

폴리(2-시아노프로펜산메틸 에스테르) 올리고머의 열분해

鄭鎮喆 · 李銀玉 · 朴仁煥

韓國化學研究所 203 研究室

(1980年 8月 13日 接受)

Thermische Pyrolyse von Oligomeren Poly (2-cyanpropenoensäuremethylestern)

Jin Chul Jung, Eun Ok Lee and In Hwan Park

Polymer Lab. 203

Korea Research Institute of Chemical Technology

(Eingegangen 13. August 1980)

要約: 工業적으로 많이 이용되는 순간接着劑인 2-시아노프로펜산메틸 에스테르의 製造過程을 究明하기 爲하여 파라포름알데히드와 2-시아노메탄산메틸 에스테르를 피페리딘 觸媒下 메탄올 溶媒中에서 縮合시켜 올리고머를 合成하고 熱重量分析法로 熱分解하였다. 그 結果 올리고머의 熱分解重合反應은 全活性化 에너지가 約 29.4 kcal/mol 인 一次反應이며, 올리고머 合成時에 添加한 觸媒 피페리딘 量이 많아지면 2-시아노프로펜산메틸 에스테르 單量體 生成收率 및 熱分解速度가 急激하게 減少함을 發見하였다. 그리고 熱分解反應의 메카니즘에 대하여 간단하게 討議를 加하였다.

Zusammenfassung: Um Einflüsse des Katalysators Piperidin, das in technischen Herstellungsverfahren von monomerem 2-Cyanpropenoensäuremethylester (MCM) am häufigsten herangezogen wird, zu studieren, wurden zunächst durch Kondensationsreaktion von 2-Cyanäthanoensäuremethylester mit Paraformaldehyd in methanol in Gegenwart von Piperidin oligomere Poly (MCM) synthetisiert und dann unter Stickstoffatmosphären thermogravimetrisch analysiert. Es wurde gezeigt, daß die Pyrolysereaktion von Poly (MCM) eine reaktion erster Ordnung mit einer Gesamtaktivierungsenergie von 29.4 kcal/mol ist und die Menge des beim Kondensieren angesetzten Katalysators einen sehr großen Einfluß auf Pyrolysegeschwindigkeit und Ausbeute an monomerem MCM ausübt. Zum Schluß wurde eine kurze Diskussion über Reaktionsmechanismus dargelegt.

1. Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit¹ haben wir über thermische Pyrolyse von oligomeren Poly (2-cyanpropenoensäureäthylestern) berichtet. Da in den technischen Verfahren²⁻⁶ zur Herstellung von Cyanacrylat-Klebstoffen der Pyrolyseprozeß

zum Gewinnen der Monomeren von entscheidender Bedeutung ist, lagen die Schwerpunkte unserer letzten Untersuchungen¹ darin, in die Praxis anwendbare kinetische Meßdaten über thermische Pyrolyse von Oligo(cyanancrylaten) zu erhalten. Dort haben wir daher Gesamtaktivierungsenergie und Reaktionsordnung von der

Pyrolysereaktion von oligomeren Polykondensaten zwischen Äthylcyanacetat und Paraformaldehyd thermogravimetrisch gemessen und Einflüsse der beim Kondensieren angesetzten Piperidin (KP)-Konzentration auf Ausbeute an Pyrolyseprodukten und maximale Reaktionsgeschwindigkeit berichtet.

Diesmal befaßten wir uns mit der Pyrolysereaktion von oligomeren Poly (2-cyanpropenoensäuremethylestern) (Poly(MCM)). Zunächst haben wir ähnliche kinetische Messungen wie bei Äthylester-Polymeren gemacht, und dann wollen wir versuchen, die grundsätzlichen Ursachen der so sehr starken Einflüsse der Katalysator-Konzentration auf verschiedene oben genannte kinetische Eigenschaften zu finden.

3. Experimenteller Teil

Reagentien: 2-Cyanäthanoesäuremethylester (MCA) wurde durch einmalige Vakuumdestillation (Kp. 97°C bei 5 mmHg) gereinigt. Andere Reagentien wurden ähnlich wie die Literatur¹ gesäubert.

Polykondensation: Für die Ansätze PK-1, PK-2, PK-5, PK-10, PK-20 und PK-50 wurden jeweils 0, 1, 0, 2, 0, 5, 1, 0, 2, 0 und 5, 0 ml Piperidin (KP) pro mol MCA gegeben und das Molverhältnis von MCA zu Paraformaldehyd wurde stets auf 1:1 konstant eingehalten. Für alle anderen Einzelheiten zur Ausführung der Reaktion siehe die Literatur¹.

Thermogravimetrie: In dieser Arbeit wurde dynamisch thermogravimetriert, wobei die Polymerproben in einer Geschwindigkeit von 5°C/min. Unter Zufießen von 25 ml/min. Stickstoff aufgeheizt wurden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt wurde¹, wird auch monomerer MCM, der als selbst-härtender Klebstoff hauptsächlich für Metall-Metall-Kleben

benutzt wird, technisch²⁻⁶ genau so wie Äthylester hergestellt; MCM und Paraform werden in Methanol oder Benzol in Gegenwart von basischem Katalysator wie KP, NaOH oder KOH unter Rückfluß gekocht und die daraus erhaltenen niedermolekularen Polykondensate werden thermisch pyrolysiert, wobei monomerer MCM gebildet wird.

Im Gegensatz zu einer Kondensationsreaktion in Benzol kann in einer Reaktion in Methanol das Reaktionswasser jedoch nicht aus dem Reaktionssystem herausgezogen werden, und daher verläuft die Reaktion nur soweit, bis ein Gleichgewicht eingestellt wird. Deswegen ist Molekulargewicht der Poly (MCM) allein von der Katalysatorkonzentration abhängig, wenn das Molverhältnis der beiden Ausgangssubstanzen konstant auf 1:1 eingehalten wird. Außerdem sind die Molekulargewichte solcher Polymerproben nur so sehr niedrig, daß durch z. B. viskosimetrische Messungen ihre Molekulargewichte jedoch nicht voneinander unterschieden werden können. Dafür weisen diese niedermolekularen Oligo(MCM)-Proben relativ scharfe Schmelzpunkte auf. Die Schmelzpunktwerte der gewonnenen Oligomeren sind zusammen mit Bedingungen für die Polykondensationsreaktion in

Tabelle I. Kondensationsreaktion^a von Paraformaldehyd und 2-Cyanäthanoesäuremethylester (MCA).

Vers. -Nr.	KP-Konz. /mol MCA		Schmelzpunkt (°C)	
	ml	mmol	Bereich	Mittel
PK-1	0, 1	1, 0	165—190	178
PK-2	0, 2	2, 0	160—186	173
PK-5	0, 25	5, 1	155—180	168
PK-10	0, 5	10, 1	150—175	163
PK-20	1, 0	20, 3	149—163	156
FK-50	2, 5	50, 7	134—158	146

^a Reaktionstemp.: 72°C.

MCA/Paraform: 1 mol/1 mol

Lösungsmittel: 100 ml Methanol/mol MCA

Tab. I zusammengestellt.

Abb. 1 ist eine Auftragung von Schmelzpunkt (MP) gegen KP-Konzentration. Wie Abb. 1 zeigt, fällt der MP die niedermolekularen Poly

(MCM) desto schneller ab, je mehr KP in die Kondensationsreaktion eingesetzt wird.

Aus Abb. 1 ist daher zu sagen, daß man beim Kondensieren von Paraform mit MCA in Methanol möglichst wenig Katalysator ansetzen soll, wenn man Poly (MCM) von hohem Molekulargewicht erhalten will.

Die über bisher beschriebene Kondensationsreaktion gewonnenen Oligomerproben wurden nun thermogravimetrisch analysiert, um detaillierte Daten über Pyrolyseverhalten von Poly (MCM) zu erhalten. Wie in der vorangegangenen Arbeit¹ bereits ausführlich beschrieben wurde, können Ausbeuten an drei Pyrolyseprodukten aus dynamischer Thermogravimetrie relativ einfach ermittelt werden^{7, 8}. Diese Ergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt.

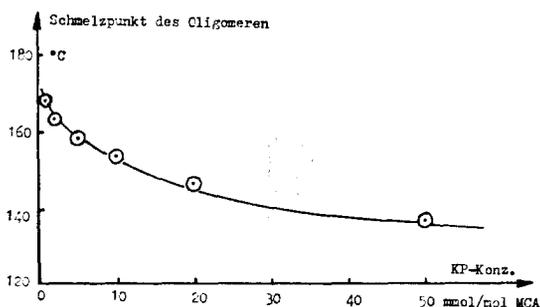


Abbildung 1. Schmelzpunkt des oligomeren Poly (MCM) in Abhängigkeit von beim Kondensieren angesetzter Piperidin-Konzentration.

Tabelle II. Thermogravimetrische Analyse^a von oligomeren Poly (MCM). Einfluß der im Polykondensieren angesetzten KP-Konzentration auf Ausbeute an Pyrolyseprodukten.

Proben-Nr.	KP-Konz. (mmol/mol MCA)	Wendepunkt (°C)			Ausbeute (%)		
		1.	2.	3.	MCM	DCG ^b	Teer
PK-1	1,0	95	200	240	69,5	3,3	0,2
PK-2	2,0	100	200	240	92,5	5,5	2,0
PK-5	5,1	95	202	255	93,3	6,4	0,3
PK-10	10,1	92	215	265	83,8	14,2	2,0
PK-20	20,3	93	215	270	69,5	24,5	6,0
PK-50	50,7	95	200	290	52,5	42,5	10,0

a. Stickstoff-Zufluß: 25 ml/min.

Aufheizrate: 5°C/min.

Anfangstemp. : 25°

b. DCG: Dimethyldicyanglutarat

Trägt man die Ausbeuten an drei Pyrolyseprodukten gegen für die Kondensationsreaktion angesetzte KP-Konzentration auf, so erhält man Abb. 2. Sie zeigt, daß die Ausbeute an monomerem MCM sehr schnell abfällt, wenn KP-Konzentration zunimmt. Daher läßt sich folgern, daß man für die Kondensationsreaktion zwischen MCA und Paraform in Methanol unter Rückflußbedingungen wiederum möglichst

wenig Katalysator verwenden soll, wenn man beim Pyrolysieren der Oligomeren hohe Ausbeute an monomerem MCM erzielen will.

Um eine Aussage über die Abhängigkeit der Pyrolysereaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration zu machen, wurden die integralen Thermokurven für fünf Oligomerproben differenziert und die differentiellen Thermogramme sind in Abb. 3 veranschaulicht. Um

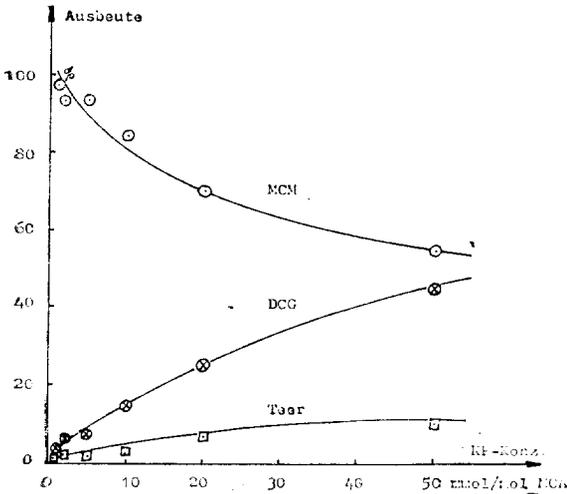


Abbildung 2. Thermische Pyrolyse von oligomeren Poly(2-cyanpropenoensäuremethylestern). Ausbeute an Pyrolyseprodukten in Abhängigkeit von beim Kondensieren angesetzter Piperidin-Konzentration.

eine Überlappung mehrerer Kurven zu vermeiden, wurden die absoluten Zahlenwerte der y-Achse in Abb. 3 vernachlässigt und die Thermokurven übereinandergestellt. Man kann jedoch durch einfaches Ausmessen der jeweiligen Peakhöhe maximale Pyrolysegeschwindigkeiten miteinander vergleichen.

Wenn man nun die Peakhöhen von Abb. 3 in die absoluten Zahlenwerte der maximalen Pyrolysegeschwindigkeit in %/min. umrechnet und gegen KP-Konzentration aufträgt, so erhält man das in Abb. 4 wiedergestellte Ergebnis.

Aus bisherigen Meßergebnissen über kinetisches Verhalten der Pyrolyse-reaktion von den oligomeren Poly (MCM) kann nun zusammenfassend gesagt werden, daß die Ausbeute an dem bei der Pyrolyse entstehenden monomeren MCM und die maximale Pyrolysegeschwindigkeit sehr stark mit der Zunahme der für die Polykondensationsreaktion angesetzten KP-Konzentration abfallen. Um die Ursachen dafür zu erklä-

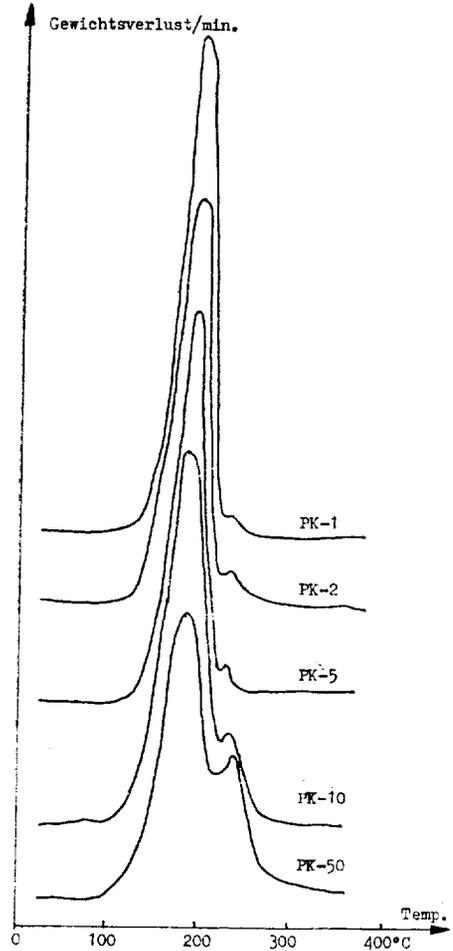


Abbildung 3. Thermische Pyrolyse von oligomeren Poly(2-dicyanpropenoensäuremethylestern). Zeitlicher Gewichtsverlust in Abhängigkeit von Temperatur.

ren, müssen die Meßergebnisse quantifiziert werden. Eine qualitative Erklärung kann jedoch an dieser Stelle vorgeschlagen werden.

Yonezawa et al.^{9,10} untersuchten auch die Pyrolyse-reaktion von verschiedenartigen Poly(cyanacrylaten) und schlugen einen Depolymerisationsmechanismus vor, in dem sich eine Monomereinheit nach der anderen vom Kettenende her so lange absplattet, bis schließlich ein Molekül von Dicyanoglutarat (DCG) übrigbleibt. Dieser Abbaumechanismus ist aber noch nicht

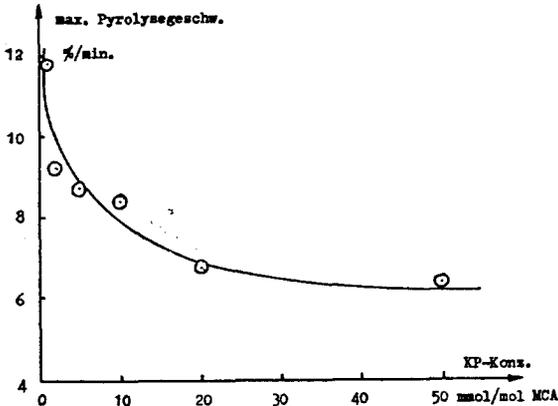


Abbildung 4. Thermische Pyrolyse von oligomeren Poly(2-cyanpropenoensäuremethylestern). Höchste Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von beim Kondensieren angesetzter Piperidin-Konzentration.

vollständig bewiesen.

Wenn wir uns nun auf diesen Depolymerisationsmechanismus verlassen würden, muß in unseren Versuchen beobachtet werden, daß bei der Pyrolyse von oligomeren Poly (MCM) desto höhere Ausbeute an monomerem MCM erfolgt, je höherem Schmelzpunkt die Oligomeren aufweisen. Poly (MCM) von höherem Schmelz-

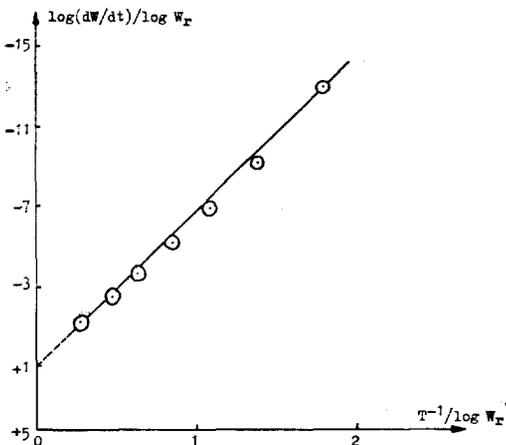


Abbildung 5. Thermische Pyrolyse von oligomeren Poly(2-cyanpropenoensäuremethylestern). Auftragung nach Freeman und Carroll¹¹ für die Probe PK-1.

unkt, d. h. von höherem Molekulargewicht, müssen weniger DCG ergeben als Polymere von niedrigerem Schmelzpunkt, weil nach dem oben genannten Depolymerisationsmechanismus aus einer Kette nur ein Molekül DCG gebildet werden darf. Wie in Abb. 2 gezeigt ist, ist diese Tendenz tatsächlich in unseren Messungen beobachtet.

Ob die Spaltung der Hauptkette von Poly (MCM) nach dem Depolymerisationsmechanismus verläuft oder nicht, müssen die Maxima der Pyrolysegeschwindigkeiten unabhängig vom Molekulargewicht des Polymeren an der gleichen Temperatur liegen, weil die Spaltung einer C-C-Bindung des Poly (MCM) praktisch unabhängig von der Kettenlänge des Polymeren gleiche Energie benötigt. Dies ist auch in unseren Versuchen der Fall. Wie in Abb. 3 gezeigt ist, liegen alle fünf Peaks tatsächlich im gleichen Temperaturbereich von 190-195°C.

Nach dem Depolymerisationsmechanismus bilden nur die Kettenenden die Spaltkeime. Die Polymeren von höherem Molekulargewicht enthalten sicher weniger Kettenenden als diejenigen von kleinerem Molekulargewicht, und daher müssen die Polymeren von höherem Schmelzpunkt, d. h. von höherem Molekulargewicht, langsamer abgebaut werden als diejenigen von niedrigerem Schmelzpunkt. Wie Abb. 3 zeigt, ist dies in unseren Versuchen aber nicht der Fall, sondern umgekehrt. Wie aus Abb. 5 deutlich zu sehen ist, bauen sich die höhermolekularen Poly (MCM) wesentlich schneller als die niedermolekularen ab. Diese umgekehrte Tendenz würde bedeuten, daß die Kettenspaltung nicht nur durch strenge Depolymerisationsreaktion sondern auch durch andere Nebenreaktionen erfolgt, durch die auch Spaltkeime gebildet werden.

Um schließlich über die Pyrolysereaktion zwei wichtige kinetische Daten von Gesamtk-

tivierungsenergie und Reaktionsordnung zu ermitteln, wurde die integrale Thermokurve für die Probe PK-1 nach der Methode von Freeman und Carrol¹¹ behandelt. Dieses Ergebnis ist in Abb. 5 dargestellt. Die in Abb. 5 gezeigte Gerade ließ sich genau auf den Achsenabschnitt 1,0 extrapolieren. Dies bedeutet, daß die thermische Pyrolysereaktion eine Reaktion erster Ordnung ist. Aus der Neigung derjenigen Gerade wurde der Zahlenwert der Gesamtaktivierungsenergie zu 29.4 kcal/mol bestimmt.

4. Literatur

1. J. C. Jung, *Polymer (Korea)*, **4**(3), 235 (1980).
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. *ibid.*, 2926188 (1960).
8. G. F. Hawkins und H. F. McCurry, *U. S. Pat.*, 3254111 (1966).
9. M. Yonezawa, S. Suzuki, H. Ito und K. Ito., *Yuki Gosei Kagaku*, **24**, 1041 (1966).
10. *ibid.*, **25**, 240 (1967).
11. E. S. Freeman und B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).