

УДК 678.01:54+678.8

О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

*Б. М. Коварская, М. В. Нейман, В. В. Гурьянова,
Э. Г. Розанцев, О. Н. Нитче*

Стабилизация полиформальдегида (ПФА) является одним из существенных этапов в производстве этого полимера, без которой он практически не может быть переработан в изделия.

Механизм термической и термоокислительной деструкции ПФА до сих пор еще недостаточно выяснен. В работе [1] делается предположение об ионном механизме термического распада ПФА, а на возможность протекания этого процесса и по ионному и по радикальному механизмам есть указание в работе [2]. Детальное изучение продуктов термического распада ПФА [3] показало, что некоторые идентифицированные при этом вещества могут возникнуть только в результате изомеризации образующихся при деструкции свободных радикалов. Это позволило сделать вывод о возможном протекании процесса термической деструкции ПФА и по радикальному механизму.

Образование радикалов при γ -облучении ПФА показано в работе [4]. При этом были обнаружены радикалы двух типов: стабильный радикал $—O—\dot{C}H—O—$ и короткоживущие радикалы, образующиеся в результате разрыва полимерных цепей.

При термоокислительной деструкции ПФА кислород не только участвует в окислении полимера, но стимулирует также и его термический распад [5, 6].

Торможение процесса окисления ПФА различными ингибиторами, обрывающими ценные процессы окисления, является косвенным доказательством в пользу радикального механизма.

Известно, что для получения стабильного ПФА в полимер с блокированными концевыми группами вводятся акцепторы формальдегида (мочевина, полиамиды, полиуретаны) и антиоксиданты, обрывающие ценные процессы окисления.

В работе [7] было показано, что только совместное действие полиамидной смолы и антиоксиданта является эффективным. Введение же одного акцептора формальдегида или одного антиоксиданта вызывает незначительное замедление процесса распада ПФА.

Отсутствие сравнительных данных о кинетике и механизме связывания формальдегида различными полиамидными смолами вызвало необходимость проведения такого исследования. Кроме того, представляло значительный интерес для получения дополнительных данных о механизме термоокисления ПФА исследование эффективности действия нового класса ингибиторов радикального типа.

Выяснению этих вопросов и посвящена данная работа.

Связывание формальдегида полиамидными смолами

При термической и термоокислительной деструкции ПФА, как показано в ряде работ [3, 8], основным продуктом распада является мономерный формальдегид, который, в присутствии кислорода, по-видимому, окисляясь в муравьиную кислоту, способствует ацидолитическому распаду полимерной цепи. Поэтому для связывания формальдегида в полимер вводят полиамидные смолы.

Взаимодействие полиамидных смол с формальдегидом изучалось по разработанной нами ранее методике [9].

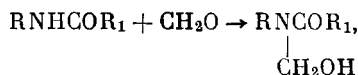
На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения формальдегида различными полиамидными смолами* (поликапроамид, полигексаметиленсебацинамид — полиамид 68, сополимер капролактама и гексаметиленадипинамида — полиамид 54). Наибольшая скорость поглощения формальдегида отмечена для полиамида 68, предел насыщения которого устанавливается за первые 15 мин. от начала опыта. Наименьшей скоростью поглощения обладает полиамид 54, для которого равновесное состояние достигается через 200 мин. от начала опыта.

Скорость достижения максимума поглощения формальдегида, как показано на рис. 2 и 3, резко возрастает с повышением исходного давления формальдегида и температуры. Так, при увеличении исходного давления формальдегида с 300 до 600 мм рт. ст. скорость его поглощения для полиамида 68 возрастает в 7 раз, а для капрона и полиамида 54 — в 5—6 раз. Однако конечный объем поглощенного смолами формальдегида (рис. 3) с повышением температуры падает.

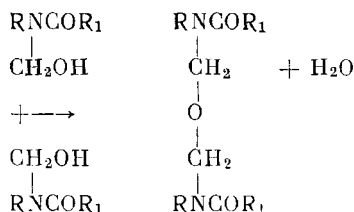
Такая зависимость наблюдалась и в работе [5], где уменьшение поглощения формальдегида полиамидной смолой отчасти объяснялось увеличением числа поперечных связей в образце за счет взаимодействия метилольных производных.

Представляло интерес при изучении кинетики поглощения формальдегида выяснить возможные превращения, происходящие в полиамидных смолах.

В ряде работ [10, 11] было показано, что при взаимодействии формальдегида с полиамидной смолой происходит образование метилольных групп при атоме азота по реакции:



которые при высоких температурах (выше 100—150°) способны реагировать между собой и с водородом аминогруппы с образованием метиленэфирных и метиленовых связей в смолах [12]:



* В этих опытах полиамид 68 и поликапроамид находились в порошкообразном состоянии (т. пл. 220—240°), а полиамид 54 — в расплаве (т. пл. 160°).

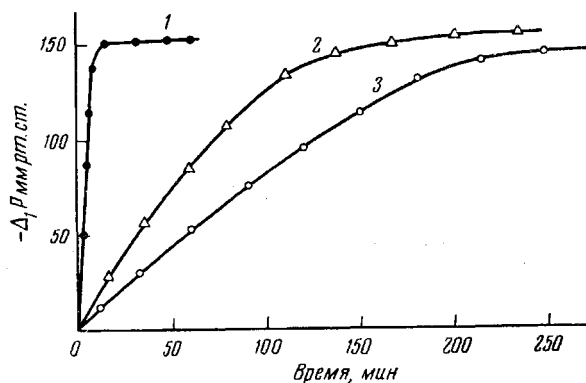


Рис. 1. Кинетика поглощения формальдегида смолами (200° ; $P_{\text{CH}_2\text{O}} = 450$ мм рт. ст.):
1 — полиамид 68; 2 — поликапроамид; 3 — полиамид 54

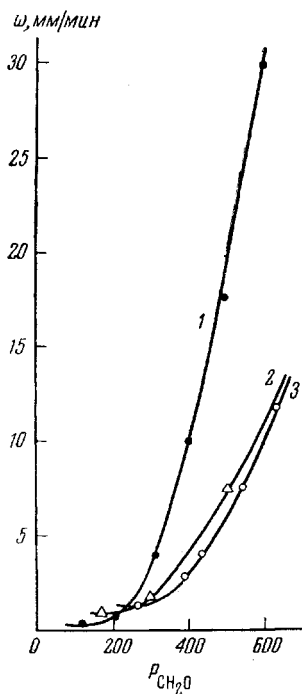


Рис. 2

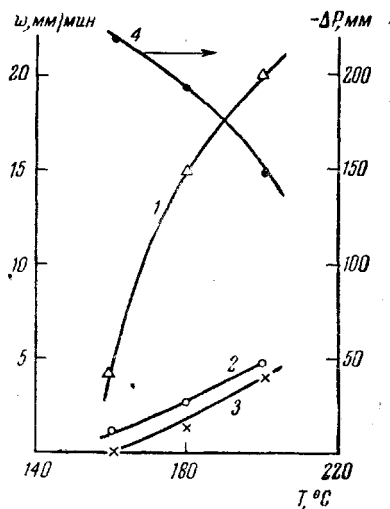


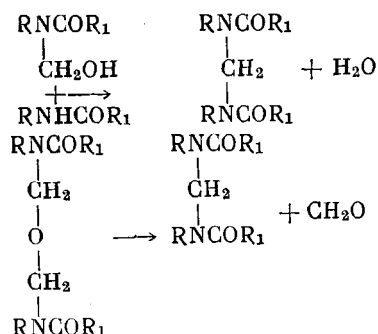
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости (w) поглощения формальдегида от его исходного давления при 200° для смол:

1 — полиамид 68; 2 — полиамид 54; 3 — поликапроамид

Рис. 3. Зависимость скорости w (1, 2, 3) и максимального поглощения (4) формальдегида от температуры ($P_{\text{CH}_2\text{O}} = 600$ мм рт. ст.):

1 — полиамид 68; 2, 4 — полиамид 54; 3 — поликапроамид



Изучение ИК-спектров отвержденных метилолполиамидных смол [13] показало, что возникновение пространственных структур в таких смолах связано с образованием метиленовых мостиков.

Определение растворимости полиамидных смол, проведенное нами на различных стадиях их взаимодействия с формальдегидом, показало, что

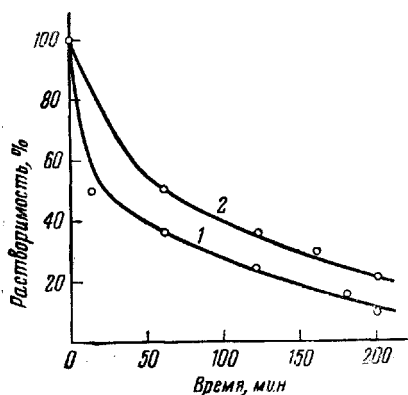


Рис. 4. Кинетика изменения растворимости полиамидных смол при поглощении формальдегида:

1 — поликапроамид; 2 — полиамид 54;
 $T = 200^\circ$

при этом происходит резкое падение растворимости, которое достигает 50% через 10 мин. от начала опыта для поликапроамида и через 60 мин. для полиамида 54. Через 200 мин. от начала опыта растворимость этих смол снижается до 10—20% (рис. 4). Полученные данные позволяют сделать вывод, что падение растворимости смол при взаимодействии с формальдегидом является результатом образования в них пространственных структур.

В этих смолах, даже на ранних стадиях поглощения формальдегида, не удалось обнаружить метилольных производных. По-видимому, это связано с быстрым образованием в смолах метиленовых связей. В полиамиде 68 на всех стадиях поглощения формальдегида при помощи полярографического метода [14] были обнаружены метилольные производные (до 3% от веса

полимера за 15 мин. от начала опыта, когда достигается наибольшее поглощение формальдегида полиамидом). Однако, даже при максимальном поглощении формальдегида, полиамид 68 в этих условиях остается полностью растворимым в трикрезоле.

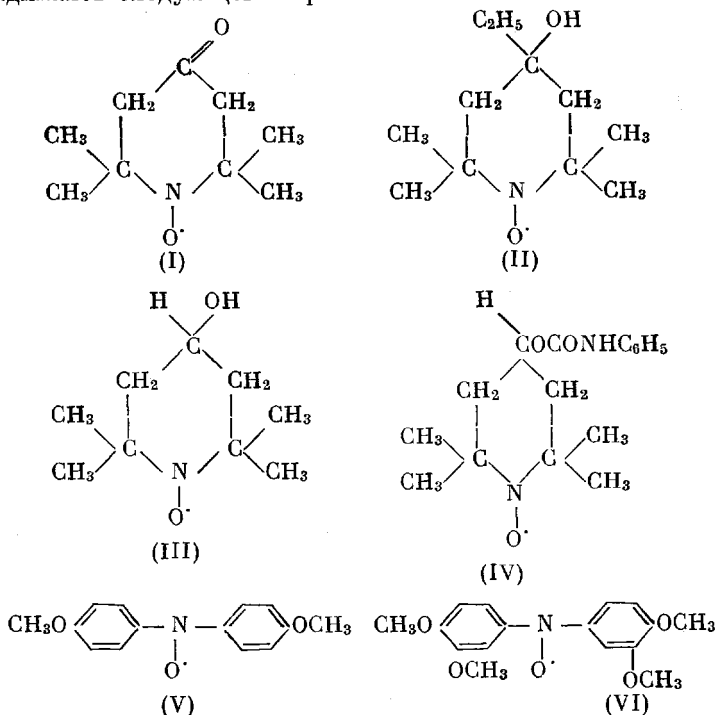
Таким образом, все использованные нами смолы способны связывать формальдегид, однако скорость этих процессов различна. Связывание формальдегида приводит, как указано выше, к различным химическим превращениям в полиамидах.

Торможение процесса окисления полиформальдегида ингибиторами радикального типа

Известно, что обычные ингибиторы (производные аминов, фенолов) наряду с обрывом цепей, образующихся при окислении полимерных макрорадикалов, могут принимать участие и в иницировании окисления [15].

Новый класс стабильных азотокисных радикальных ингибиторов [16—18] взаимодействует с полимерными макрорадикалами без образования гидроперекисей и не участвует в дальнейшем иницировании процесса окисления полимера.

Нами было изучено ингибирующее действие на ПФА различных азоткислых радикалов следующего строения:



Эффективность этих ингибиторов при термоокислительной деструкции ПФА изучалась на статической вакуумной установке, описанной нами в работе [9].

На рис. 5 приведены кинетические кривые газовыделения при термоокислении ПФА с добавками радикальных ингибиторов (концентрация 0,5—1%) в сочетании с полиамидной смолой 54 (концентрация 1,5—2%). Из рисунка видно, что окисление ПФА в присутствии ингибиторов характеризуется наличием значительных периодов индукции. Для сравнения эффективности приведены также данные о газовыделении при окислении ПФА с добавкой известного антиоксиданта 22-46. Особенно эффективны радикальные ингибиторы оказались при более низкой температуре окисления (180°).

На рис. 6 представлена зависимость периода индукции при окислении ПФА от весовой концентрации стабилизирующей добавки. Вначале период индукции растет с увеличением концентрации стабилизирующей смеси, а далее практически остается постоянным. Представляло большой интерес исследовать кинетику расходования радикального ингибитора в период индукции.

С этой целью на специальном приборе изучали кинетику разложения ПФА и одновременно уменьшение концентрации ингибитора в полимере. Термоокисление проводили в резонаторе спектрометра ЭПР при 200°. Изменение концентрации радикала определяли приблизительно по изменению амплитуды первой производной линии поглощения ЭПР, а разложение ПФА — по увеличению давления в системе. Как видно из рис. 7, конец периода индукции совпадает с исчезновением сигнала ЭПР, т. е. радикальный ингибитор почти полностью расходуется в период индукции.

Кинетика гибели радикального ингибитора описывается уравнением первого порядка, т. е. расходование его, по-видимому, связано не только с обрывом цепей окисления. Вероятно, существенную роль играет также и испарение ингибитора из полимера при высоких температурах.

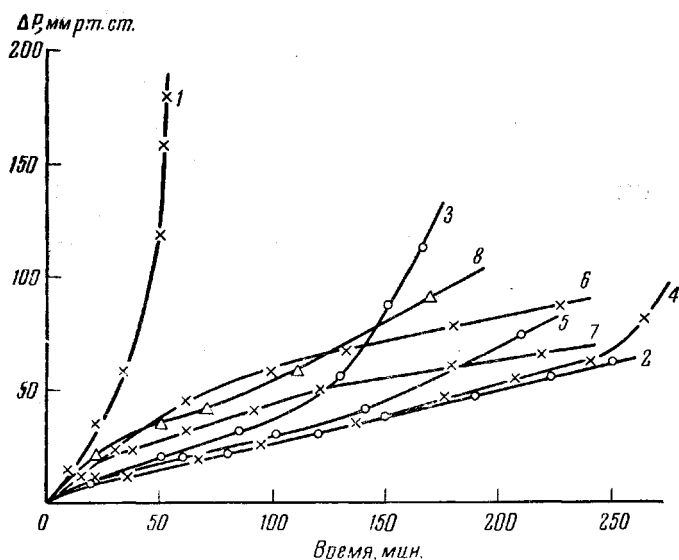


Рис. 5. Повышение давления при термоокислительной де-
струкции ПФА (1) и с добавкой смолы 54 в концентрации
1,5% и антиоксиданта в концентрации 1% (200° ; $P_{O_2} =$
 $= 200$ мм рт. ст.):

2 — стабилизатор 22-46; 3 — радикал I; 4 — радикал II; 5 — радикал
III; 6 — радикал IV; 7 — радикал V; 8 — радикал VI

Для выяснения этого вопроса нами были поставлены специальные опыты. Методом ЭПР удалось показать, что радикал II в вакууме и в инертной силиконовой жидкости при 200° очень стабилен. Изучение испарения радикального ингибитора II из полимера при 200° в воздухе показало, что к концу опыта эта величина составляет лишь 6—10% от исходной концентрации радикала.

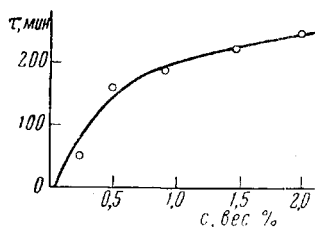


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость периода индукции (τ) от весовой концентра-
ции (c) стабилизирующей добавки (радикал II и полиамид 54)
($P_{O_2} = 200$ мм рт. ст., 200°)



Рис. 7

Рис. 7. Расходование радикального ингибитора II в период индук-
ции (1) и кинетика газовыделения (2) при термоокислительной
деструкции ПФА с добавкой полиамида 54 ($c = 0,3\%$) и ингиби-
тора ($c = 0,2\%$) ($P_{O_2} = 200$ мм рт. ст., 200°)

Из этих данных видно, что радикальные ингибиторы в основном рас-
ходятся на реакции, связанные с ингибированием термоокисления ПФА
(окисление самих радикальных ингибиторов должно быть предметом спе-
циального исследования).

Ингибирование процесса окисления ПФА стабилизаторами радикального типа является косвенным доказательством в пользу возможного протекания деструкции и по радикальному механизму.

Выводы

1. Скорость поглощения формальдегида различными полиамидными смолами различна и зависит от исходного давления газа и температуры.

2. При взаимодействии с формальдегидом в поликапроамиде и полиамиде 54 образуются трехмерные структуры, а в полиамиде 68 — метилольные производные.

3. Радикальные ингибиторы — азотокисные стабильные радикалы являются весьма эффективными при стабилизации полиформальдегида.

4. Изучена кинетика расходования радикальных ингибиторов и показано, что они задерживают процесс окисления полиформальдегида, полностью расходуясь в период индукции.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
18 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, H. Cherdron, *Makromolek. Chem.*, **40**, 101, 1960.
2. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **5**, 1135, 1963.
3. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, *Докл. АН СССР*, **154**, 631, 1964.
4. М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Чубарова, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, *Высокомолек. соед.*, **5**, 1339, 1963.
5. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, *Докл. АН СССР*, **150**, 309, 1963.
6. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, *Пласт. массы*, 1962, № 7, 11.
7. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, *Высокомолек. соед.*, **4**, 644, 1962.
8. Л. А. Дудина, Н. Е. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **5**, 861, 1963.
9. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, *Высокомолек. соед.*, **5**, 644, 1963.
10. I. V. Lewis, R. I. Reynolds, *Chem. & Industr.*, **45**, 958, 1951.
11. К. Н. Власова, Л. А. Родивилова, *Вестн. техн. и эконом. информ.*, 1958, № 5, 22.
12. Л. А. Родивилова, К. Н. Власова, Г. С. Петров, *Изв. высш. уч. зав., Химия и химич. технол.*, 1958, № 4, 30.
13. С. М. Райтбурт, Л. А. Родивилова, К. Н. Власова, А. Н. Шабаташ, Л. А. Игонин, *Пласт. массы*, 1960, № 7, 20.
14. Д. Ф. Уокер, *Формальдегид*, Госхимиздат, 1957, стр. 197, 411.
15. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1961, 1966.
16. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, *Nature*, **196**, 472, 1961.
17. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1962, 2250.
18. Э. Г. Розанцев, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1963, 1669.

STABILIZATION OF POLYFORMALDEHYDE

*B. M. Kovarskaya, M. B. Neiman, V. V. Guryanova,
E. G. Rozantsev, O. N. Nitshche*

Summary

The rate of absorption of formaldehyde by various polyamide resins depends upon the initial gas pressure and temperature. On reaction with formaldehyde three-dimensional structures are formed in polycapramide, polyamide 54, and methylol derivatives in polyamide 68. Radical inhibitors, namely, stable nitrogen oxide radicals, are highly efficient stabilizers of polyformaldehyde.