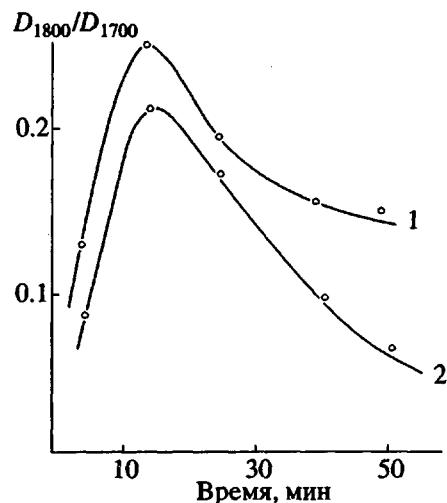


Рис. 3. Изменение во времени соотношения оптических плотностей полос поглощения ангидридных и карбоксильных групп при термодегидратации ПАК (1) и ПАК-Na ($\alpha = 0.1$) (2).

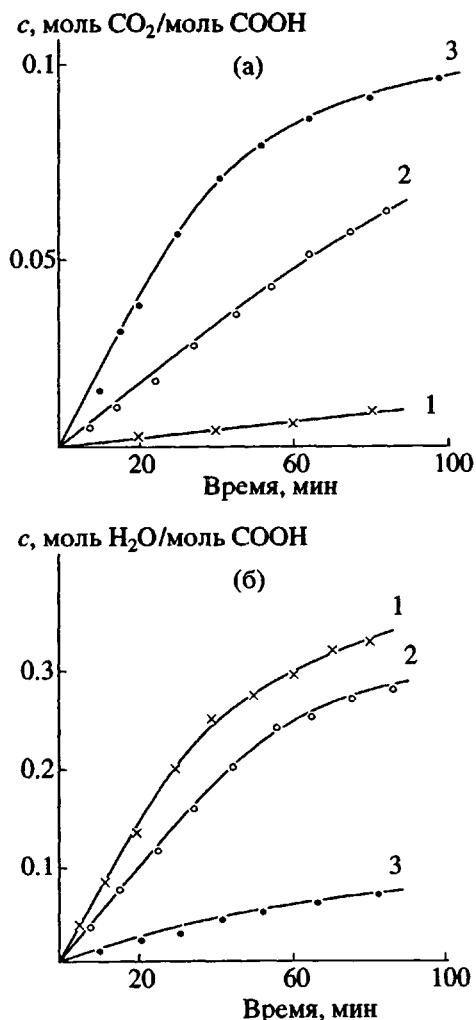


Рис. 4. Зависимости количества выделившихся CO_2 (а) и H_2O (б) от времени термодегидратации ПАК (1), ПАК-Na (2) и сополимера АК-ВП (3) при 200°C .

термолизе ПАК и ПАК-Na, нейтрализованной на 10%. Из рис. 3 видно, что оптическая плотность полосы поглощения ангидрида в ИК спектрах ПАК и ПАК-Na проходит в процессе термолиза через максимум. Это, однако, не означает, что CO_2 выделяется за счет распада ангидридных групп, так как тогда при термолизе ПАК-Na должно было бы выделяться примерно одинаковое количество воды и CO_2 (оптическая плотность ангидридной полосы уменьшается от максимума в 3.5 раза, а при распаде ангидрида выделяется столько же CO_2 , сколько воды выделилось при его образовании), тогда как в действительности CO_2 выделяется намного меньше, чем воды. Расчет показывает, что общее количество выделившегося в процессе термолиза ПАК-Na CO_2 должно было составить 85 мол. % от общего количества воды, тогда как в действительности – 20%, а для ПАК соответственно 40 и 3%.

В связи с этим снижение оптической плотности полосы при 1800 см^{-1} логично связать с уменьшением ее коэффициента экстинкции из-за сопряжения с двойными связями в основной цепи, образование которых показано в работе [4].

По-видимому, источником CO_2 являются изолированные неионизованные карбоксильные группы. Действительно, в ПАК количество изолированных групп COOH невелико из-за наличия системы внутри и межмолекулярных водородных связей, при этом в рассматриваемом интервале температур мала и скорость декарбоксилирования. При нейтрализации ПАК система водородных связей разрушается и количество изолированных групп COOH резко возрастает. Затем по мере роста степени нейтрализации ПАК изолированные группы COOH переходят в карбоксилатные, которые не подвергаются декарбоксилированию, что и приводит к наблюдаемому снижению скорости выделения CO_2 .

К сожалению, прямого доказательства предложенного механизма декарбоксилирования получить не удалось: в ИК спектре продукта термолиза ПАК (COOD) полоса поглощения связи $\text{C}-\text{D}$, которая должна образовываться по схеме $=\text{CH}-\text{COOD} \longrightarrow \text{CO}_2 + =\text{CHD}$, не обнаружена; ее оптическая плотность в условиях опыта должна была быть в 30 раз меньше, чем оптическая плотность полосы $\text{C}-\text{H}$, что, видимо, ниже чувствительности метода.

Однако в пользу того, что источником CO_2 являются изолированные карбоксильные группы ПАК, свидетельствует следующий факт. В сополимере акриловой кислоты с N-винилпирролидоном (ВП), имеющем строение, близкое к чередующемуся [10] (в котором изолированных групп COOH больше, чем в ПАК, стабилизированной системой водородных связей), скорость выделения CO_2 повышается, а скорость дегидратации понижается по сравнению с ПАК (рис. 4).

Аналогичные эффекты наблюдаются в поликомплексах ПАК с электронодонорными полимерами (поливинилпирролидоном, мочевиноформальдегидными полимерами), где система внутримолекулярных водородных связей ПАК тоже нарушена [12, 13].

Таким образом, пользоваться простыми формально-кинетическими схемами для интерпретации природы процессов, происходящих при термолизе рассматриваемых полимерных систем, вряд ли целесообразно. Скорость и глубина протекания реакций в таких системах зависит не только от состояния отдельных функциональных групп и их ближайшего окружения (эффект "соседа"), а также и от состояния и подвижности сегмента полимерной цепи, возможности релаксации структурных напряжений, возникающих при протекании реакции, и, шире, от структурной организации системы в целом, что продемонстрировано, например, в работах [12 - 14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roux F.X., Audebert R., Quveron C. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. No. 8. P. 815.
2. Maurer G.G., Eustace D.G., Ratcliffe C.T. // Macromolecules. 1987. V. 20. No. 1. P. 196.
3. Eisendorf A., Yokoyama T., Sambolido E. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. P. 1717.
4. Fyfe C.A., McKinnon M.S. // Macromolecules. 1986. V. 19. No. 7. P. 1909.
5. Nicholson J.W., Wilson A.D. // Brit. Polym. J. 1987. V. 19. No. 1. P. 67.
6. Nicholson J.W., Wilson A.D. // Brit. Polym. J. 1987. V. 19. No. 5. P. 449.
7. Nicholson J.W., Wasson E.A., Wilson A.D. // Brit. Polym. J. 1988. V. 20. No. 2. P. 97.
8. McNeill I.C., Sadeghi S.M.T. // Polym. Degrad. and Stab. 1990. V. 29. No. 2. P. 233.
9. Кабанов В.П., Дубницкая В.А., Харьков С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1604.
10. Изволенский В.В., Семчиков Ю.Д., Свешников Т.Т., Швалин С.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 53.
11. Литманович А.Д., Черкезян В.О. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 2. № 9. С. 1865.
12. Болячевская К.И., Литманович А.А., Паписов И.М., Литманович А.Д., Черкезян В.О. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 494.
13. Болячевская К.И., Литманович А.А., Марков С.В., Молоткова Н.Н., Пшеницына В.П., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 638.
14. Литманович А.А., Казарин Л.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 681.

The Mechanism of Dehydration and Decarboxylation of Partially Neutralized Poly(acrylic Acid)

K. I. Bolyachevskaya, A. A. Litmanovich, S. V. Markov, V. V. Izvolenskii, and I. M. Papisov

*Moscow Automobile and Highway Engineering Institute (Technical University),
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

Abstract – The kinetics of thermally induced transformations in poly(acrylic acid) and its sodium salts with various degrees of neutralization was examined at 170 - 215°C using IR spectroscopy and gas chromatography of volatile reaction products. The initial rate of dehydration was found to decrease linearly in proportion to the degree of neutralization squared, whereas the initial rate of decarboxylation had a sharp maximum at 5.5 % content of the neutralized carboxylic groups. The kinetic schemes suggested earlier failed to adequately describe the experimental data. Possible mechanisms of the studied reactions were discussed. It was concluded that water evolved in a bimolecular reaction between two carboxylic groups, whereas CO₂ was formed by the decarboxylation of separate carboxylic groups. The amount of these groups rapidly increased during the neutralization of poly(acrylic acid) and the concomitant deterioration of the system of hydrogen bonds.