

УДК 678.01 : 54+678.62

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА**

**IV. О КИНЕТИКЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ \***

***Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян***

Известно, что кислород ускоряет как разрушение полимерных материалов при обработке, так и изделий из них при эксплуатации. Знание кинетики и механизма окислительной деструкции полиформальдегида помогает найти наиболее рациональные пути ее ингибиравания и стабилизации полимера. Вместе с тем изучение механизма термоокислительной деструкции полиформальдегида представляет самостоятельный интерес как простейший пример окисления гетероцепенного полимера, содержащего —С—О-группу.

Исследуя ампульным методом термическое разложение полиформальдегида в присутствии воздуха, Керн [1] пришел к выводу об ускоряющем действии кислорода на разложение. Это ускорение, по мнению авторов, связано с процессами автоокисления, происходящими с полимерной цепью по «закону случая». Было отмечено существенное влияние вторичных продуктов на скорость термоокислительной деструкции. Предполагалось, что таким продуктом может быть муравьиная кислота, однако в работе не приводится экспериментов, подтверждающих справедливость этой точки зрения.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу исследовать основные кинетические закономерности термоокислительной деструкции полиформальдегида (ПФА).

**Экспериментальная часть**

**Методика эксперимента.** При изучении термической деструкции ПФА [2—4] мы могли судить о кинетике изменения веса образца по изменению давления выделяющегося мономера в замкнутом объеме, поскольку формальдегид являлся единственным продуктом разложения.

В силу сложности окисления углеводородов можно было предвидеть, что изменение давления в замкнутом объеме не будет, в этом случае, служить истинной мерой изменения веса полимерного образца или расходования кислорода.

Результаты опытов, проведенных нами в статической вакуумной установке, представленные на рис. 1, показали, что при одинаковом приросте давления истинные изменения в весе образца при термической и термоокислительной деструкции различны. Исходя из этих соображений, в данной работе мы пользовались струевой методикой и следили за ходом окислительного разложения по изменению веса и молекулярного веса полимерных образцов. По этой же причине мы с большой осторожностью подходили к анализу работ других авторов по термоокислительной деструкции, выполненных по изменению давления в статике.

Принципиальная схема струевой установки для изучения термоокислительной деструкции полиформальдегида представлена на рис. 2. Реактор I представлял собой

\* Часть эксперимента выполнена при участии Л. А. Агаянц.

аппарат типа весов Макбена с чувствительной кварцевой спиралью, строго подчиняющейся при деформации закону Гука. Исследуемый полимер в виде порошка засыпали в тонкостенную стеклянную чашечку, подвешиваемую на спирале 3 в реакторе. За изменением в весе образца непрерывно следили по изменению растяжения кварцевой спирали, которое измеряли с помощью катетометра КМ-5. Точность измерений 0,5%. Воспроизводимость во всех случаях была хорошей. Реактор 2 термостатировался с точностью  $\pm 1^\circ$ . Температуру внутри реактора 4 измеряли в непосредственной близости от образца. В реактор подавали из баллона через реометр 5 струю кислорода, осущенного хлористым кальцием 6 и подогревшего 7 до температуры реакции (1250 см<sup>3</sup> НТР/мин). Подача реагирующего газа в реактор предотвращала образование «подушки» из мономерного формальдегида над поверхностью разлагающегося полимера [4], улучшаяла контакт полимера с кислородом и снижала осложнения, связанные с теплопередачей [3]. Отходящий из реактора газ, содержащий непрореагировавший кислород и продукты реакции, проходил через охлаждаемые до  $-80^\circ$  ловушки 8 и 9, в которых улавливались конденсируемые продукты для анализа.

Мономерный формальдегид анализировали гидроксильным методом, органические перекиси в твердом полимерном образце и газовой фазе определяли йодометрически, а перекись водорода — колориметрически с титановым реагентом [5]. Муравьиную кислоту оттитровывали щелочью. Газообразные продукты реакции ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) в настоящей работе не определяли.

Вязкость образцов определяли с помощью вискозиметра Убеллоде при  $150^\circ$  в диметилформамиде. Молекулярный вес полимера мог быть рассчитан из вискозиметрических данных по формуле  $[\eta] = 4,44 \cdot 10^{-4} M_w^{0,66}$  [6]. Опыты проводили со стандартной навеской полимера, равной 0,382 г [3].

Параллельно с термоокислительной деструкцией для контроля изучали термическую деструкцию соответствующих полимерных образцов в инертной среде (в аргоне, содержавшем не более  $5 \cdot 10^{-3}\%$   $O_2$ ).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследование было начато с изучения термоокислительной деструкции нестабилизированного ПФА, имеющего гидроксильные концевые группы ( $[\eta] = 1,70$ ,  $M_w = 3 \cdot 10^5$ ). Кинетические кривые изменения веса

в процессе термоокислительного разложения представлены на рис. 3, а. На рис. 3, б представлены соответствующие кинетические кривые термической деструкции этого полимера в аргоне.

Изменение вязкости полимера при разложении в аргоне и кислороде представлено на рис. 4.

Из сравнения кинетических кривых 1—3 рис. 3, а и б легко видеть, что кислород резко ускоряет разложение нестабилизированного ПФА. Близкое совпадение скоростей термической и термоокислительной деструкции при  $220^\circ$  (кривые 3, рис. 3, а и б) связано с сильным термическим разложением нестабилизированного ПФА в этих условиях.

Однако присутствие кислорода не только ускоряет разложение, но и вызывает резкое падение молекулярного веса полимера при очень малых глубинах превращения (кривая 2, рис. 4). Характерно, что полимерная

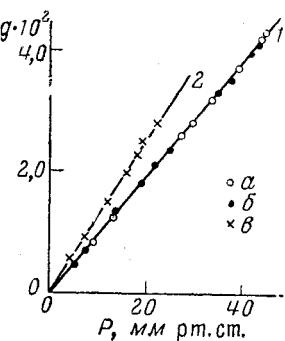


Рис. 1. Зависимость прироста давления ( $\Delta P$ ) от потери веса ( $\Delta g$ ) при деструкции полиформальдегида в различных средах:

1 — в вакууме и Ar, 2 — в атмосфере  $O_2$ ; а — вакуум, б — Ar, в —  $O_2$ ,  $T=220^\circ$ , навеска 0,03г,  $P_{Ar}=P_{O_2}=312$  мм рт.ст.

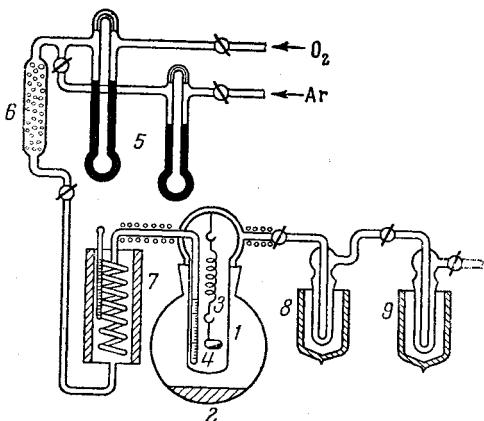


Рис. 2. Схема струевой установки для изучения деструкции полиформальдегида

цепь в присутствии кислорода рвется на мелкие осколки ( $M_w = 2,6 \cdot 10^3$ ) при глубинах превращения около 5%.

Резкое ускорение деструкции ПФА под влиянием кислорода могло быть связано с тем, что кислород инициирует разрушение полимерной цепи по «закону случая», увеличивая концентрацию концевых групп. Поскольку деполимеризация начинается именно с концевых групп, скорость разложения сильно возрастает [7].

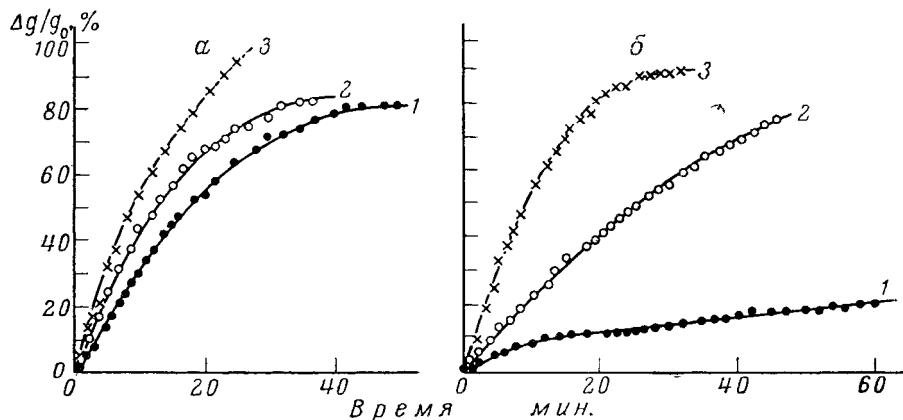


Рис. 3. Кинетические кривые потери веса при термоокислительной (а) и термической (б) деструкции нестабилизированного полиформальдегида:  
1—170°; 2—183°; 3—220°

Характеристическая вязкость нестабилизированного ПФА при деструкции в кислороде падает более

чем в 20 раз, по сравнению с наблюдаемой при термической деструкции (рис. 4), поэтому скорость термоокислительной деструкции должна превышать скорость термического разложения более чем в 100 раз [7]. Однако экспериментально найденная константа скорости разложения нестабилизированного ПФА в кислороде всего лишь вдвое превышает величину, характерную для деструкции в аргоне при данной температуре. Экспериментальный факт отсутствия симбатности между изменением веса и молекулярного веса полимерного образца означает, что деполимеризация сильно заторможена вследствие образования более стабильных концевых групп.

Рис. 4. Кинетика изменения вязкости нестабилизированного полиформальдегида при термической (1) и термоокислительной (2) деструкции:

а — 170°; б — 183°; в — 220°

Однако, если кислород действительно непосредственно взаимодействует с полимерной цепью по «закону случая», природа концевых групп не должна влиять на скорость разложения и изменения молекулярного веса. С целью выяснения этого вопроса в большой серии опытов была изучена кинетика термоокислительной деструкции стабилизированного уксусным ангидридом полимера ( $M_w = 1,34 \cdot 10^5$ ). Исследования были проведены в интервале температур 165—220°.

На рис. 5, а и б представлены кинетические кривые термоокислительного и термического разложения стабилизированного полимера при различных температурах. Кинетика изменения вязкости полимера для этих двух случаев представлена на рис. 6.

При сравнении этих данных с результатами, полученными для ПФА

с гидроксильными концевыми группами, обращает на себя внимание резкое различие в форме кинетических кривых изменения веса и вязкости. Кинетические кривые разложения стабилизированного ПФА имеют явно выраженный автокатализический характер. Периоды индукции термоокислительного разложения резко возрастают с понижением температуры и при температуре, близкой к точке плавления ( $165^\circ$ ), реакция, даже в присутствии кислорода, идет чрезвычайно медленно, а молекулярный вес полимера падает лишь незначительно.

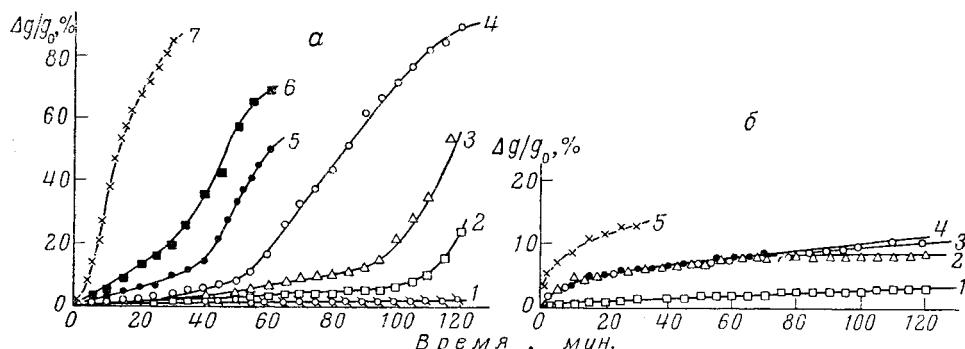


Рис. 5. Кинетические кривые потери веса стабилизированного полиформальдегида при термоокислительной (а) и термической в атмосфере аргона (б) деструкции  
а: 1— $165^\circ$ , 2— $170^\circ$ , 3— $175^\circ$ , 4— $183^\circ$ , 5— $196^\circ$ , 6— $202^\circ$ , 7— $220^\circ$ ; б: 1— $170^\circ$ , 2— $175^\circ$ , 3— $183^\circ$ , 4— $202^\circ$ , 5— $220^\circ$

Из рис. 5, а и б легко видеть, что короткие осколки появляются лишь при глубинах превращения около 30—40%, в то время как в случае нестабилизированного полимера они образуются в самом начале разложения (при глубине превращения 5%).

Чувствительность окислительного разложения ПФА к химической природе концевых групп заставляет сделать заключение о том, что наряду с разрывом цепи по «закону случая» идет обычная термическая деструкция ПФА с концов цепи и оба эти процесса сильно взаимосвязаны.

Предварительный качественный анализ продуктов реакции установил наличие значительных количеств мономерного формальдегида в газовой фазе и практическое отсутствие органических перекисей, перекиси водорода и муравьиной кислоты. В твердом остатке тоже не было найдено никаких перекисных соединений.

Совокупность экспериментальных фактов, приведенных в работе, позволяет заключить, что молекулярный кислород взаимодействует с мономерным формальдегидом, образующимся при термической деструкции с концов цепи, и продукты этой окислительной реакции, атакуя полимерную цепь по «закону случая», вызывают сильное падение молекулярного веса образца.

На основании результатов этой работы можно сделать вывод о том, что стабилизация ПФА в отношении окислительной деструкции должна состоять в связывании, в первую очередь, мономерного формальдегида.

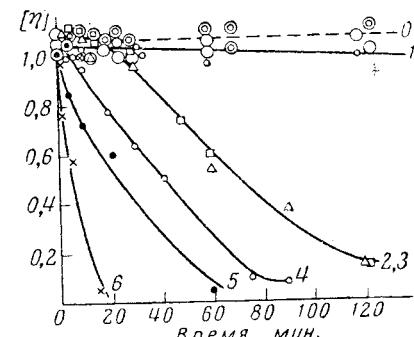


Рис. 6. Кинетика изменения вязкости при термоокислительной деструкции стабилизированного полиформальдегида при различных температурах:  
1— $165^\circ$ ; 2— $170^\circ$ ; 3— $175^\circ$ ; 4— $183^\circ$ ; 5— $196^\circ$ ; 6— $220^\circ$ . О — термическое разложение при  $220^\circ$

## Выводы

1. Показано, что при воздействии кислорода имеет место резкое ускорение разложения полиформальдегида и разрыв полимерной цепи по «закону случая».

2. Установлены сложный автокаталитический характер процесса и сильная чувствительность его к химической природе концевых групп.

3. Сделано заключение о том, что стабилизация полиформальдегида в отношении окислительной деструкции должна заключаться, в первую очередь, в быстром связывании выделяющегося мономера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 I 1962

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kegn, H. Scherdrorn, Makromolek. Chem., 40, 101, 1960.
2. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 861, 1963.
3. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 986, 1963.
4. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1135, 1963.
5. G. M. Eisenberg, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed., 15, 327, 1943.
6. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
7. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 869, 1962.

## THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE. IV. KINETICS OF THE THERMOOXIDATIVE REACTION

*L. A. Dudina, L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan*

### S u m m a r y

A study of the thermooxidative degradation kinetics of polyformaldehyde with hydroxyl and acetyl groups over the temperature range 165–220° has revealed the accelerating effect of oxygen on the degradation reaction and the splitting of the polymer chain according to the «law of chance». It has been found that the process is of an involved autocatalytic character and is very susceptible to the chemical nature of the terminal groups. The conclusion has been drawn that polyformaldehyde should be capable of stabilization towards oxidative degradation by rapid binding of the monomer evolved.