

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 11

УДК 678.01:541.11+678.83

О ДЕЙСТВИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

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

Проблема стабилизации гетероцепных полимеров, одним из простейших представителей которых является полиформальдегид (ПФА), значительно сложнее, чем карбоцепных. В этом случае особенно неблагоприятна роль активных гидроксильных концевых групп. Известный прием [1] блокирования концов полимерной молекулы заменой гидроксильных концевых групп на ацетильные приводит к резкому увеличению стойкости ПФА по отношению к действию тепла и кислорода [2, 3]. Однако переработка такого ацетилированного ПФА всегда требует дополнительной стабилизации, поскольку она осуществляется при температурах, значительно превышающих предельную.

В качестве стабилизаторов для ПФА обычно применяются широко известные своим ингибирующим действием вещества из классов замещенных фенолов и аминов и их смеси. В последнее время для этих целей рекомендуются и применяются полиамида [4]. Однако механизм стабилизирующего действия этих добавок в случае ПФА практически не изучен. В случае применения полиамида естественно предполагать, что он может: 1) ингибировать радикальное разложение вследствие наличия подвижного водорода; 2) нейтрализовать кислоту в качестве основания; 3) присоединять, как и другие амида, мономерный формальдегид [5]. Выяснение механизма действия полиамида на деструкцию ПФА могло пролить свет на природу активных центров деструкции. Поскольку в последнее время в качестве ингибиторов окисления высших углеводородов и карбоцепных полимеров [6] применяются фосфиты, представляло интерес выяснить влияние их на окислительную деструкцию ПФА. По существующим представлениям о механизме действия этих соединений, они ингибируют окисление либо разрушая разветвляющий агент — гидроперекись, либо взаимодействуя с радикалами RO_2^\cdot и RO^\cdot .

В данной работе изучалось влияние полиамида 54/10, дифениламина, 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет.бутилфенола (2246) и различных соединений фосфора (фосфиты, фосфаты и фосфины) на термическую и окислительную деструкцию ПФА с гидроксильными и ацетильными концевыми группами.

Методика эксперимента подробно описана в предыдущих сообщениях [2, 3]. Добавки всех стабилизаторов в различных соотношениях к навеске ПФА (вес. %) вводили в порошкообразный полимер из раствора в нагретом этиловом спирте смешением при растирании в агатовой ступке. Спирт удаляли свободным испарением, а окончательная сушка от него достигалась откачкой в вакууме.

Результаты эксперимента и обсуждение

Влияние полиамида. На рис. 1, 2 а и б представлены результаты опытов по влиянию полиамида на скорость разложения ПФА в вакууме, аргоне и кислороде. Легко видеть, что полиамид уменьшает скорость разложения ПФА в любой атмосфере, не увеличивая периода индукции окислительного разложения ацетилированного полимера. Из рис. 2, а видно, что действие полиамида при термическом разложении ПФА (в аргоне) сказывается сильнее, чем при окислительном. Это может быть связано с тем, что кислород уменьшает активность полиамида. Исходя из представления о связывании полиамидом выделяющегося мономера, следовало ожидать, что кривые разложения чистого ПФА и образцов с добавкой полиамида будут параллельны друг другу, так как первые же порции газообразного CH_2O прореагируют со всеми активными местами у полиамида. Однако на опыте этого не наблюдается. Поскольку доля амидных групп, введенных в полимер, в наших опытах не превышала 2 мол. % по отношению к образцу, количество мономера, поглощаемое полиамидом, не могло превысить 2 % от веса полимера. В действительности же поглощается до 30 %.

Заметим, что присоединение к амидной группе более одной молекулы формальдегида невозможно, так как этот процесс представлял бы собой обратную реакцию полимеризации. Таким образом, действие полиамида на

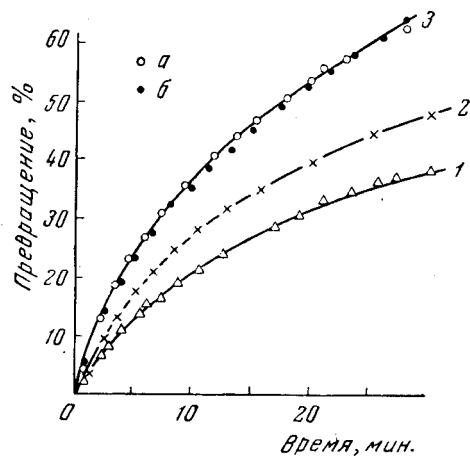


Рис. 1. Влияние полиамида и стабилизатора 2246 на разложение ПФА с гидроксильными концевыми группами в вакууме:
 $M_w = 2 \cdot 10^6$; $g_0 = 0,03$ г; 180° . 1 — ПФА + 5% полиамида; 2 — ПФА + 5% полиамида + 0,5% 2246; 3 — ПФА (a); ПФА + 0,5% 2246 (б)

шать 2 % от веса полимера. В действительности же поглощается до 30 %. Заметим, что присоединение к амидной группе более одной молекулы формальдегида невозможно, так как этот процесс представлял бы собой обратную реакцию полимеризации. Таким образом, действие полиамида на

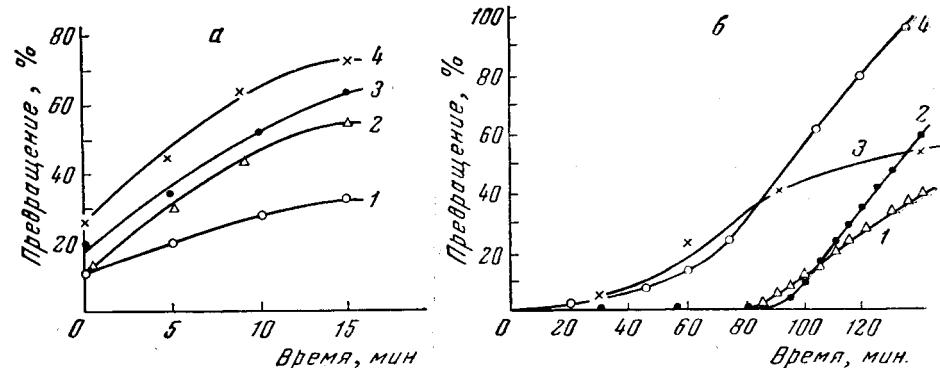


Рис. 2. Влияние полиамида на разложение ПФА: а — с гидроксильными концевыми группами в аргоне и кислороде:

$M_w = 2 \cdot 10^5$; $g_0 = 0,4$ г; 202° . 1 — ПФА + 5% полиамида; 2 — ПФА + 5% полиамида; 3 — ПФА; 4 — ПФА; 1 и 3 — в аргоне; 2 и 4 — в кислороде;

б — с ацетильными концевыми группами в атмосфере кислорода:

$M_w = 1,64 \cdot 10^5$. 1 — ПФА + 5% полиамида; 2 — ПФА; 3 — ПФА + 5% полиамида; 4 — исходный ПФА; 1 и 2 — 180° , $g_0 = 0,2$ г; 3 и 4 — 200° , $g_0 = 0,4$ г

разложение ПФА не может быть объяснено простым присоединением газообразного формальдегида, если не предполагать, что в этих условиях происходит полимеризация CH_2O по С—С-связи с образованием сахаров.

С целью проверки предположения о нейтрализации полиамидом муравьиной кислоты, образующейся при окислительной деструкции ПФА [7], было изучено разложение ацетилированного полимера в атмосфере аргона, содержащей 2% паров муравьиной кислоты при 200°. Результаты опытов приведены в таблице.

Влияние полиамида на разложение ПФА в присутствии HCOOH

Условия опыта	Время разложения, часы	Степень превращения, %	$M_w \cdot 10^{-5}$
Ar + HCOOH + ПФА	3	16,9	—
Ar + HCOOH + ПФА + + ПА*	3	25	—
Ar + HCOOH + ПФА	5	34	0,38
Ar + HCOOH + ПФА + + ПА	5	38	0,42

* В присутствии полиамида образец сильно увлажняется.

Легко видеть, что полиамид не приводит к уменьшению скорости окислительной деструкции, которое должно было бы наблюдаться в том случае, если бы он действительно взаимодействовал с муравьиной кислотой.

Набухание полиамида в муравьиной кислоте при комнатной температуре не привело к понижению кислотности раствора. Оба эти факта служат доказательством отсутствия взаимодействия полиамида с HCOOH.

Обсудим, наконец, вопрос о том, может ли полиамид, отдавая свой активный водород, стабилизировать активный центр разложения. В том случае, когда активный центр представляет собой радикал или ион с неспаренным

H H
ным электроном у кислорода $\sim C-O^\cdot (\sim C-O^+)$, присоединение
 H H
водорода приводит к образованию гидроксильной концевой группы, которая, как известно, нестабильна и не может привести к замедлению процесса.

H
Если активный центр — радикал типа $\sim O-C^\cdot$, присоединение во-
 H
дорода приводит к стабилизации в случае термического разложения и не-
которому замедлению окислительной деструкции неацетилированного

полимера. Таким образом, представление об активном центре как о ради-
кале типа $\sim O-C^\cdot$ хорошо объясняет закономерности, наблюдаемые при

H
разложении неацетилированного полимера в присутствии полиамида. По-
нятно, что окислительное разложение должно замедляться хуже, чем термическое, так как при термическом распаде замедляется единственная
реакция зарождения активного центра по «закону концевых групп». В окислительном же процессе с ней конкурирует процесс зарождения по
«закону случая», не ингибируемый таким путем.

Рассмотрим эти же данные с точки зрения ионного механизма, считая что стабилизация происходит вне зависимости от знака иона. Различия между окислительным и термическим разложением в этом случае можно объяснить следующим образом: термическую деструкцию ведет только ион, а в окислительной велика доля радикального процесса, который ионным стабилизатором не ингибируется.

В случае искусственного ионного инициирования разложения ацетилированного полимера посредством введения добавок ацетата калия

* Присоединение водорода к положительному иону маловероятно.

(0,23 вес. %) [8, 9], полиамид действует на скорость разложения, хотя и слабее, чем в случае ПФА с гидроксильными концевыми группами (рис. 3). Этой разницы не должно было бы наблюдаваться, если бы роль полиамида сводилась только к поглощению мономера, а также в том случае, когда

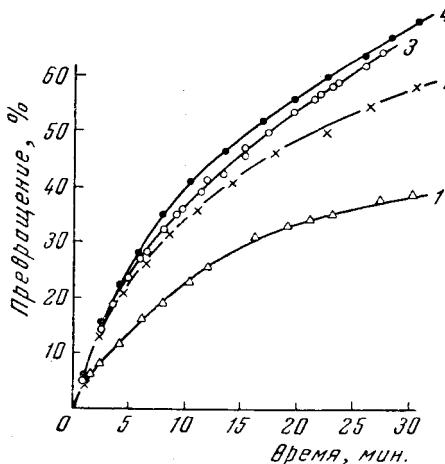


Рис. 3

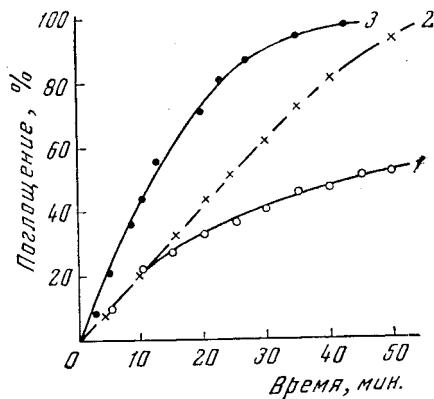


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые термического разложения ПФА в вакууме:

1 — неактилизированный ПФА с полиамидом, 180°; 2 — актилизированный полимер с CH_3COOK с полиамидом, 195°; 3 — неактилизированный ПФА без полиамида, 180°; 4 — актилизированный ПФА без полиамида, 195°

Рис. 4. Кинетические кривые разложения ПФА с гидроксильными концевыми группами в кислороде в присутствии различных стабилизаторов:

$M_w = 2 \cdot 10^5$; $g_0 = 0,1$ г; 183°. 1 — ПФА + 2% 2246; 2 — ПФА + 2% ДФА; 3 — ПФА

активный центр — чистый ион. Однако, если предположить, что это ионная пара, то активность таковой, возникшей от CH_3COOK , может быть мала по сравнению с активностью ионных пар, имеющихся у неактилизированного полимера. Этим и может быть объяснено различное влияние полиамида на скорость разложения актилизированного и неактилизированного полимера. Необходимо отметить, что при разложении ПФА в кислороде в присутствии полиамида происходит спивка ПФА, на что указывает нерастворимость полимера в обычных для него условиях (диметилформамид при 150°). Все это заставляет предположить, что в присутствии кислорода в расплаве полимера происходит сложный комплекс реакций.

Действие ароматических аминов и 2246. Из представленных на рис. 4—6 экспериментальных данных видно, что ароматические амины и стабилизатор 2246, как и полиамид, уменьшают скорость газовыделения при термоокислительном разложении. Однако существенная разница между двумя типами ПФА заключается в том, что у актилизированного полимера (рис. 5 и 7, кривая 7) добавки увеличивают период индукции, а у ПФА с гидроксильными концами — только понижают скорость (рис. 4). У неактилизированного полимера период индукции не появляется даже в случае совместного действия полиамида и фенола 2246 (рис. 6). Этот факт наиболее просто объяснить с точки зрения представления о двойкой природе активных центров [10], если не предполагать, что сами добавки непосредственно реагируют с кислородом. Действительно, актилизированный полимер при температурах опыта (180—240°) разлагается с заметной скоростью только в присутствии кислорода. При этом возникает один вид активных центров, которые при реакции с ингибитирующими добавками погибают. Газовыделения в этом случае не происходит до момента полного израсходования ингибитора, чем и обуславливается наличие периода индукции. ПФА с гидроксильными концевыми группами при этих темп-

ратурах разлагается как термически, так и по реакции с кислородом. Если бы возникающие активные центры в обоих случаях были одинаковы, добавки вели бы себя как сильные ингибиторы и газовыделение, как и у ацетилированного полимера, наблюдалось бы лишь после полного израсходо-

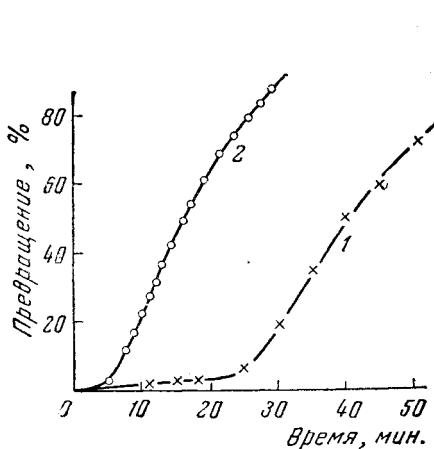


Рис. 5

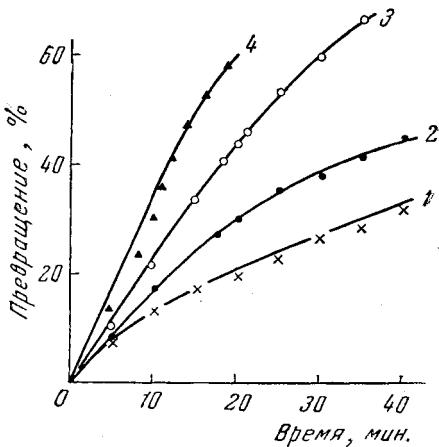


Рис. 6

Рис. 5. Кинетика термоокислительной деструкции ацетилированного ПФА:
 $\bar{M}_{w_0} = 0,4 \cdot 10^5$; $g_0 = 0,1$ г; 185°; 1 — ПФА + 2% ДФА; 2 — ПФА

Рис. 6. Окислительное разложение ПФА с гидроксильными концевыми группами в присутствии стабилизирующих добавок:
 $\bar{M}_{w_0} = 2 \cdot 10^5$; $g_0 = 0,2$ г; 180°; 1 — ПФА + 5% полиамида + 0,5% 2246; 2 — ПФА + 0,5% 2246;
3 — ПФА + 5% полиамида; 4 — ПФА

вания их. Однако экспериментально у неацетилированного полимера период индукции никогда не наблюдается, что несомненно связано с тем, что активные центры термического и окислительного разложения различны по своей природе, а добавленный ингибитор взаимодействует только с одним видом их.

Рис. 7. Действие различных типов соединений фосфора на термоокислительную деструкцию ацетилированного ПФА:

$\bar{M}_{w_0} = 1,6 \cdot 10^5$; 185°; 1 — ПФА + 1%

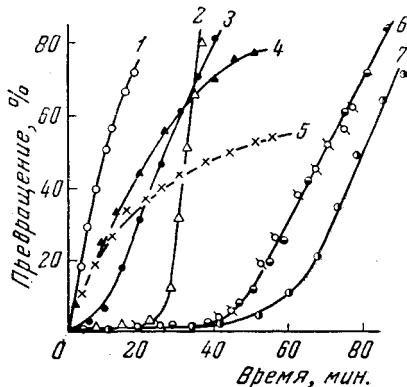
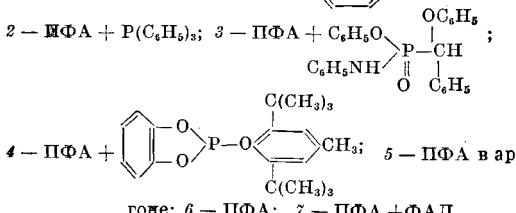
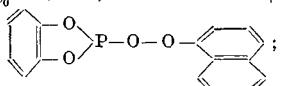


Рис. 7

Действие фосфитов на окислительную деструкцию ПФА. Исходя из принятого механизма действия этих стабилизаторов на окисление высших углеводородов и карбоцепных полимеров, можно было ожидать сильного увеличения периода индукции и торможения тер-

моокислительного разложения ацетилированного ПФА. Экспериментальные результаты, полученные при введении в ПФА различных типов соединений фосфора, представлены на рис. 7. Легко видеть, что в случае ПФА фосфиты не только не увеличивают, а наоборот, полностью снимают период индукции и резко увеличивают скорость разложения ПФА в инертной атмосфере. Такой эффект можно объяснить либо взаимодействием соединений трехвалентного фосфора с кислородом основной цепи полимера, либо кислыми свойствами самих фосфитов. Изученное с целью выяснения этих вопросов влияние соединений пятивалентного фосфора (фосфатов) и трехвалентного фосфора, не связанного с кислотными остатками (фосфинов), не позволило отдать предпочтение ни одному из этих предположений.

Поскольку в этих опытах однозначно показана неприменимость соединений фосфора для стабилизации ПФА, дальнейших исследований в этом направлении не проводилось.

Выводы

1. Установлено сильное торможение полиамидом термического и менее сильное — окислительного разложения ПФА с гидроксильными и ацетильными концевыми группами, проявляющееся в понижении максимальной скорости деструкции, и отсутствие влияния на период индукции.

2. Показано, что стабилизирующее действие полиамида лишь в малой степени может быть обусловлено связыванием выделяющегося мономера.

3. Экспериментально установлено отсутствие взаимодействия между полиамидом и муравьиной кислотой — одним из главных продуктов термоокислительного разложения.

4. Показано, что наблюдаемые закономерности действия полиамида на деструкцию ПФА хорошо объясняются с точки зрения представлений об активном центре деструкции как радикале или ионной паре.

5. Установлено, что ароматические амины и фенолы уменьшают скорость термоокислительного разложения обоих типов полимеров и увеличивают период индукции ацетилированного ПФА.

6. Различия в действии радикальных ингибиторов на термоокислительное разложение ацетилированного и неацетилированного полимера объяснены двойкой природой активных центров деструкции (разными механизмами зарождения).

7. Экспериментально показана неприменимость соединений фосфора (фосфатов, фосфитов, фосфинов) для стабилизации ПФА.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Штадингер. Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
- Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 986, 1963.
- Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1160, 1963.
- В. Р. Алишоев, В. В. Гурьяннова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 4, 1887, 1962.
- Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Гос. научн.-техн. изд-во хим. лит., М., 1963.
- С. И. Басс, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 36, 2537, 1962.
- Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 309, 1963.
- J. Rač, J. Mejzlik, K. Vesely, Chem. Průmysl., 12, 575, 1962.
- Л. А. Дудина, Диссертация, М., 1963 г.
- Л. А. Дудина, Т. Э. Жарова, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 6, 1926, 1964.

THE EFFECT OF STABILIZING ADDITIVES IN THE DEGRADATION
OF POLYFORMALDEHYDE

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

S u m m a r y

The effect of polyamide 54/10, diphenylamine, phenol «2246», their mixtures, and various phosphorus compounds (phosphites, phosphates and phosphines) on the thermal and oxidative degradation of polyformaldehyde (PFA) with hydroxyl and acetyl end groups at 180—200° C has been investigated. Polyamides have been found to strongly inhibit the thermal and less strongly the oxidative degradation of both types of PFA, which is manifested in a diminution of the maximum rate of degradation and the absence of any influence on the induction period. The stabilizing action of the polyamide cannot be only due to its binding the liberated monomer. It has been found that there is no reaction between the polyamide and HCOOH, one of the principal oxidative degradation products. Aromatic amines and phenols have been shown to lower the thermo-oxidative degradation rate of both types of PFA and to increase the induction period of acetylated PFA. A stabilizing effect has been observed for mixtures of polyamide with amines and phenols. The behavior of the polyamide in the degradation of PFA has been explained in terms of the concept of the active center as a radical or ion pair. The difference in the action of radical inhibitors on the thermo-oxidative degradation of PFA with hydroxyl and with acetyl end groups is explained from the standpoint of a dual nature of the active centers of degradation. The inapplicability of phosphorus compounds for stabilizing PFA has been shown experimentally.