

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 11

УДК 678.01:543.872+678.83

## О КИНЕТИКЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Л. А. Дудина, Т. Э. Жарова, Л. В. Кармилова,  
Н. С. Ениколопян

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами были отмечены особенности термоокислительной деструкции полиформальдегида (ПФА) и, в частности, установлена способность кислорода инициировать термическую деполимеризацию в любом месте полимерной цепи. Были высказаны соображения о механизме окислительного разложения ПФА и о роли муравьиной кислоты — одного из главных вторичных продуктов, в процессе реакции [3]. Выяснение закона изменения молекулярного веса ПФА при термоокислительном разложении [4] привело нас к заключению о том, что кислород наряду с инициированием может, по всей вероятности, ингибировать разложение возникшего активного центра деструкции. Двойная роль кислорода в процессе термоокислительного разложения ПФА не могла не отразиться на кинетических закономерностях процесса, выяснению которых посвящена данная работа.

Порядок реакции термоокисления по кислороду. Влияние концентрации кислорода на скорость термоокислительной деструкции ПФА изучалось в нескольких сериях опытов, проведенных на струевой установке [1] в интервале 160—230°. Содержание кислорода в газовой фазе варьировалось от 3 до 100 %, а общее давление смеси поддерживалось постоянным ( $\sim 760 \text{ мм}$ ) при помощи аргона.

Характерные кинетические кривые разложения ПФА представлены на рис. 1, *a* и *b* для неацетилированного, на рис. 2 для ацетилированного полимера.

Из этих данных следует, что скорость окислительной деструкции существенно зависит от концентрации кислорода. Обращает на себя внимание тот факт, что при 180° кинетические кривые потери веса у неацетилированного полимера при термической деструкции в атмосфере аргона (рис. 1, *b*, кривая 7) лежат выше кинетических кривых разложения его в присутствии малых количеств кислорода (рис. 1, *b*, кривые 4, 5 и 6). Аналогичное явление наблюдалось у неацетилированного полимера и при более высоких температурах (190—200°). Вместе с тем при 160°, т. е. ниже температуры плавления ПФА, скорость окислительной деструкции этого полимера при любой концентрации кислорода (рис. 1, *a*, кривые 1—6) превышает скорость термической деполимеризации его (рис. 1, *a*, кривая 7).

Результаты этих опытов однозначно свидетельствуют о том, что помимо инициирования разложения ПФА кислород оказывает на него и ингибирующее действие, превалирующее при малом содержании  $O_2$  в смеси.

Интервал концентрации кислорода, в котором наблюдается преобладание ингибирующего действия  $O_2$  над инициирующим, расширяется с повышением температуры, как это видно из рис. 3 (кривые 1 и 2), на кото-

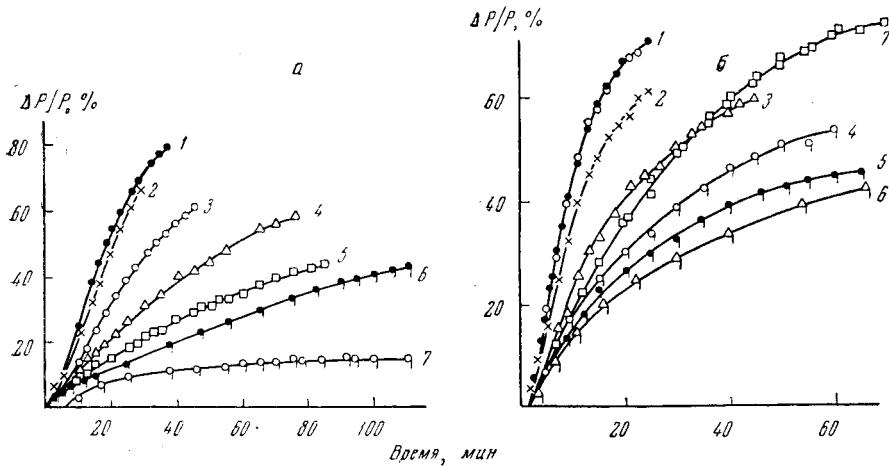


Рис. 1. Кинетические кривые разложения неакетилированного ПФА при различных концентрациях кислорода: а — при 160°, б — при 180°:

а:  $\bar{M}_{w_0} = 2,6 \cdot 10^5$ ;  $g_0 = 0,1$  г;  $[O_2]$ , %: 1 — 100; 2 — 80; 3 — 50; 4 — 20; 5 — 10; 6 — 3; 7 —  $[A] = 100\%$ ;  
 б:  $\bar{M}_{w_0} = 2,6 \cdot 10^5$ ;  $g_0 = 0,1$  г;  $[O_2]$ , %: 1 — 100 (●); 80 (○); 2 — 50; 3 — 20; 4 — 10; 5 — 5;  
 6 — 3; 7 —  $[Ar] = 100\%$

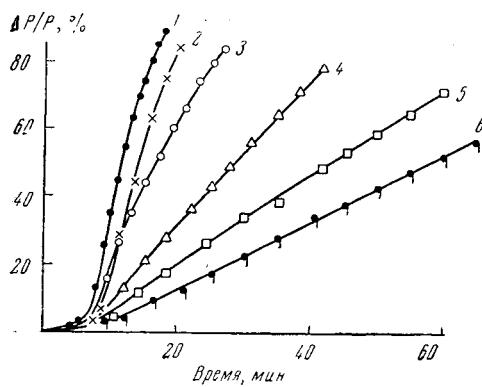


Рис. 2

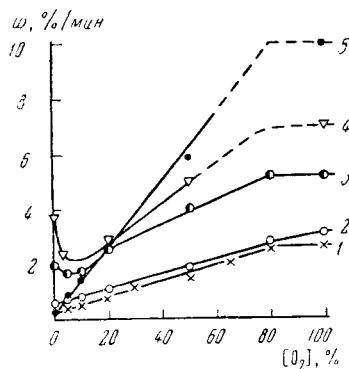


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые разложения ацетилированного ПФА при различных концентрациях кислорода:

$\bar{M}_{w_0} = 1,64 \cdot 10^5$ ; 210°;  $g_0 = 0,1$  г;  $[O_2]$ , %: 1 — 100; 2 — 80; 3 — 50; 4 — 20; 5 — 10; 6 — 5

Рис. 3. Зависимость скорости окислительного разложения полиформальдегида от концентрации кислорода:

2, 3, 4 — неакетилированный ПФА: 190° (4); 180° (3) и 160° (2); 1, 5 — ацетилированный ПФА: 210° (5); 185° (1)

ром представлена зависимость скорости разложения ПФА от концентрации  $O_2$  при различных температурах.

В случае разложения ацетилированного ПФА видимого ингибирующего эффекта кислорода в изученном интервале температур (180—230°) не наблюдается (рис. 2). Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации кислорода вплоть до 80% (рис. 3, кривые 1 и 5), так же как у неакетилированного ПФА при 160° (рис. 3, кривая 2). Дальнейшее увеличение давления кислорода не приводит к возрастанию скорости деструкции.

Таким образом, процесс окислительной деструкции ПФА в некотором интервале концентрации имитирует первый порядок по кислороду. Зако-

номерности изменения скорости термоокислительной деструкции обоих типов ПФА достаточно хорошо описываются эмпирическим уравнением такого вида:

$$w = \frac{a}{1 + b [O_2]} + \frac{c [O_2]}{1 + d [O_2]}, \quad (1)$$

где  $w$  — скорость реакции;  $[O_2]$  — концентрация кислорода;  $a, b, c, d$  — некоторые параметры, причем  $b \neq d$ ;  $c/d > a$  и  $b < d$ .

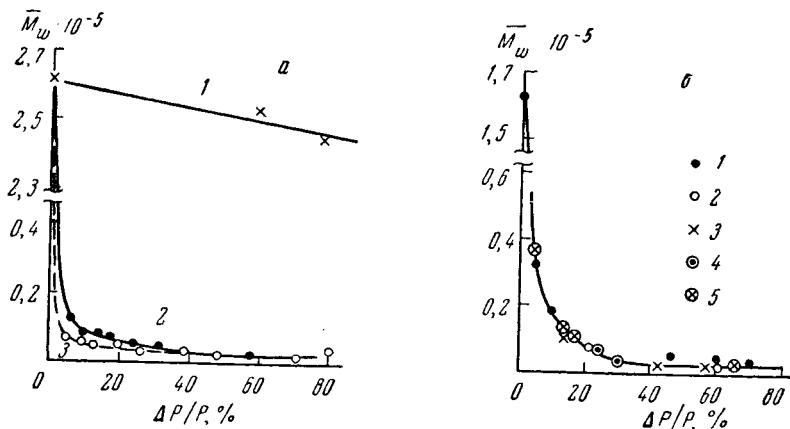


Рис. 4. Изменение молекулярного веса с глубиной термоокислительной деструкции при 200°:

**а** — неакетилированного ПФА: 1 — Ar; 2 — 30% O<sub>2</sub>; 3 — 100% O<sub>2</sub>; **б** — ацетилированного ПФА: [O<sub>2</sub>], %: 1 — 100; 2 — 80; 3 — 60; 4 — 20; 5 — 10

Физический смысл уравнения (1) заключается в следующем: существуют два способа зарождения полимерных активных центров — без участия кислорода ( $a$ ) и с его участием ( $c [O_2]$ ). В обоих случаях активные центры, способные отщеплять мономер, гибнут как линейно, так и при взаимодействии с кислородом.

Уравнение (1) в общем виде описывает характер зависимости скорости термоокислительной деструкции неакетилированного полимера при наличии ингибирования кислородом (рис. 3, кривые 3 и 4). Наблюдающийся у ацетилированного полимера и у полимера с гидроксильными концевыми группами при 160° линейный рост скорости реакции с увеличением концентрации кислорода следует из уравнения (1) как частный случай при  $a / (1 + b [O_2]) = 0$ .

Действительно, поскольку термическая деполимеризация с концов цепи, инициируемая без участия O<sub>2</sub>, сильно заторможена, что всегда характерно для ацетилированного полимера и при низкой температуре (160°) для ПФА с гидроксильными концевыми группами, минимумов на кривых  $w - [O_2]$  в этом случае не должно наблюдаться.

Из уравнения (1) следует вывод о наличии по крайней мере двух видов полимерных активных центров деструкции. В самом деле, основное условие уравнения (1) — неравенство коэффициентов при концентрации кислорода в знаменателе, т. е. неравенство скоростей гибели активных центров при взаимодействии с кислородом. Однако различные скорости взаимодействия активных частиц с одним и тем же химическим агентом, в данном случае кислородом, могут наблюдаться лишь в том случае, если сами эти частицы различны.

Влияние кислорода на скорость изменения молекулярного веса. Наряду с выяснением влияния концентрации кис-

лорода на скорость потери веса было изучено влияние ее на характер изменения молекулярного веса ПФА при окислительной деструкции. В ранних работах [1, 4] было установлено резкое падение молекулярного веса ПФА обоих типов, наступающее под влиянием  $O_2$  при малых глубинах процесса. Следовало, однако, ожидать, что наблюдающиеся различия в скоростях окислительной деструкции с изменением концентрации кислорода у ацетилированного и неацетилированного полимеров могут отразиться и на характере изменения длины полимерной цепи.

Экспериментальные данные об изменении молекулярного веса с глубиной деструкции при  $200^\circ$  и различных концентрациях  $O_2$  представлены на рис. 4, а для ПФА с гидроксильными, а на рис. 4, б — с ацетильными концевыми группами. В последнем случае падение молекулярного веса в начальной стадии деструкции явно заторможено (ср. кривые 2 и 3), что легко объясняется ингибирующим действием  $O_2$  на разложение полимерного активного центра.

Напомним, что именно при  $[O_2] = 3\%$  у неацетилированного ПФА наблюдаются минимальные скорости газовыделения. У ацетилированного полимера, для которого характерна линейная зависимость скорости термоокислительной деструкции ПФА от концентрации кислорода и отсутствие видимого ингибирующего эффекта  $O_2$ , изменение молекулярного веса в ходе разложения не зависит от концентрации  $O_2$ , как это легко видеть из рис. 4, б.

Заметим, кстати, что в случае ацетилированного полимера данной глубины деструкции всегда отвечает вполне определенное значение молекулярного веса ПФА, т. е. вполне определенная длина осколков полимерной цепи, вне зависимости от того, под влиянием какого агента ( $O_2$ ;  $HCOOH + O_2$ ;  $H_2O_2$ ) и при какой температуре (выше температуры плавления) произошел разрыв исходной полимерной молекулы по закону случая.

Кинетика накопления муравьиной кислоты в продуктах разложения. Поскольку муравьиная кислота обнаруживается среди продуктов термоокислительной деструкции в значительных количествах (5—8%) [2] и оказывает сильное влияние на протекание самого процесса [4], представляло интерес изучить кинетические закономерности ее накопления.

На рис. 5 представлены кинетические кривые накопления  $HCOOH$  в газовой фазе при окислительной деструкции ПФА с гидроксильными и ацетильными концевыми группами при  $180^\circ$ . Можно, однако, полагать, что и в расплаве полимера концентрация ее меняется аналогичным образом. Из рисунка видно, что при разложении ацетилированного полимера (кривая 2) муравьиная кислота накапливается значительно медленнее, чем в случае неацетилированного. Из рис. 5 видно также, что содержание муравьиной кислоты в продуктах реакции пропорционально возрастает с увеличением концентрации кислорода (рис. 5, кривые 1 и 3). Наблюдаемые различия в кинетике накопления муравьиной кислоты у ацетилированного и неацетилированного полимеров дополнительно подтверждают высказанные ранее теоретические предположения о путях ее образования [5].

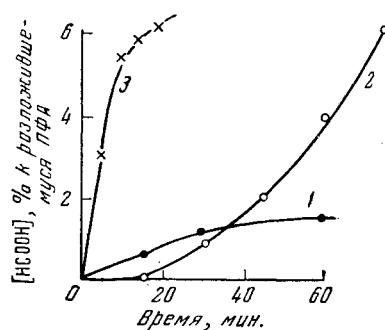


Рис. 5. Кинетические кривые накопления муравьиной кислоты при термоокислительной деструкции при  $180^\circ$ :

1, 3 — ПФА с гидроксильными концевыми группами;  $[O_2]$ , %; 1 — 100; 3 — 3; 2 — ацетилированный ПФА

## Выходы

1. Экспериментально подтвержден теоретический вывод об ингибирующем действии малых количеств кислорода на скорость деструкции ПФА. Показано, что кислород ингибирует как скорость газовыделения, так и падения молекулярного веса при разложении ПФА с гидроксильными концевыми группами при температурах выше 160°.

2. Показано, что термоокислительное разложение обоих типов ПФА имитирует первый порядок по кислороду в широком интервале концентраций (до 80% [O<sub>2</sub>]).

3. Высказано предположение о двойкой природе полимерных активных центров деструкции.

4. Отмечена связь между глубиной окислительного разложения и степенью разрыва полимерной цепи по закону случая, соблюдающаяся у ацетилированного полимера при любом способе инициирования деструкции.

5. Установлены различия в скоростях накопления муравьиной кислоты при деструкции ПФА с гидроксильными и ацетильными концевыми группами, полностью согласующиеся с представлениями о механизме ее образования.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XI 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 4160, 1963.
2. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 309, 1963.
3. Л. А. Дудина, Л. А. Агаянц, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1245, 1963.
4. Л. А. Дудина, А. А. Берлин, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 580, 1963.
5. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд-во «Наука», 1964, стр. 228.

---

## KINETICS OF THE THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE

*L. A. Dudina, T. E. Zharova, L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan*

### S u m m a r y

The kinetics of the weight loss, molecular weight diminution and formic acid accumulation in the thermooxidative degradation of polyformaldehyde (PFA) with acetyl and hydroxyl end groups over the temperature range 160–230° in the presence of oxygen of various concentrations have been determined. It has been shown that apart from initiating the degradation according to the «random law», oxygen in low concentrations inhibits both gas evolution and molecular weight diminution of PFA with hydroxyl end groups at temperatures above 160°. In this way the theoretical conclusion that oxygen has an inhibiting effect on the decomposition of the polymeric active center of degradation has been experimentally confirmed. It has been shown that the dependence of the rate of thermooxidative degradation of both types of PFA on the oxygen concentration imitates the first order law over a wide range of concentrations (up to 80%) of O<sub>2</sub>. A kinetic equation has been proposed, describing the observed rate dependence of O<sub>2</sub> on the degradation. It has been suggested that the polymeric active centers of degradation are of dual nature. A relation has been noted between the degree of the oxidative degradation and the extent of rupture of the polymeric chain according to the «random law», obeyed by the acetylated polymer for all ways of initiating the degradation (oxygen in any concentration, O<sub>2</sub> + HCOOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Differences have been observed in the rates of accumulation of formic acid in the degradation of PFA with hydroxyl and with acetyl end groups, in complete agreement with theoretical concepts on the mechanism of HCOOH formation.