

폴리(2-시아노 프로펜산 에틸 에스테르) 올리고머의 熱分解에 關한 研究

鄭 鎭 詰

韓國化學研究所 203 研究室

(1980年 2月 18日 接受)

Untersuchungen über die Pyrolyse von Oligomeren Poly(2-cyanpropenoessäureäthylestern)

Jin Chul Jung

Polymer Lab. 203

Korea Research Institute of Chemical Technology

(Eingegangen Februar 18, 1980)

要約: 피페리딘 촉매, 메탄올 용매속에서 시아노 酢酸에틸 에스테르를 파라포름알데히드와 反應시켜 얻은 低分子量 縮合物을 熱産量分析法을 利用하여 熱分解하고 縮合反應時의 觸媒 濃도가 熱分解反應의 收率, 速度 및 反應次數에 미치는 影響을 究明하였다. 熱分解反應의 次數는 恒溫熱分解 및 變溫熱分解 分析法으로 測定하고 두 結果를 서로 比較한 結果 一次反應임을 알았으며 活性化에너지는 28.5kcal/mol 이었다. 또 縮合反應時의 觸媒濃도는 熱分解反應의 收률과 速度에 매우 큰 影響을 미치는 發見하였다.

Zusammenfassung: In der vorliegenden arbeit wurde pyrolysereaktion von oligomeren polykondensaten von 2-cyanäthanoessäureäthylester mit paraformaldehyd thermogravimetrisch untersucht und einfluß der beim kondensieren angesetzten katalysatorkonzentration auf ausbeute, geschwindigkeit und kinetik der pyrolysereaktion wird berichtet. Die kondensationsreaktion wurde bei konstantem 1:1-molverhältnis beider ausgangssubstanzen in methanol in gegenwart von piperidin ausgeführt. Zur Ermittlung der kinetik der pyrolysereaktion wurde sowohl statische als auch dynamische thermogravimetrie durchgeführt und die beiden ergebnisse wurden miteinander verglichen. Es wurde gefunden, daß die für die polykondensation angesetzte katalysatorkonzentration einen sehr starken einfluß auf ausbeute und geschwindigkeit der pyrolysereaktion ausübt und die pyrolyse der oligomeren poly (2-cyanpropenoessäureäthylester) einer kinetik erster ordnung mit einer aktivierungsenergie von 28.5 kcal/mol folgt.

1. Einleitung

2-Cyanpropenoessäureester, die üblicherweise α -cyanacrylate genannt werden, gehören heute zu den wichtigsten Klebstoffen und werden nicht nur in der Industrie, sondern auch im All-

tagsleben sehr verschiedenartig angewandt. Sie weisen eine charakteristische Eigenschaft auf, daß sie sich in Atmosphärenbedingungen innerhalb einiger Sekunden spontan härten lassen, so daß man beim Anwenden keinerlei Katalysator oder Härter zuzusetzen braucht. Die

Selbsthärbarkeit kommt von ihren eigenartigen moleküleigenschaften hervor.

Von den verschiedenen 2-Cyanpropenoensäureestern wird heute Äthylester technisch im größten Maßstabe hergestellt. Dies liegt daran, daß im Gegensatz zu anderen Poly(estern) Poly(äthylester) in einigen üblichen Lösungsmitteln wie Aceton, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslich sind.

Im Grunde genommen hat sich die Darstellungsmethode für monomere 2-Cyanpropenoensäureester seit erstmaliger Entwicklung¹ nichts geändert; 2-Cyanäthanoesäureester wird mit Formaldehyd in einem Lösungsmittel wie Methanol oder Benzol bei Anwesenheit von einem basischen Katalysator wie Piperidin polykondensiert und die daraus erhaltenen oligomeren Polykondensate werden bei höherer Temperatur thermisch pyrolysiert, wobei sich die monomeren Cyanacrylester abdestillieren lassen. Die Pyrolyse der oligomeren Polykondensate gehören daher zu den beiden wichtigen Vorgängen zur Herstellung der Cyanacrylat-Klebstoffe. Technische Pyrolyseverfahren für praktische Durchführung sind in zahlreicher Patentliteratur²⁻⁶ ausführlich beschrieben, aber nur wenige grundsätzliche Untersuchungen liegen vor.

In der vorliegenden Arbeit wurde 2-Cyanäthanoesäureäthylester(ECA) mit Paraformaldehyd in Methanol in Gegenwart von Piperidin (Kp) als basischem Katalysator polykondensiert und die daraus erhaltenen oligomeren Polykondensate wurden pyrolysiert. Die Pyrolyse, aus der monomere 2-Cyanpropenoensäureäthylester (ECM) gewonnen wird, wurde thermogravimetrisch verfolgt. Es wird Einfluß von für die Polykondensationsreaktion angesetzte Katalysatorkonzentration auf Ausbeute an ECM-Monomerem, Geschwindigkeit und Kinetik der Pyrolysereaktion berichtet.

2. Experimenteller Teil

Reagentien: 95%. Methanol wurde einmal destilliert. Piperidin(KP) mit einem Reinheitsgrad p. A. wurde ohne weitere Reinigung direkt angesetzt. ECA wurde durch einmalige Vakuumdestillation (Kp. 106°C bei 5 mmHg) gereinigt. Als Paraformaldehyd wurde ein technisches Erzeugnis verwendet, nachdem seine Reinheit vorher nach einer in der Literatur⁷ beschriebenen Methode bestimmt wurde.

Polykondensation: In einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Thermometer wurden 1 mol ECA, 1 g Paraformaldehyd und 80 ml 95%. Methanol gegeben und unter starkem Rühren bis zum Rückfluß von Methanol erhitzt. Für die Ansätze PK-2, PK-5, PK-10, PK-20 und PK-100 wurden jeweils 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 und 10.0 ml Piperidin mit 20 ml Methanol gemischt und langsam ins Reaktionssystem zugetropft. Nach dem Ende des Zutropfens von KP hielt sich Reaktionstemperatur bei allen Ansätzen auf 72°C ein. Die Reaktion wurde so lange fortgesetzt, bis kein Formaldehyd mehr nachweisbar wurde⁷. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt in eine Schale gegossen, auf Zimmertemperatur gekühlt, im Vakuum abgetrocknet und pulverisiert. Dann wurden die Polykondensate in Aceton gelöst und aus 5% wäßriger HCl-Lösung unter sehr starkem Rühren umgefällt. Die Oligomeren wurden abfiltriert, gut mit kaltem Methanol gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum bis zu Gewichtskonstanz ausgetrocknet.

Thermogravimetrie: In eine Thermozelle mit Waage von der Firma Du Pont Instruments wurden etwa 5mg der Polymerproben genau eingewogen. Bei der statischen Thermogravimetrie wurde vorher die Temperatur jeweils auf 160, 170 und 180°C eingehalten und bei der dynamischen Thermogravimetrie wurde die

Temperatur, angefangen von 25°C, in einer Geschwindigkeit von 2°C/min. erhöht. In den beiden Experimenten wurde unter Zufließen von Stickstoff(34ml/min.) zeitliche Änderung des relativen Gewichtsverlustes kontinuierlich gemessen und geschrieben.

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Polykondensation war das Reaktionssystem anfangs heterogen, da der Paraformaldehyd auch beim Rückfluß von Methanol nicht völlig gelöst werden konnte. Im Verlaufe der Reaktion wurde er ständig verbraucht und zum Schluß ging das Reaktionssystem in eine homogene, viskose, aber klare Lösung über.

Sobald der Katalysator KP zugesetzt wurde, startete die Reaktion sofort und die Temperatur hielt sich bei allen Ansätzen konstant auf 72°C. Weil das durch die Reaktion entstehendes Wasser nicht aus dem System herausgenommen wurde, verlief die Polykondensationsreaktion nur soweit, bis ein Gleichgewicht eingestellt wurde. Infolgedessen war Molekulargewicht der entstandenen Polykondensate allein von der Katalysator-konzentration abhängig.

Durch wiederholte Umfällungen konnte der Katalysator KP vollständig entfernt werden. Spurige Menge von irgend einem basischen Material beeinflußt sehr stark die Geschwindigkeit der Pyrolysereaktion. Daher wurde als Fällungsmittel die 5% HCl-Lösung genommen. Die beiden unreactiert bleibenden Ausgangssubstanzen wurden durch vollständiges Auswaschen mit gekühltem Methanol entfernt.

Als Reaktionsmedium für die Polykondensation wurde hier deshalb Methanol ausgewählt, weil er tatsächlich in verschiedenen technischen Herstellungsverfahren¹⁻⁵ als Lösungsmittel gilt. Außerdem ist allzu sehr hohes Molekulargewicht der Polykondensate nicht wünschenswert, um hohe Ausbeute an ECM-Monomerem zu erzielen,

weil es nicht einfach ist, polymere Masse mit hoher Viskosität genügend gleichmäßig zu erhitzen. Beim Kondensieren von ECA mit Paraformaldehyd in Methanol setzt sich die Reaktion nur soweit fort, bis ein Gleichgewicht zwischen Kondensations- und Hydrolysereaktion eingestellt wird, da das Reaktionswasser nicht aus dem System herausgezogen werden kann. Hierdurch werden Polykondensate mäßiger Molekulargewichte gebildet.

Dynamische Thermogravimetrie mit den so gewonnenen fünf Polymerproben ergab Thermogramme, die in Abb. 1 wiedergestellt sind. Zur anschaulicheren Nebeneinanderstellung aller fünf Thermokurven sind in Abb. 1 genaue Zahlenwerte der Temperatur vernachlässigt. In Abb. 1 sieht man, daß jede Thermokurve drei Wendepunkte besitzt. Der erste ist der Start der Pyrolysereaktion. Im Temperaturbereich zwischen dem ersten und dem zweiten Wendepunkt wird monomeres ECM gebildet, während im Bereich zwischen dem zweiten und dem dritten Wendepunkt Dicyanglutarat (DCG) entsteht⁸. Weitere Pyrolyse über den dritten Wendepunkt hinaus ergibt nun teerartige Rückstände, die sich nur schwer thermisch zersetzen lassen.

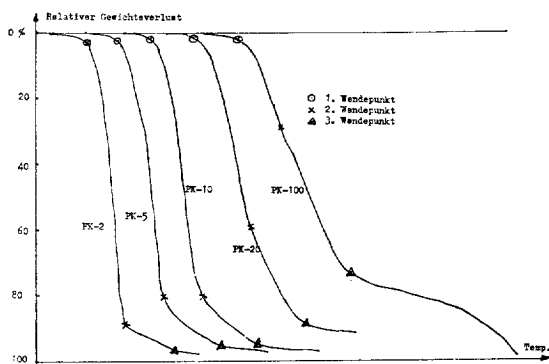


Abbildung. 1. Thermische pyrolyse von oligomerem poly(2-cyanpropenoessäureäthylester). Dynamische thermogravimetrie.

In Abb. 1 ist auch zu sehen, daß Ausbeute

Tabelle I. Dynamische Thermogravimetrie von Oligomeren Poly(2-cyanpropenoessäureäthylestern). Einfluß der im Polykondensieren Angesetzten Piperidin-Konzentration auf Ausbeute an Pyrolyseprodukten.

Proben-Nr.	KP-Konz. (mol/mol ECA)	1. Wendepunkt (°C)	2. Wendepunkt (°C)	3. Wendepunkt (°C)	Ausbeute an		
					ECM (%)	DCG (%)	Teer (%)
PK-2	$2.0 \cdot 10^{-3}$	142	180	260	88.0	9.0	3.0
PK-5	5.1	135	188	350	82.5	12.5	5.0
PK-10	10.1	136	181	270	80.0	14.0	6.0
PK-20	20.3	137	188	258	59.0	28.0	13.0
PK-100	101.3	123	182	257	32.0	41.0	27.0

an monomerem ECM und an den beiden anderen unerwünschten Nebenprodukten, DCG und Rüststände, von der für die Polykondensation angesetzten KP-Konzentration abhängig ist. Diese Ergebnisse sind in Tabelle. I zusammengestellt und in Abb. 2 veranschaulicht.

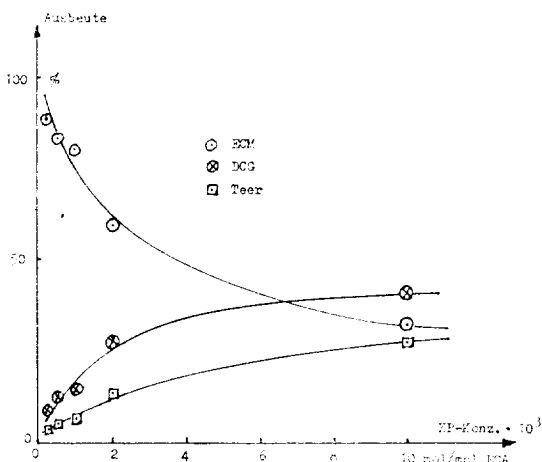


Abbildung 2. Thermische pyrolyse von oligomerem poly (2-cyanpropenoessäureäthylester). Ausbeute an pyrolyseprodukten in abhängigkeit von für die polykondensation angesetzter piperidin konzentration.

In Abb. 2 ist zu ersehen, daß die beim Kondensieren von ECA mit Paraform vorhandene KP-Konzentration sehr starken Einfluß auf Ausbeute an durch die Pyrolyse entstehendem ECM-Monomerem ausübt; je höherer KP-Konzentration angesetzt wurde, desto weniger

ECM-Monomeres und desto mehr DCG und Teer wurden Gewonnen. Dies wäre darauf zurückzuführen, daß bei der Kondensationsreaktion diejenigen Polymeren entstehen, die desto höheres Molekulargewicht haben, je kleiner die KP-Konzentration ist.

Um Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Pyrolysegeschwindigkeit zu beobachten, wurden von den in Abb. 1 gezeigten integralen Thermokurven differentielle Gewichtsverluste pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von Temperatur und Zeitdauer ausgerechnet. Diese differentiellen Kurven sind in Abb. 3 dargestellt. In Abb. 3 sieht man, daß bei allen fünf Proben höchste Pyrolysegeschwindigkeiten im Temperatur bereich 160–170°C liegen.

Wenn die Zahlenwerte höchster Geschwindigkeit aller fünf Kurven in Abb. 3 in Funktion von der KP-Konzentration aufgetragen werden, erhält man Abb. 4. Wenn zur besseren Veranschaulichung beide Achsen von Abb. 4 logarithmiert und neu aufgetragen werden, wird eine gute Linearität erhalten, wie in Abb. 5 gezeigt ist.

Aus Abb. 4 und 5 ist deutlich zu sehen, daß auch die Pyrolysegeschwindigkeit sehr stark von der für die Polykondensation angesetzten KP-Konzentration abhängig ist. Daher ist zu sagen, daß man für die Polykondensation von ECA mit Paraform in Methanol möglichst wenig Piperidin zusetzen sollte, wenn man die Pyro-

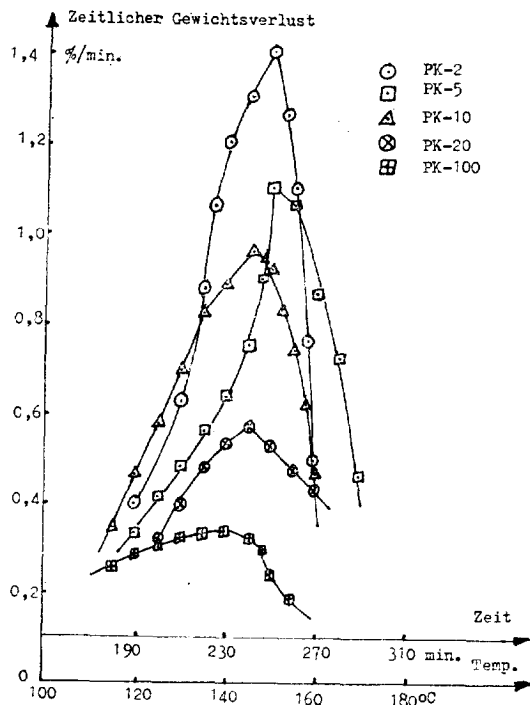


Abbildung 3. Thermische pyrolyse von oligomerem poly (2-cyanpropenoessäureäthylester). Zeitlicher gewichtsverlust in abhängigkeit von temperatur bzw. Zeit.

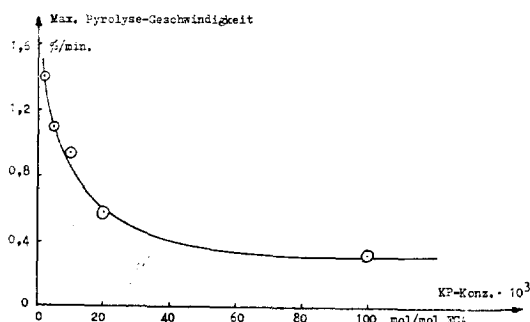


Abbildung 4. Thermische pyrolyse von oligomerem poly (2-cyanpropenoessäureäthylester). Höchste geschwindigkeit in abhängigkeit von für die poly kondensation angesetzter piperidin-konzentration.

lysereaktion schnell zu Ende bringen will. Um Kinetik und Aktivierungsenergie der Pyroly-

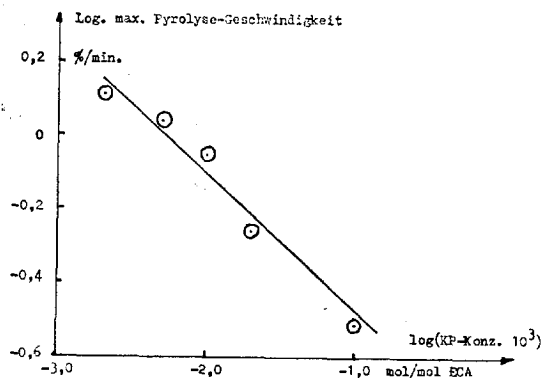


Abbildung 5. Thermische pyrolyse von oligomerem poly (2-cyanpropenoessäureäthylester). Doppelt logarithmierte auftragung von mak. Reaktionsgeschwindigkeit in abhängigkeit von für die polykondensation angesetzter piperidin konzentration.

sereaktion zu ermitteln, wurde die Pyrolysekurve für die Probe PK-2(siehe Abb. 1) nach der Rechenmethode von Freeman und Carroll⁹ behandelt. Ihre Gleichung lautet:

$$\frac{\log\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)_i / \left(\frac{dw}{dt}\right)_o\right]}{\log\left[\frac{W_c - W_i}{W_c - W_o}\right]} = x - \frac{E}{2.303} \cdot \frac{T_i^{-1} - T_o^{-1}}{\log\left[\frac{W_c - W_i}{W_c - W_o}\right]} \quad \dots(1)$$

Hier sind:

E : Aktivierungsenergie

R : Gaskonstante

T_i : Temperatur zum Zeitpunkt i

T_o : Temperatur zum Startpunkt

W_c : Gewichtsverlust am Ende einer Reaktion

W_i : Gewichtsverlust bis zum Zeitpunkt i

W_o : Gewichtsverlust zum Startpunkt

x : Reaktionsordnung

Gl. (1) ist eine lineare Gleichung, aus deren Neigung Aktivierungsenergie und aus deren Achsenabschnitt Reaktionsordnung ermittelt werden kann. Abb. 6 zeigt diese Auftragung.

Aus Abb. 6 sieht man für die Probe PK-2 eine sehr gute Linearität, die auch für die anderen Proben der Fall war. Die Gerade von Abb. 6 ergab, daß die Pyrolyse der Polykondensate von ECA mit Paraformaldehyd in Methanol eine Reaktion erster Ordnung ist und einen Aktivierungsenergie-Wert von 28.5 kcal/mol hat.

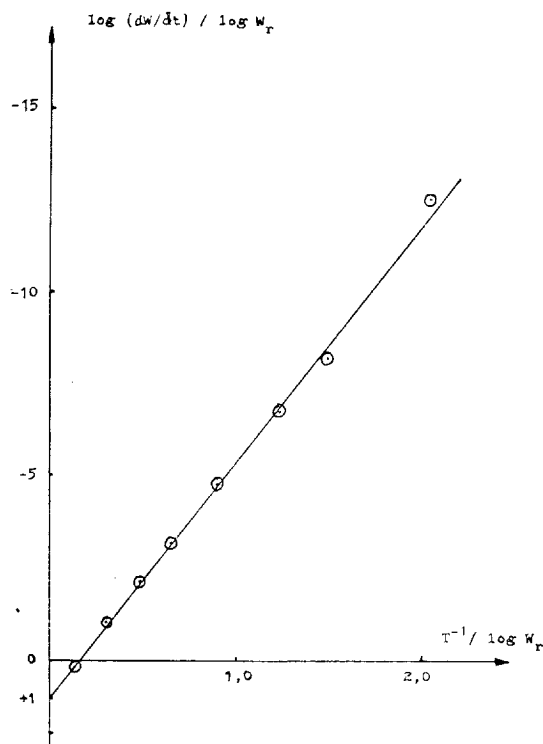


Abbildung 6. Thermische pyrolyse von oligomerem poly-(2-cyanpropenoisäureäthylester). Auftragung nach freeman und carrol aus dynamischer thermogravimetrie für die probe PK-2.

Um dieses Ergebnis im Bezug auf Kinetik und Aktivierungsenergie der thermischen Pyrolysereaktion festzustellen, wurde statische Thermogravimetrie für dieselben Probe PK-2 bei drei Temperaturen 160, 170 und 180°C unternommen und die daraus erhaltenen Meßwerte wurden nach Kinetik erster Ordnung

behandelt. Diese Ergebnisse sind in Abb. 7 gezeigt.

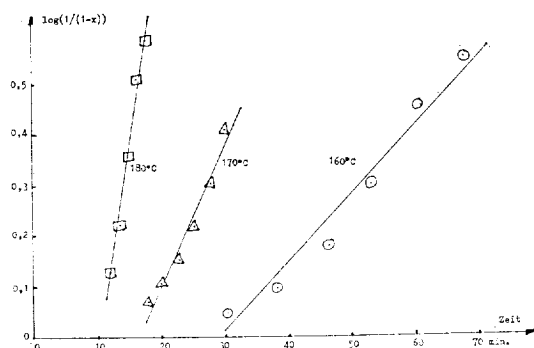


Abbildung 7. Thermische pyrolyse von oligomerem poly(2-cyanpropenoisäureäthylester). Statische thermogravimetrie mit der Probe PK-2.

In Abb. 7 ist zu ersehen, daß die drei Geraden nicht auf Nullpunkt sich extrapolieren lassen. Dies liegt daran, daß die Pyrolysereaktion recht lange Induktionsperiode aufweist. Abb. 7 zeigt außerdem, daß die Meßpunkte etwas streuen. Yonezawa et al.¹⁰ unternahmen ähnliche Untersuchungen und erhielten mit Abb. 7 vergleichbar streuende Geraden, nachdem sie ihre Meßdaten nach Kinetik halber Ordnung behandelt hatten. Trotz der so langen Induktionsperiode und der so großen Streuung kamen sie zu dem Schluß, daß die Pyrolysereaktion eine Reaktion halber Ordnung ist. Auch wenn unsere Meßdaten nach Kinetik halber Ordnung umgerechnet wurden, verkleinerte sich die Streuung aber nicht. Dies bedeutet, daß man bezüglich Reaktionsordnung der Pyrolysereaktion von oligomeren Polykondensaten von ECA mit Paraformaldehyd in Methanol dem Ergebnis von der dynamischen Thermogravimetrie folgen sollte.

Abb. 8 zeigt die bekannte Arrheniussche Auftragung, die einen Aktivierungsenergie-Wert von 29.8 kcal/mol ergab. Man kann sagen, daß dieser Wert der Aktivierungsenergie in-

nerhalb experimentellen Fehlers mit dem aus der dynamischen Thermogravimetrie erhaltenen Meßwert recht gut übereinstimmt.

4. Literatur

1. A. E. Ardis, *U. S. Pat.*, 2467927 (1949).
2. F. B. Joyner und G. F. Hawkins, *U. S. Pat.*, 2721858 (1955).
3. F. B. Joyner und N. H. Shearer, Jr., *U. S. Pat.*, 2756251 (1956).
4. C. G. Jeremias, *U. S. Pat.*, 2763677 (1956).
5. F. B. Joyner, *U. S. Pat.*, 2784215 (1957).
6. C. H. McKeever, *U. S. Pat.*, 2921454 (1959).
7. Japan Industrial Standard, K 9065-1961.
8. C. H. McKeever, *U. S. Pat.*, 2926188 (1960).
9. E. S. Freeman und B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
10. M. Yonezawa, S. Suzuki, H. Ito und K. Ito, *Yuki Gosei Kagaki*, **24**, 1041 (1966).

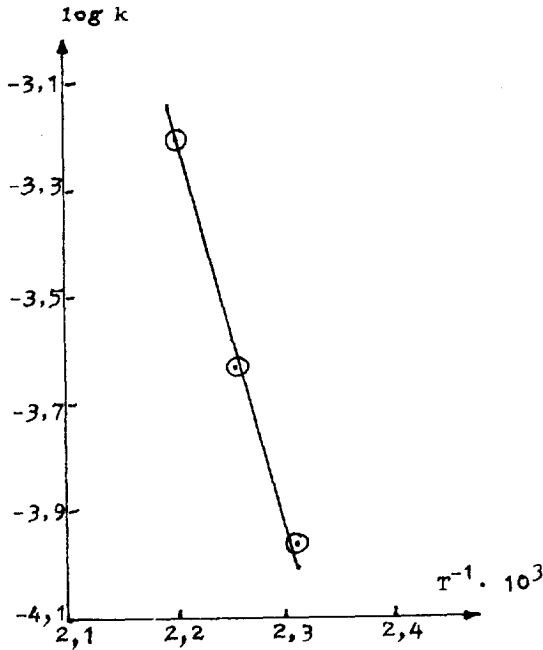


Abbildung 8. Thermische pyrolyse von oligomerem poly (2-cyanpropenoessäureäthylester). Arrheniussche auftragung aus statischer thermogravimetrie für die probe PK-2.