

УДК 678.01 : 54+678.62

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДАV. РОЛЬ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ*Л. А. Дудина, Л. А. Агаянц, Л. В. Кармилова,
Н. С. Ениколопян*

В предыдущей работе [1] было сделано заключение о том, что наблюдаящийся при термоокислительной деструкции разрыв полимерной цепи по «закону случая» связан не только с прямым воздействием на нее кислорода, а обусловлен также влиянием вторичных продуктов реакции, образующихся при окислении мономерного формальдегида. Поскольку одним из продуктов мягкого окисления формальдегида является муравьиная кислота [2] и в литературе высказывались предположения [3] о возможном влиянии ее на разложение полиформальдегида, в данной работе мы поставили перед собой задачу исследовать действие НСООН на кинетику термоокислительной деструкции этого полимера.

Методика эксперимента не отличалась от применявшейся ранее и подробно описанной в предыдущем сообщении.

Все опыты проводили со стандартной павеской ($0,382 \text{ г}$) ацетилированного полиформальдегида (ПФА) ($[\eta]_0 = 0,68$, $M_w = 0,7 \cdot 10^5$). Мы использовали продажную 85%-ную НСООН без предварительной очистки. Этот реагент вводили в систему как в виде паров в токе аргона или кислорода при давлении, близком к атмосферному, так и в виде жидкости, непосредственно в чашечку с павеской твердого полимера.

Результаты и их обсуждение

В серии опытов, результаты которых представлены на рис. 1 и 2, выяснялось действие паров муравьиной кислоты на кинетику деструкции и молекулярный вес ПФА.

Парциальное давление муравьиной кислоты $P_{\text{НСООН}}$ составляло 23 и 430 мм рт. ст. Кинетика изменения молекулярного веса при большом содержании муравьиной кислоты не обследовалась, поскольку длительное поддержание высокого давления ее паров ($P_{\text{НСООН}} = 430 \text{ мм рт. ст.}$) в системе сопряжено с серьезными экспериментальными трудностями. Следует отметить, что реально в случае окисления ПФА в струе никогда не наблюдается столь высокого давления паров НСООН над полимером.

Из рис. 1 и 2 следует, что под действием НСООН скорость термоокислительной деструкции ацетилированного ПФА увеличивается пропорционально содержанию муравьиной кислоты в газовой фазе, однако она никогда не достигает значений, наблюдаемых при деструкции в атмосфере кислорода. Периоды индукции на кинетических кривых потери веса при воздействии муравьиной кислоты остаются значительно большими, чем в случае термоокислительной деструкции. Молекулярный вес полимерных образцов под влиянием муравьиной кислоты падает менее резко, чем в атмосфере кислорода.

Сравнительно слабый ацидолиз ПФА в данных опытах мог быть обусловлен малой степенью диссоциации муравьиной кислоты. Однако применение разбавленной вдвое ($\sim 43\%$ -ной) НСООН, а также раздельное введение в систему паров НСООН и H_2O ($T_{\text{H}_2\text{O}} = 60$ и 80°) в токе аргона не привело к ускорению деструкции.

Эти опыты, казалось, дают основание считать, что окислительная деструкция ПФА не сводится к воздействию образующейся при окислении мономера муравьиной кислоты на полимерную цепь в процессе ацидолиза, хотя он и имеет место. Могло, однако, оказаться, что

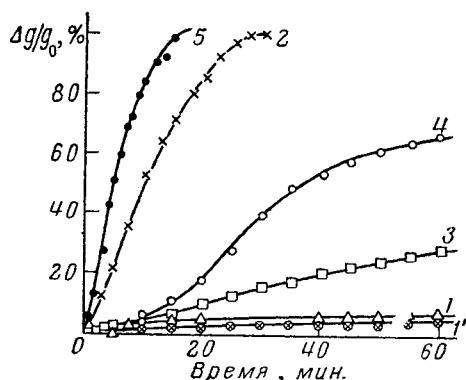


Рис. 1

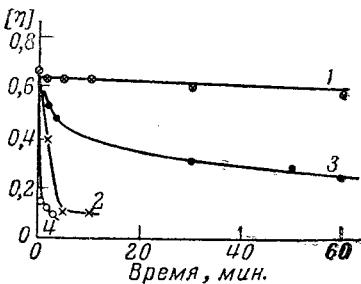


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика изменения веса при деструкции ацетилированного полиформальдегида в различных средах при 220° :

$1' - \text{Ar}; 1 - \text{Ar} + 0,15 \text{ мл НСООН на } 0,382 \text{ г полимера}; 2 - \text{O}_2; 3 - \text{Ar} + 2,56\% \text{ НСООН}; 4 - \text{Ar} + 56,3\% \text{ НСООН}; 5 - \text{O}_2 + 2,56\% \text{ НСООН}$

Рис. 2. Изменение вязкости ацетилированного полиформальдегида при деструкции в различных средах:

$1 - \text{Ar}; 2 - \text{O}_2; 3 - \text{Ar} + 2,56\% \text{ НСООН}; 4 - \text{O}_2 + 2,56\% \text{ НСООН}$

диффузия муравьиной кислоты из газовой фазы в расплав полимера сильно затруднена и поэтому влияние муравьиной кислоты при такой методике введения ее в реагирующую систему ослаблено по сравнению с оказываемым ею воздействием на полимер в расплаве в момент образования.

С целью выяснения этого вопроса и определения степени ацидолиза полимера, вызываемого муравьиной кислотой, была проведена серия опытов, в которой твердый полимер обрабатывали жидккой кислотой при комнатной температуре (0,15 мл на 0,382 г полимера). Полученные образцы подвергали деструкции при нагревании в различных средах. Результаты

Таблица 1

Вязкость образцов ацетилированного полиформальдегида после обработки НСООН и деструкции в различных средах при 202°

($[\eta_0] = 0,68-0,7$)

Образец	Соответствующая кривая рис. 3	Время разложения, мин.	Среда	$\frac{\Delta g}{g_0}, \%$	$[\eta]$
Обработанный	3	75	$\text{Ar} + 2,56\% \text{ НСООН}$	3,9	0,62
	4	25		7,4	0,40
	6	1		13,7	0,25
	6	3		17,3	0,15
Необработанный	1	75	$\text{Ar} + 2,56\% \text{ НСООН}$	2,5	0,67
	2	25		4,1	0,47
	5	1		1,07	0,46
	5	3		9,3	0,22

опытов представлены на рис. 3 и в табл. 1 и 2, последние столбцы которых содержат значения характеристических вязкостей разложившихся образцов.

Из рис. 3 и табл. 1 отчетливо видно, что, при прочих равных условиях, обработанный муравьиной кислотой ПФА разлагается с большей скоростью, чем необработанный, и молекулярный вес его падает резче. Однако даже одновременное присутствие муравьиной кислоты в твердом полимере и газовой фазе над ним не может обеспечить тех скоростей и глубин разложения, которые наблюдаются при термоокислительной деструкции необработанного образца в тех же условиях (кривые 4 и 5, рис. 3).

В инертной атмосфере муравьиная кислота мало взаимодействует с ацетилированным ПФА, однако это взаимодействие усиливается при нагревании и наличии в системе молекулярного кислорода, как это видно из табл. 2 и кривой 6 рис. 3.

Из данных табл. 2 следует, что на воздухе, даже при комнатной температуре, муравьиная кислота взаимодействует с ПФА эффективней, чем в инертной атмосфере при 202°.

В том случае, когда обработанный НСООН ПФА подвергается разложению в атмосфере кислорода (кривая 6, рис. 3), наблюдаемая при потере веса скорость разложения увеличивается более чем в 10 раз по сравнению со скоростью разложения в аргоне при тех же условиях, причем короткие полимерные осколки образуются в первые 1–3 мин. реакции.

Таблица 2

Изменение веса и вязкости ацетилированного полиформальдегида под действием жидкого НСООН в различных условиях ($[\eta_0] = 0,68–0,7$)

Температура, °C	Продолжительность нагревания, мин.	Среда	$\frac{\Delta g}{g_0}$, %	$[\eta]$
Нагревание от 25 до 202°	30	Аргон	3,1	0,68
202	75	То же	3,9	0,62
25°, затем 132°	120	Воздух в закрытом бюксе	36,2	0,075
25	1480 (1 сутки)	То же	26,8	0,44
25	7200 (5 суток)	»	—	0,29

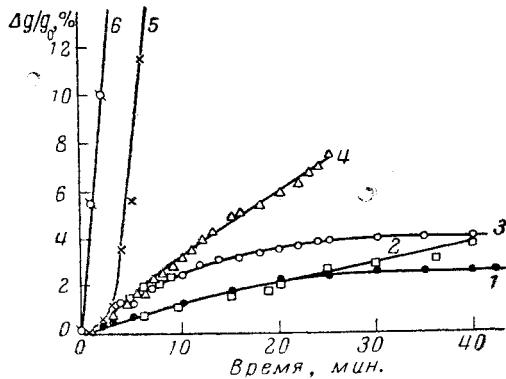


Рис. 3. Кинетика разложения необработанного и обработанного НСООН стабилизированного полиформальдегида в различных средах при 202°:

1 — не обработанный в Ar; 2 — то же, в Ar + 2,56% НСООН; 3 — обработанный НСООН в Ar; 4 — то же, в Ar + 2,56% НСООН; 5 — не обработанный в O₂; 6 — обработанный в O₂.

6 — обработанный в O<sub

вии муравьиной кислоты окисление ПФА идет без периода индукции и короткие осколки образуются быстрее, чем в случае окислительной деструкции в чистом кислороде. Аналогичное усиление окислительной деструкции ПФА в присутствии НСООН наблюдается и при введении ее в газовую фазу над полимером.

Кривые 5 и 4, приведенных выше рис. 1 и 2, характеризуют совместное действие муравьиной кислоты и молекулярного кислорода на кинетику изменения веса и вязкости ПФА. Однако наиболее четко совместное действие

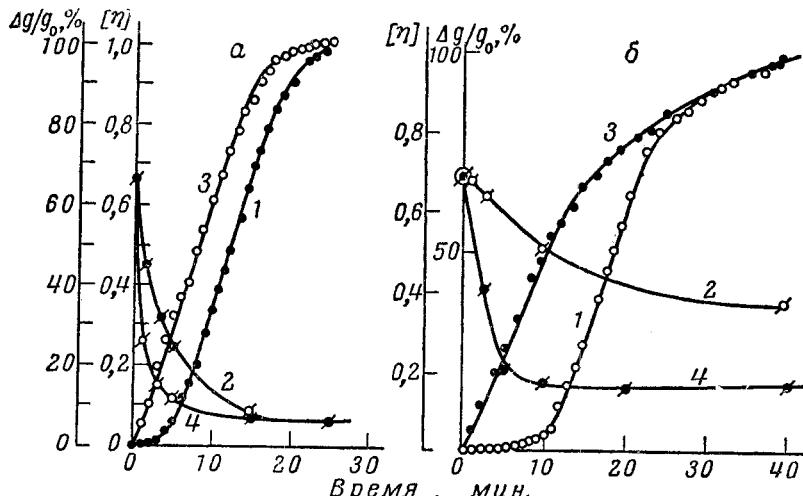
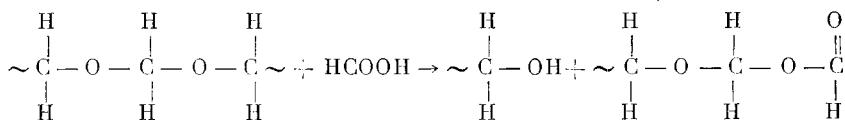


Рис. 4. Кинетика изменения веса и вязкости: а — ацетилированного полиформальдегида при термоокислительной деструкции при 202° ; не обработанного (1, 2) и предварительно обработанного НСООН (3, 4); б — стабилизированного полиформальдегида при термоокислительной деструкции при 180° в чистом кислороде (1, 2) и в кислороде с добавкой 2,56% НСООН (3, 4)

паров НСООН и O_2 проявляется при более низкой температуре (180°), поскольку в этих условиях термоокислительная деструкция ацетилированного полимера протекает с заметным периодом индукции, а молекулярный вес падает сравнительно медленно. Эти экспериментальные данные приведены на рис. 4, б. Они убедительно свидетельствуют об усилении окислительной деструкции ПФА под влиянием добавок муравьиной кислоты.

Эти результаты можно объяснить следующим образом: ацидолиз ПФА приводит к образованию полимерных осколков с гидроксильными и альдегидными концевыми группами.



Осколки, имеющие гидроксильную концевую группу, легко разлагаются при этих температурах.

Альдегидная концевая группа более стабильна, поэтому одного термического воздействия недостаточно для разложения такого полимера. Однако атом водорода альдегидной группы должен быть очень подвижным и способным к взаимодействию с молекулой кислорода.

Выводы

1. Показано, что ацидолиз полиформальдегида под действием муравьиной кислоты не может обеспечить наблюдавшихся при термоокислительной деструкции скоростей выделения мономера.

2. Усиление термоокислительной деструкции под влиянием НСООН связано с тем, что кислород атакует образовавшиеся в результате ацидолиза концевые группы полимерных цепей.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1160, 1963.
- А. М. Маркевич, Д. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, 31, 2649, 1957.
- W. Kern, H. Cherdron, Makromolek. Chem., 40, 101, 1960.

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE.

V. THE ROLE OF FORMIC ACID IN THE THERMOOXIDATIVE REACTION

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

S u m m a r y

With the objective of ascertaining the part played by formic acid in the thermooxidative degradation of polyformaldehyde its effect on the kinetics of the thermal and thermooxidative degradation of the stabilized (acetylated) polymer at 180—220° has been investigated. It has been established that acidolysis which undoubtedly takes place in the presence of formic acid cannot explain the observed rates and degrees of thermooxidative degradation. The augmentation of the thermooxidative degradation reaction by HCOOH leads to the conclusion that the presence of the latter initiates reaction of oxygen with the polymer chain.