

678.55

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ  
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

*В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская,  
В. В. Гурьянова*

Одним из наиболее перспективных полимеров в настоящее время является полиформальдегид (ПФА), обладающий высокой механической прочностью, большим сопротивлением сжатию, хорошими диэлектрическими свойствами. Однако ПФА весьма нестабилен и легко подвергается термической и термоокислительной деструкции [1, 2].

Керн с сотрудниками [3] показали, что термическая деструкция ПФА начинается с заметной скоростью уже при 90°. При этерификации конечных гидроксильных групп граница начала термической деструкции повышается до 250°.

Термоокислительная деструкция полимера начинается выше 160°, при этом выделяется свободный формальдегид и наблюдается ускорение реакции. Керн указывает на необходимость стабилизации ПФА как путем этерификации конечных групп, так и добавками акцепторов формальдегида и антиоксидантов. Имеется значительная патентная литература, где предлагаются те или иные добавки для увеличения стабильности ПФА [4—9].

Мы изучали кинетику окисления ПФА с замещенными концевыми группами на специальной вакуумной установке, описанной в работе [10]. При этом было обнаружено, что в больших количествах выделяется свободный формальдегид, который полимеризуется на холодных частях прибора, чем объясняется падение давления, наблюдающееся на более поздней стадии процесса (рис. 1). Для того чтобы избежать полимеризации формальдегида, был построен прибор (рис. 2), в котором все части реакционного сосуда могли поддерживаться при одной и той же температуре. Как показано на рис. 3, в отсутствие кислорода при 145° нарастание давления за счет разложения ПФА идет чрезвычайно медленно. В присутствии же кислорода при той же температуре этот процесс значительно ускоряется (рис. 3) и характеризуется наличием периода индукции, который заметно удлиняется при введении ингибиторов окисления.

В продуктах окисления ПФА были обнаружены формальдегид, окислы углерода, водород и вода. Данные, полученные при изучении термоокислительной деструкции ПФА, позволили предположить, что этот процесс идет по радикально-цепному механизму, но не связан с вырожденными разветвлениями на гидроперекисях (как это имеет место при окислении ряда других полимеров), так как последние не были обнаружены.

Проблема увеличения стабильности ПФА за счет введения эффективных добавок, состоящих из акцепторов формальдегида и антиоксидантов, весьма сложна. Известно, что в качестве акцепторов формальдегида могут успешно применяться полиамидные смолы. В настоящей работе предполагалось разработать метод и дать оценку эффективности поли-

амидных смол (как акцепторов формальдегида) и их смесей с различными антиоксидантами в качестве стабилизирующих добавок для ПФА.

Для решения первой задачи была использована реакция прямого поглощения формальдегида полiamидной смолой. Можно было предполагать, что наиболее реакционноспособные по отношению к формальдегиду полiamидные смолы окажутся и лучшими акцепторами при добавлении к полимеру. В качестве источника формальдегида был использован полиоксиметилен, деструкция которого в условиях опыта полностью заканчивалась в течение первых трех минут. Опыты проводили на приборе, изображенном на рис. 2. Объектами исследования служили спирто растворимые смешанные полiamидные смолы марок 54; 548; 548-27.

Полученные данные показали, что каждая из испытанных смол при одинаковых условиях эксперимента дает характерную для нее кривую поглощения формальдегида. При этом в начальном периоде реакции наблюдается повышение давления в реакционном сосуде, которое в основном обусловлено выделением из полiamидных смол низкомолекулярных продуктов, летучих при температуре опыта. Это было показано в аналогичных опытах со смолами, очищенными переосаждением из спиртового раствора, при которых повышения давления не наблюдалось. Кривые поглощения формальдегида при 200 и 220° для различных полiamид-

ных смол представлены на рис. 4. Для количественной оценки эффективности полiamидных смол по отношению к формальдегиду можно графически подсчитать соответствующие скорости по-

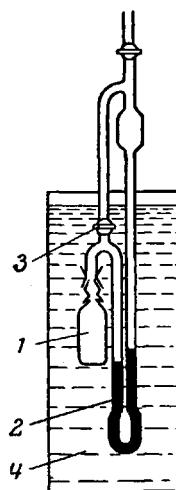


Рис. 2

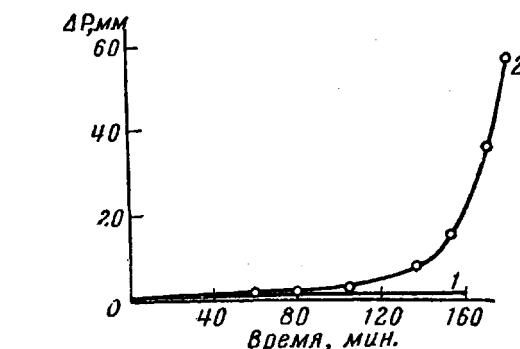


Рис. 3. Схема прибора:

1 — реакционный сосуд; 2 — манометр; 3 — кран; 4 — термостат

Рис. 3. Повышение давления при термической (1) и термоокислительной деструкции (2) полиформальдегида при 145°

глощения, например в интервале 40—80 мин., когда газовыделение практически прекращается, а скорость поглощения близка к начальной.

Если принять соответствующие отрезки кривых за прямые, то получаются следующие значения скоростей:

Температура, °С . . . . .	200	220
Полiamидная смола:		
54 . . . . .	0,16	0,30
548 . . . . .	0,23	0,30
548-27 . . . . .	0,23	0,46

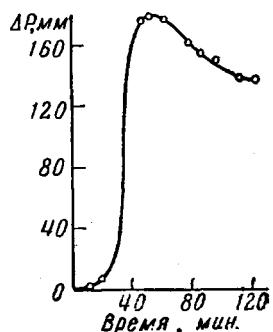


Рис. 1. Изменение давления при термоокислительной деструкции полиформальдегида

$T = 170^\circ$ .  $P_{O_2} = 330$  мм

Из испытанных марок смол следует считать наилучшей смолу 548-27, у которой при сравнительно высокой скорости поглощения формальдегида температурный коэффициент скорости тоже велик. Последнее вероятно следует принимать во внимание, так как с повышением температуры (переработки или эксплуатации) количество выделяющегося формальдегида возрастает.

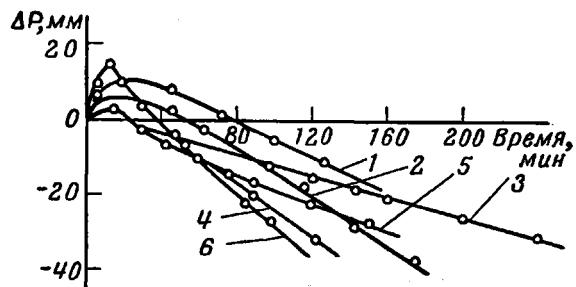


Рис. 4. Поглощение формальдегида различными полиамидами

Смола 548—200° (1) и 220° (2); смола 54—200° (3) и 220° (4); смола 548-27 — 200° (5) и 220° (6)

Возможность перенесения результатов, полученных с формальдегидом, на ПФА требовала проверки. Действительно, при окислении ПФА с добавками 1% соответствующих полиамидов были получены аналогичные результаты. Кроме того, на лабораторной литьевой машине отливались лопатки ПФА с добавками смол 54, 548, 548-27 в концентрации 1,2 и 5%. Литье проводили при 220 и 240° и различных временах выдержки материала в цилиндре литьевой машины. Полученные данные подтвердили результаты оценки эффективности полиамидов.

В сочетании с полиамидной смолой 548-27 было опробовано действие различных антиоксидантов — производных фенолов, аминов, нафтолов, сернистых соединений, эфиров: пиракатехинфосфористой кислоты, 22-46 — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутил)фенола, 40-10 — фенилциклогексил-*n*-фенилендиамина, ионолпиракатехинфосфита, β-нафтола, меркаптобензимидазола, *n*-оксиинеозона и др.

Опыты проводили при 200° и давлении кислорода 200 м.м. При изучении влияния добавок различных полиамидов и антиоксидантов на процесс газовыделения при термоокислительной деструкции ПФА было обнаружено интересное явление. Оказалось, что введение в ПФА одного полиамида или одного антиоксиданта незначительно уменьшает газовыделение при термоокислительной деструкции полимера (рис. 5, кривые 2 и 3). Однако совместное введение в полимер полиамидной смолы и антиоксиданта гораздо более эффективно и приводит к резкому снижению газовыделения при окислении ПФА (рис. 5, кривые 4, 5, 6, 7). К подобному же заключению мы пришли на основании наших опытов по переработке ПФА на лабораторной литьевой машине.

При изучении эффективности действия полиамидов и антиоксидантов на ПФА было показано, что на стабильность полимера существенное влияние оказывает чистота вводимых добавок. Так, введение очищенных полиамида 548-27 и антиоксиданта 22-46 замедляет скорость термоокислительной деструкции полимера в 2—3 раза по сравнению с теми же добавками, но не очищенными. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективными антиоксидантами в смеси с полиамидной смолой 548-27 для ПФА являются антиоксиданты: 22-46, *n*-оксиинеозон и сантовар «О» (2,5-ди-трет. бутилгидрохинон).

При оценке эффективности действия добавок, увеличивающих стабильность ПФА, представляло интерес установить оптимальные соотно-

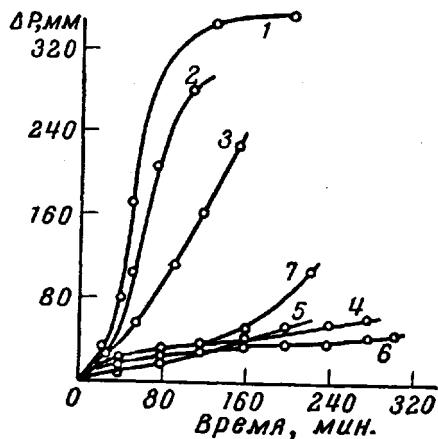


Рис. 5

Рис. 5. Повышение давления при термоокислительной деструкции полиформальдегида с добавками смолы 548-27 и антиоксидантов

1 — полимер без добавок; 2 — полимер + 2% смолы; 3 — полимер + 2% антиоксиданта 22-46; 4 — смолы + 0,8% антиоксиданта 22-46; 5 — дельрин; 6 — полимер + 1,2% смолы; 7 — полимер + 1,2% смолы + 0,8% антиоксиданта сантовар «О»

Рис. 6. Зависимость деструкции полиформальдегида от состава смеси.  $T = 200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 200 \text{ мм}$

Добавлено 2,5% стабилизирующей смеси — смолы 548-27 и антиоксиданта 22-46. На оси ординат — повышение давления в реакционном сосуде через 90 мин. (1) и через 100 мин. (2)

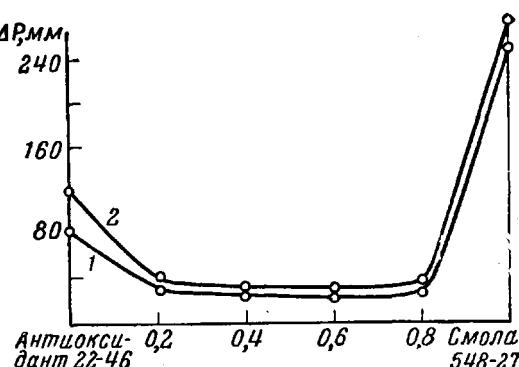


Рис. 6

шения полiamида и антиоксиданта. Были взяты различные соотношения полiamидной смолы 548-27 и антиоксиданта 22-46, в суммарных концентрациях 2,5 и 1,5% по отношению к ПФА. Изменение давления в системе за счет газовыделения при окислении ПФА во времени в присутствии добавок, взятых в различных соотношениях, приведено на рис. 6. Оптимальным соотношением полiamида и антиоксиданта можно считать 0,6 : 0,4. Однако в широком интервале соотношений (0,4—0,8 по полiamиду) отклонение от оптимального соотношения почти не сказывается.

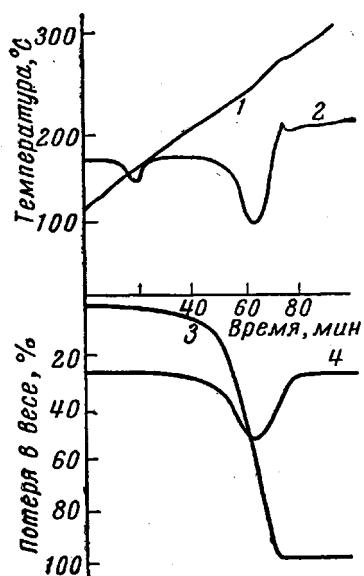


Рис. 7

Рис. 7. Кривые исследования полиформальдегида на «Дериватографе»:  
1 — подъем температуры; 2 — кривая дифференциального-термического анализа; 3 — потеря веса;  
4 — скорость изменения веса

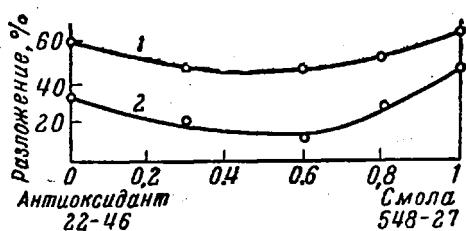


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость потери веса образца от содержания в смеси полiamидной смолы 548-27 и антиоксиданта 22-46  
Суммарная концентрация — 2,5%. Кривые 1 и 2 — потеря веса образца соответственно при 240° и 230°

Параллельно с описанным методом изучения термоокислительной деструкции и действия добавок на ПФА мы применили для этих же целей термогравиметрический метод. Этот метод был описан в ряде работ, в частности по исследованию деструкции эпоксидных смол [11].

Изучение термоокисления по изменению веса ПФА в условиях линейного повышения температуры осуществлялось нами на воздухе на приборе «Дериватограф». Одновременно фиксировались кривые скорости потери в весе, температуры и дифференциально-термического анализа (рис. 7). Сопоставление кривых потери в весе с кривыми повышения давления при окислении ПФА показывает их полное соответствие. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении данных по установлению оптимальных соотношений полiamида и антиоксиданта двумя методами: по изменению давления и по потере в весе. Результаты, приведенные на рис. 6 (по изменению давления), полностью совпадают с данными по изменению веса (рис. 8).

### Выводы

1. Изучено поглощение формальдегида различными полиамидными смолами и предложен наиболее эффективный акцептор формальдегида.
2. Показано, что хорошими стабилизаторами полиформальдегида являются смеси определенного состава полиамидной смолы и антиоксиданта.
3. Показано, что кривые подъема давления также хорошо описывают кинетику термоокислительной деструкции полиформальдегида, как и кривые потери веса.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
5 X 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Е николоп ян, М. С. В арда н я н, ЖВХО им. Менделеева, 7, 194, 1962.
2. Л. С. Д уди на, Н. С. Е николоп ян, Высокомолек. соед., 4, 869, 1962.
3. W. К еги, H. C herdgop, Makromolek. Chem., 40, 101, 1960.
4. Брит. пат. 748846, 1956; J. Appl. Polymer Sci., 1, 185, 1959.
5. Израильский пат. 10397, 1948; Chem. Abstrs., 52, 15127, 1958.
6. Пат. США 2920059, 1960; Chem. Abstrs., 54, 12656, 1960.
7. Пат. США 29345118, 1960; РЖХим, 4П209, 1962.
8. Пат. США 2810708, 1957; Chem. Abstrs., 52, 798, 1958.
9. Пат. ФРГ 1076363, 1960; Chem. Abstrs., 54, 13527, 1960.
10. В. Б. М илл ер, М. Б. Н ейман, Ю. А. Ш ляпнико в, Высокомолек. соед., 1, 1703, 1959.
11. N. S. A nderson, Polymer, 2, 451, 1961.

### THERMOOXIDATIVE DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYFORMALDEHYDE

*V. R. Alishoev, M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya, V. V. Guryanova*

### Summary

In the theromooxidative degradation of polyformaldehyde, formaldehyde, carbon oxides, hydrogen and water are formed. A number of polyamides as acceptors of formaldehyde have been investigated. The most effective was found to be the resin 548-27. Various antioxidants have also been tested, the most efficient being 22-46, oxyneozon and santovar. The antioxidants and resin are more effective in combination than separately. The laboratory experiments were checked on a molding machine and on a derivatograph.