

О СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Глубокоуважаемый редактор!

Известно [1], что основным продуктом термической деструкции полиформальдегида (ПФА) в вакууме является мономер (98%). Выход других продуктов составляет немногим более 1%. Однако, несмотря на малое количество, эти продукты являются источником полезной информации о процессах, сопровождающих основное направление деструкции ПФА — деполимеризацию.

В продуктах термической деструкции в вакууме различных образцов ПФА, отличающихся молекулярным весом, природой концевых групп и степенью дополнительной очистки (ряд отечественных заводских партий, не содержащих стабилизирующих добавок; Дельрин 500; политриоксан, полученный радиационной полимеризацией [2]) мы обнаружили, кроме ранее определенного метана, другие углеводороды. Проведенный хроматографический анализ показал присутствие этилена, пропилена, этана, пропана в соотношении 100 : 40 : 6 : 4 (температура деструкции 320°), а также следов бутилена и, по-видимому, бутана. Общий выход углеводородов C₂ и выше составляет ~0,1% от количества летучих. Выход и соотношения отдельных углеводородов мало менялись при переходе от одного образца ПФА к другому, что исключает механические примеси в полимере, как возможный источник образования углеводородов.

Учитывая строение цепи ПФА — ~OCH₂OCH₂OCH₂~, наличие даже в малом количестве продуктов, содержащих подряд несколько атомов углерода, кажется неожиданным. Поэтому мы исследовали летучие продукты термической деструкции индивидуальных соединений, моделирующих идеальную цепь ПФА, — триоксана (игольчатые кристаллы) и диметилового эфира пентаоксиметиленгликоля (т. кип. 73—74° С/1 мм), в которых обнаружили кроме метана этилен и этан, но в значительно меньших количествах (<0,01% к летучим). Это приблизительно на порядок меньше выхода этилена и этана при деструкции в тех же условиях ПФА, полученного радиационной полимеризацией (т. е. без внесения извне каких-либо веществ) кристаллов триоксана.

Образование углеводородов при деструкции модельных соединений можно объяснить, используя представление о радикальном механизме распада простой эфирной связи в этих соединениях. Реакции изомеризации образующихся алкильных радикалов ~OCH₂OCH₂ [3] и их квадратичная рекомбинация в принципе объясняет образование углеводородов C₁ и C₂. Однако из сравнения выходов углеводородов при деструкции ПФА и его модельных соединений видно, что радикальными реакциями можно объяснить лишь появление незначительной части углеводородов — продуктов деструкции ПФА. Очевидно, основная масса углеводорода образуется другим путем.

Мы считаем, что вышеприведенные факты дают основание считать, что молекулярная структура ПФА ~OCH₂OCH₂OCH₂OCH₂~ — статистически нарушена группами C—C, а возможно и C—C—C (одна группа более чем на 1000 мономерных звеньев), которые являются основным источником углеводородов при деструкции ПФА в вакууме. Появление этих групп в цепи ПФА можно объяснить наличием радикальной составляющей в ионном процессе полимеризации формальдегида [4]. Группы C—C придают некоторым молекулам ПФА структуру сополимера, что, по нашему мнению, объясняет известный факт высокой термостабильности небольшой части ПФА-диола. Ранее этот факт объясняли образованием стабильных формильных концевых групп при нагревании ПФА-диола [5]. Однако, накопив стабильную часть, нагревая ПФА-диол при 175° в вакууме, мы не

обнаружили карбонильной полосы в ИК-спектре образца, в то время как карбонильная полоса ацетатных концов ПФА-диацетата, имеющего близкую характеристическую вязкость, отчетливо выражена. Следует также добавить, что при деструкции стабильной части ПФА-диола углеводородов образуется больше, чем при деструкции в тех же условиях исходного ПФА.

Авторы благодарны Я. Г. Урману за предоставление политриоксана.

*А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман,
Б. М. Коварская, М. В. Котрелев*

Поступило в редакцию
19 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Дудина, Диссертация, 1963.
2. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Д. Ермолаев, Высокомолек. соед., 8, 251, 1966.
3. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Докл. АН СССР, 154, 631, 1964.
4. L. G. Bayles, S. Toly, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1705, 1967.
5. S. Igarashi, I. Mita, H. Kambe, Bull. Chem. Soc., Japan, 37, 1160, 1964.