

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 11

УДК 678.01 : 54 + 678.55

О ПРОДУКТАХ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

A. B. Блюменфельд, M. B. Нейман, B. M. Коварская

Еще в первых работах [1, 2] по изучению термостабильности полиформальдегида (ПФА) было отмечено значительное ускорение деполимеризации под действием кислорода. Никаких специфических продуктов окислительной деструкции, за исключением муравьиной кислоты, обнаружено при этом не было [3]. Однако обнаруженное в работе [4] автоускорение процесса деполимеризации ПФА в присутствии кислорода, а также эффективность антиоксидантов служат доводом в пользу наличия цепной окислительной реакции с вырожденными разветвлениями [5]. Так как до настоящего времени вопрос об образовании продуктов окисления ПФА исследован недостаточно, задачей настоящей работы являлось исследование продуктов окисления различными методами и выяснение роли окислительных процессов при распаде ПФА в присутствии кислорода.

Экспериментальная часть

Термоокислительную деструкцию ПФА проводили в вакуумной циркуляционной установке. Навеска ПФА (ацетилированный полимер с $M_w = 4 \cdot 10^5$) от 1,5 до 20 мг была выбрана так, чтобы реакция протекала в кинетической области. Перед опытом навеску ПФА прогревали и вакуумировали при температуре опыта, которая составляла 200°, до полного удаления влаги из образца.

Кислород, используемый для окисления, тщательно очищали от влаги пропусканием через ловушки, охлаждаемые жидким кислородом. Кислород, обогащенный O^{18} , получали электролизом тяжелокислородной воды. Состав очищенного кислорода анализировали на масс-спектрометре. Тяжелый кислород содержал $\sim 30\%$ атомов O^{18} . Водорода и воды практически в нем не было.

Результаты эксперимента

Продукты деструкции ПФА разделяли и идентифицировали хроматографическим методом. На рис. 1 представлена одна из хроматограмм. Формальдегид был предварительно отделен приемом, описанным в работе [6]. На хроматограмме четко видны несколько пиков, которые были идентифицированы как вода, метилформиат, триоксан и метиловый спирт. Газовый пик состоит главным образом из двуокиси углерода.

Для определения продуктов деструкции, которые или не выходят из разделительной колонки, или не определяются детектором ввиду их малого количества, мы использовали масс-спектрометрический метод.

На рис. 2 представлен масс-спектр продуктов окисления ПФА, из которого очевидно присутствие в продуктах тяжелых веществ с молекулярным весом выше 100. При уменьшении энергии ионизирующих электронов интенсивность ряда пиков (\bar{m} / e 30, 46, 60, 74, 90 и 136) возросла по отношению к интенсивности пиков других ионов. Это дало основание счи-

гать указанные пики молекулярными. Поэтому пики с массовыми числами 18, 30, 46, 60 и 90 были приписаны соответственно воде, формальдегиду, муравьиной кислоте, метилформиату и триоксану. Наличие этих веществ среди продуктов термоокисления ПФА или подтверждено хроматографией (триоксан, вода, метилформиат), или известно (формальдегид, муравьиная кислота).

Наличие в спектре интенсивных пиков с массовыми числами 105, 103, 91, 89, 75, 73, 61, 47, 45 и 31 говорит о присутствии веществ, содержащих несколько кислородных атомов. При сравнении масс-спектра продуктов деструкции ПФА с масс-спектрами диметиловых эфиров типа $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{O})_n - \text{CH}_3$, где n изменяется от 2 до 4, было выявлено, что наиболее интенсивные пики во всех спектрах совпадают. Очевидно, что при деструкции ПФА образуются молекулы, которые состоят из чередующихся формальдегидных звеньев. Эти молекулы — осколки полимера — могут быть циклическими, как триоксан, или линейными.

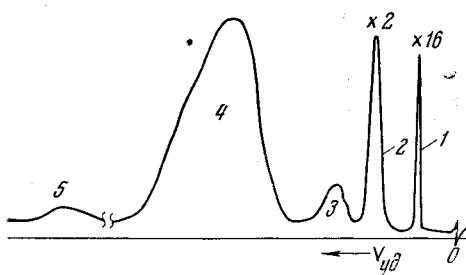


Рис. 1. Хроматограмма продуктов окислительной деструкции ПФА:
1 — газовый пик, 2 — метилформиат, 3 — метанол, 4 — вода, 5 — триоксан

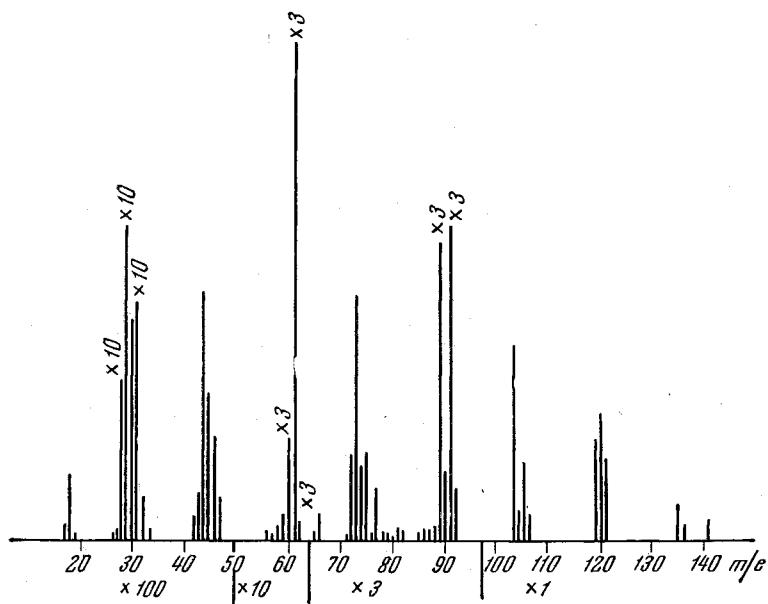


Рис. 2. Масс-спектр продуктов окислительной деструкции ПФА
Под шкалой массовых чисел указаны масштабы, на которые нужно умножить величину пика. Кроме того, у отдельных пиков указаны добавочные множители

Масс-спектрометрический анализ показал присутствие в продуктах деструкции диоксолана. На это указывает наличие молекулярного иона с массой 74 и интенсивного пика с массой 73. Пик $m/e 73$ практически отсутствует в спектре триоксана и линейных олигомеров ПФА, но наиболее интенсивен в масс-спектре диоксолана.

Количественная оценка выхода воды, проделанная при помощи предварительного градуированного масс-спектрометра, согласуется с данными хроматографического анализа ($\sim 0,5$ вес. % от разложившегося ПФА).

Количественные оценки выхода муравьиной кислоты, произведенные титрованием продуктов щелочью и при помощи градуированного по муравьиной кислоте масс-спектрометра, значительно отличались. Если считать, что вся кислотность продуктов определяется только муравьиной кислотой, то, по данным титрования, выход ее составляет 4—5 вес.% от разложившегося ПФА; при масс-спектрометрическом определении получается на порядок меньше.

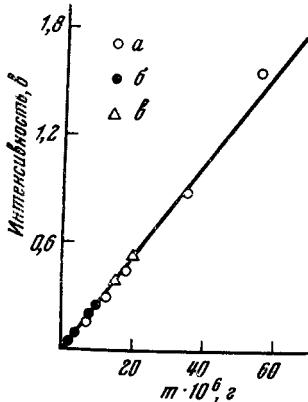


Рис. 3

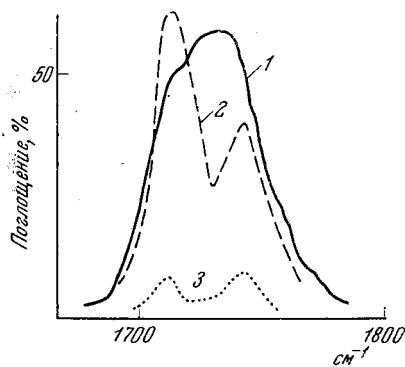


Рис. 4

Рис. 3. Определение выхода муравьиной кислоты с помощью градуированного масс-спектрометра:

a — градуировка масс-спектрометра по муравьиной кислоте, *b* — деструкция 1,5 мг ПФА, *c* — деструкция 20 мг ПФА

Рис. 4. ИК-спектр продуктов деструкции ПФА в области $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (1), 5 % выхода HCOOH (2), 1 % выхода HCOOH (3)

На рис. 3 представлен градуировочный график масс-спектрометра по 99 %-ной муравьиной кислоте. На этот график нанесены значения интенсивности пика с массовым числом 46 (молекулярный ион муравьиной кислоты) для ряда опытов. Из рисунка следует, что в опытах с навеской 1,5 мг (полное разложение) средний выход муравьиной кислоты составлял $7 \cdot 10^{-6}\text{ г}$, т. е. $\sim 0,5$ вес. %. Выход кислоты в опытах с навеской 20 мг (полное разложение) был еще меньше. Следует отметить, что продукты деструкции полностью перепускались в баллон напуска, т. е. фракционирования при напуске не было.

Для решения вопроса об истинном значении выхода муравьиной кислоты был снят ИК-спектр менее летучих продуктов. Фракционирование продуктов проводили в ходе эксперимента: продукты вымораживали последовательно в двух ловушках: при -60° и при температуре жидкого кислорода. При этом удается почти полностью отделить формальдегид от менее летучих продуктов деструкции. Титрование показало, что вся кислотность находится во фракции, сконденсированной при -60° .

На рис. 4 представлена область валентных колебаний карбонильных групп ИК-спектра продуктов деструкции ПФА, полученных при полном разложении навески в 20 мг. Продукты деструкции были растворены в CCl_4 . На этом же рисунке нанесены спектры раствора муравьиной кислоты в CCl_4 в той же области, в концентрации, соответствующей выходу кислоты в количестве 5 и 1 вес. % от полностью разложившейся навески ПФА в 20 мг. Полосы поглощения 1715 и 1744 см^{-1} в спектре муравьиной кислоты соответствуют частотам поглощения карбонильных групп в димеризованной и мономерной кислоте. Ясно, что спектр продуктов не отвечает образованию 5 вес. % муравьиной кислоты, а, по-видимому, является результатом наложения спектров ряда карбонилсодержащих веществ. Однако на кривой поглощения видны изгибы при 1715 и 1744 см^{-1} , что указы-

вает на присутствие в продуктах небольших количеств муравьиной кислоты.

Можно было предположить, что небольшое количество муравьиной кислоты образуется в результате реакции свободного формальдегида с кислородом в горячей зоне циркуляционной установки. Для проверки этого предположения мы поставили серию опытов с различной скоростью циркуляции кислорода. При этом время пребывания формальдегида в горячей зоне изменялось от 1 до 10 сек. Если бы в горячей зоне шла реакция окисления формальдегида, то в этой серии опытов выход муравьиной кислоты должен был бы значительно меняться. Выход муравьиной кислоты определяли масс-спектрометрически по молекулярному иону. Однако при изменении скорости циркуляции выход муравьиной кислоты (величина пика с m/e 46) не изменялся. Это значит, что муравьиная кислота получается при окислении ПФА, в согласии с выводом, сделанным в работе [8]. Образование в продуктах деструкции кислородсодержащих продуктов можно объяснить реакцией термического распада с использованием кислорода, содержащегося в полимере. С другой стороны, некоторые из этих продуктов могли бы получаться в результате окисления ПФА свободным кислородом.

Для того чтобы выяснить, какая альтернатива отвечает действительности, мы провели опыты по окислению ПФА кислородом, содержащим 30% O^{18} .

Продукты деструкции были исследованы масс-спектрометрически. Масс-спектр отличался от масс-спектра продуктов, получившихся при окислении обычным кислородом, лишь появлением новых пиков, отвечающих массам 20 и 48, и увеличением сопутствующих пиков с массами 19 и 47. Очевидно, что массы 20 и 19 образованы молекулой H_2O^{18} , а масса 48 отвечает молекулярному иону муравьиной кислоты $HCOO^{18}H$. По соотношению интенсивностей пиков с массами 20 и 18, а также пиков с массами 48 и 46 можно судить о содержании O^{18} в воде и муравьиной кислоте. Расчет показал, что в муравьиной кислоте содержится 15 мол.% $HCOO^{18}H$, а в воде 7 мол.% H_2O^{18} . В летучих продуктах окислительной деструкции ПФА было обнаружено йодометрически $\sim 1,7$ мол.% перекисей, возможно H_2O_2 , в расчете на звено полимера. Образованием перекисей можно объяснить самоускорение деструкции ПФА в присутствии кислорода.

Содержание кислорода в макромолекуле, подвергнутой окислению, мы определили специальными опытами. В этих опытах навеску ПФА подвергали окислительной деструкции при 160° и давлении кислорода 200 мм рт. ст. После опыта полимер тщательно вакуумировали для удаления кислорода, воды и других летучих веществ. После этого в установку напускали гелий и проводили термическую деструкцию ПФА при циркуляции H_2 . Результат анализа летучих продуктов, образовавшихся при этом, представлен на рис. 5. Как видно из рисунка, при термическом распаде окисленного ПФА получается вода. Специальные опыты показали, что из исходного продукта адсорбированная вода была полностью удалена.

Обсуждение результатов

Наличие перекисей в летучих продуктах окислительной деструкции ПФА, самоускорение этого процесса, а также торможение термоокислительной деструкции ПФА антиоксидантами свидетельствуют о том, что

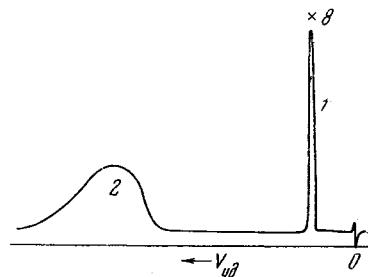
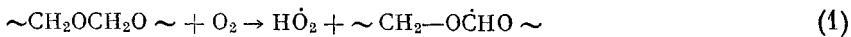


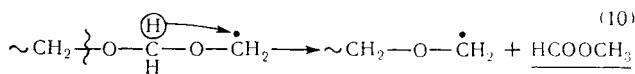
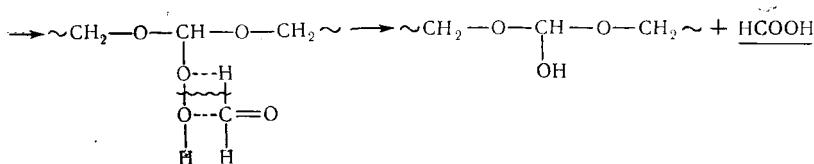
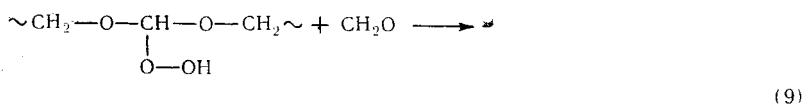
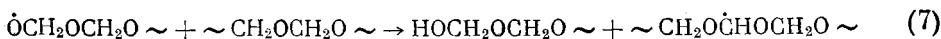
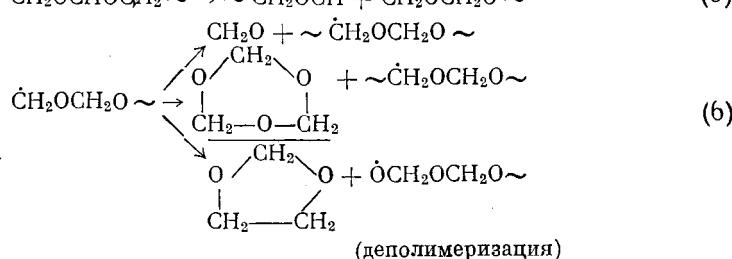
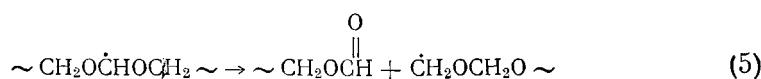
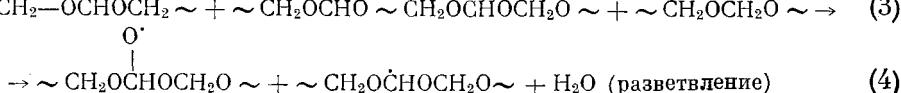
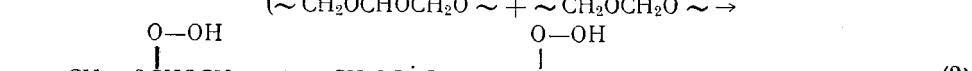
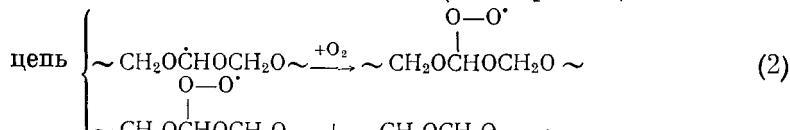
Рис. 5. Хроматограмма продуктов, образующихся при нагревании окисленного ПФА в инертной атмосфере:
1 — газовый пик, 2 — вода

этот процесс протекает как цепная реакция с вырожденными разветвлениями. Гидроперекись образуется, вероятно, по общепринятому механизму [9].

Можно предположить, что цепная реакция термоокислительного распада ПФА происходит по следующей схеме:



(инициирование)



По реакции (4) образуется конечный продукт — вода, которая в случае окисления 30%-ным тяжелым кислородом должна содержать 30% атомов O^{18} . Наши опыты показали, что в воде содержится только 7% O^{18} . Следовательно, вода может образовываться и без участия гидроперекисей. Такое

образование воды возможно по реакции (8). Реакция образования воды за счет конечного гидроксила весьма вероятна в свете работы [10], в которой показано, что распад ПФА с участием конечного гидроксила совершается очень легко.

По реакции (5) образуется макрорадикал неспаренным электроном у атома углерода. Такой радикал может распадаться по реакции (6) с образованием формальдегида, триоксана, диоксолана и, вероятно, других циклических продуктов. Наличие в продуктах реакции формальдегида общеизвестно, наличие триоксана показано нами хроматографически и масс-спектрометрическим методами. Наличие диоксолана и других сравнительно высокомолекулярных соединений становится весьма вероятным из наших масс-спектрометрических исследований.

Найденный нами метилформиат получается в результате реакции (10) изомеризации макрорадикала [6]. Метиловый спирт может получиться также в результате изомеризации радикалов, как было предположено в работе [6]. Метилформиат и метиловый спирт и триоксан при окислении тяжелым кислородом не содержит O^{18} , что доказывает их получение только в результате изомеризации радикалов. Муравьиная кислота получается по реакции (9); как это предполагается в работе [8]. Согласно реакции (9) гидроксил муравьиной кислоты при окислении 30%-ным тяжелым кислородом, должен содержать 30% атомов O^{18} . Наши анализы определили содержание метки $\sim 15\%$. Следовательно, $\sim 50\%$ муравьиной кислоты образуется с участием полимерного атома кислорода, возможно, по реакции изомеризации (11). В работах [3, 11], где проводилось титрование щелочью растворов продуктов деструкции, было найдено 5—9 вес. % кислоты от разложившегося ПФА. Близкий результат был получен в наших опытах при титровании продуктов щелочью. Однако масс-спектрометрические определения показали, что в продуктах окисления содержится на порядок меньше кислоты — всего $\sim 0,4$ вес. % от разложившегося ПФА. Эта величина была подтверждена также с помощью ИК-спектроскопии.

Значительная кислотность продуктов, обнаруженная титрованием, по-видимому, объясняется реакцией перекиси водорода с двумя молекулами формальдегида с образованием двух молекул муравьиной кислоты [12].

В наших опытах выход перекиси составлял 1,7 мол. % на звено полимера. Таким образом, смесь продуктов окислительной деструкции ПФА, в которой содержится формальдегид и перекись водорода, при титровании, вероятно, дает тот же результат, что и 3,4 мол. % муравьиной кислоты на звено полимера. Простой пересчет показывает, что это соответствует выходу кислоты в количестве ~ 5 вес. % от разложившегося ПФА.

Выводы

1. Показано, что при термоокислительной деструкции полиформальдегида наряду с формальдегидом образуется вода, муравьиная кислота, перекисные соединения, метилформиат, триоксан и другие фрагменты макромолекулы.

2. Установлено, что перекисные соединения, а также частично муравьиная кислота и вода являются продуктами взаимодействия макромолекулы со свободным кислородом. Остальные продукты деструкции образуются в результате термической деполимеризации полимера, инициированной кислородом.

3. Предположено, что окислительная деструкция полиформальдегида является радикально-цепным процессом с вырожденными разветвлениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, H. Cherdron, Makromolek. Chem., **40**, 101, 1960.
2. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **4**, 869, 1962.
3. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **150**, 309, 1963.
4. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, В. В. Гурьянова, Высокомолек. соед., **5**, 644, 1963.
5. Б. М. Kovarskaya, Диссертация, 1965.
6. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, Докл. АН СССР, **154**, 631, 1964.
7. Catalog of Mass Spectral Data. Am. Petrol. Inst. Research Project, № 44, Washington.
8. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Е. С. Ениколопян, Сб. Химические свойства и модификации полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 228.
9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
10. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **5**, 861, 1963.
11. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Е. И. Тряпицяна, Н. С. Ениколопян, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
12. A. Riechle, R. Meister, Ber., **68**, 1465, 1935.

ABOUT THE PRODUCTS OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE

A. B. Blumenfeld, M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya

Summary

At thermooxidative degradation of polyformaldehyde parallel with formaldehyde water, formic acid, volatile hydroperoxide, methylformiate, trioxane and other fragments are formed. Using heavy oxygen it has been found that water and formic acid are partially the products of oxidation of macromolecule. The data obtained enable to suppose that oxidative polyformaldehyde degradation in chain radical process with degenerate branchings.