Том (А) XI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1969 № 4

УДК 678.01:54:678.55

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВ

В. А. Сухов, Л. А. Никитина, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников, Н. С. Ениколопян

Термоокислительной деструкции полиоксиметиленов, как основному направлению деструкции, приводящему к разложению таких полимеров, в литературе уделено значительное место.

Еще в первых работах [1] было установлено ускоряющее действие кислорода на разложение полиформальдегида и влияние продуктов окисления (муравьиная кислота) на скорость разложения. В детальных кинетических исследованиях [2] был установлен автокаталитический характер окислительного разложения блокированного полиформальдегида и «закон случая» при разрыве цепи макромолекулы. В этой серии исследований проведен подробный кинетический разбор возможных путей процессов окисления и разложения осколков макромолекулы, образующихся при деструкции. Сделан вывод о том, что процесс термоокислительной деструкции по сути является инициированной кислородом деполимеризацией при практическом отсутствии собственно окислительного направления реакции. Ускорение процесса разложения приписывается действию муравьиной кислоты. В противоположность этому, другая группа исследователей [3] на основании исследования ингибированного процесса окислительного разложения полиформальдегида проводит аналогию с окислением углеводородных систем и делает вывод о протекании радикально-цепного процесса с вырожденными разветвлениями за счет образующихся при окислении гидроперекисей.

Как видно, до настоящего времени в представлениях о механизме термоокислительной деструкции полиоксиметиленов нет единого мнения. С нашей точки зрения, основными вопросами, которые являются дискуссионными, нужно считать: выяснение природы начального акта разрыва цепи макромолекулы, выявление роли кислорода и отдельных главных продуктов окисления и установление природы автоускорения процесса.

Выяснение таких вопросов важно не только для понимания процесса окислительной деструкции, но в еще большей степени для разработки рациональных способов подавления этого процесса.

Попытке ответить на указанные вопросы посвящена настоящая работа.

В работе было исследовано окисление ацетилированного полиформальдегида (ПФА) и сополимера триоксана с диоксоланом (СТД).

В некоторых опытах исследовали полиформальдегид с гидроксильными концевыми группами (ПОМ-ОН). В зависимости от задачи, опыты проводили при разных температурах: 160—190° в обычных условиях окисления, 100° — при введении в полимер инициатора окисления. Заметим, что в зависимости от характера выбранного инициатора, в отсутствие кислорода в одних случаях происходит разрыв цепи макромолекулы полиоксиметилена (ПОМ), в других — не происходит. Так, добавка перекиси бензоила уже при 80—90° вызывает разрыв цепи [4]. При температурах выше 160° аналогичным образом действуют добавки перекиси лауриновой кислоты. В отличие от них добавки динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в интервале температур до 200° в отсутствие кислорода не вызывают деструкцию цепи макромолекулы. Именно этот инициатор (ДАК) и был нами использован при исследовании инициированного окисления полиоксиметиленов.

В большинстве опытов в ходе окисления регистрировали скорость разложения (по падению веса образца или по выделению формальдегида), изменение молекулярного веса (характеристическую вязкость в растворе в диметилформамиде), накопление продуктов окисления (перекисные соединения и муравьиную кислоту) и изменение термической стойкости — предельной глубины разложения ПОМ при 220° в отсутствие кислорода. При этих условиях термическому разложению подвергаются только макромолекулы ПОМ, имеющие неблокированные гидроксильные концевые группы.

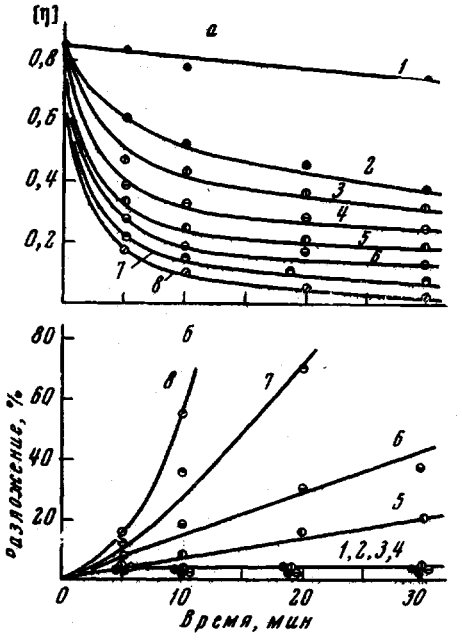

Рис. 1

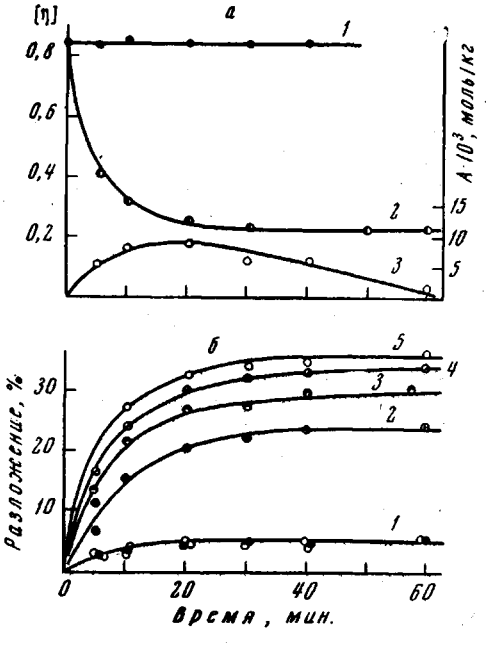

Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости (*а*) и термической стойкости (*б*) ПФА в ходе окисления при различных давлениях кислорода. Давление кислорода, *мм* рт. ст.:

1 — 0, *2* — 5, *3* — 15, *4* — 25, *5* — 100, *6* — 200, *7* — 500, *8* — 700

Рис. 2. Окисление ПФА при 100°, инициированное ДАК [ДАК] = 0,1 *моль/кг*, давление кислорода 500 *мм* рт. ст.:

а: *1* — [η] вакуум, *2* — [η] кислород, *3* — кинетика накопления гидроперекисей; *б* — термическая стойкость в токе гелия при 200° после окисления при 100° в присутствии ДАК: *1* — разложение в вакууме без и в присутствии ДАК, *2—5* — соответствуют временам отбора проб 10, 20, 30, 50 мин. в условиях опыта *а*

В большинстве случаев полное разложение неблокированных макромолекул при 220° заканчивается через 40—60 мин.

Было исследовано также ингибированное окисление с применением ингибиторов разных классов.

Разрыв цепи макромолекулы ПОМ при окислении. Было исследовано влияние давления кислорода на скорость изменения молекулярного веса и скорость разложения ПФА.

Экспериментальные данные для 190° приведены на рис. 1. Отчетливо видно, что молекулярный вес ПОМ начинает быстро понижаться уже при очень малых давлениях кислорода (0—5 *мм* рт. ст.). Однако, несмотря на деструкцию цепи макромолекулы, в сравнительно широком интервале давлений кислорода (0—25 *мм* рт. ст.) практически не наблюдается разложение ПОМ с выделением формальдегида (рис. 1, *б*, кривые *1—4*). Это означает что при недостатке кислорода разрыв макромолекулы приводит к образованию осколков, концевые группы которых обеспечивают их высокую

термическую стойкость. Во всяком случае, среди осколков макромолекулы нет таких, которые бы имели гидроксильные группы на конце цепи.

Можно было бы допустить, что разрыв макромолекулы при окислении сопровождается образованием формиатных групп на концах обоих осколков. Образование таких групп при окислительной деструкции цепи ПОМ показано в работах [5, 6]. Однако дальнейшее повышение давления кислорода (выше 25 *мм*) приводит к разложению полимера (рис. 1, *б*). Скорость разложения (деполимеризации) тем выше, чем выше давление кислорода в системе. Это означает, что разрыв макромолекулы приводит к образованию хотя бы одного осколка, способного к окислению и образованию концевой группы, обеспечивающей дальнейшую деполимеризацию осколка.

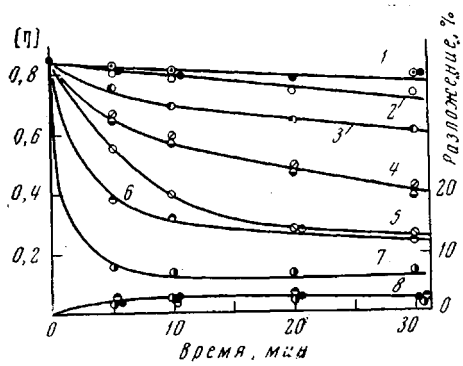

Рис. 3. Торможение разрыва цепи макромолекулы ПФА различными ингибиторами при 190° и давлении кислорода 25 *мм* рт. ст.

1—7 — характеристическая вязкость: *1* — вакуум без и с добавками 0,1 *моль/кг* ДАК, *2* — 0,1 *моль/кг* α-нафтола, *3* — 0,001 *моль/кг* 2-меркаптобензимидазола, *4* — 0,01 и 0,001 *моль/кг* ДЛТДП; *5* — 0,001 *моль/кг* α-нафтола; *6* — 25 *мм* рт. ст. кислорода; *7* — 25 *мм* рт. ст. кислорода и 0,1 *моль/кг* ДАК; *8* — разложение: вакуум; 0,2 *моль/кг* ДАК, 25 *мм* рт. ст. кислорода

Таким мы считаем осколок с концевой группой $\sim O\dot{C}H_2$, которая при недостатке кислорода может стабилизироваться, превращаясь в $\sim OCH_3$, а при избытке кислорода, окисляясь, превращаться в $\sim OCH_2OH$. Образование последней группы приводит к деполимеризации всего осколка. По мере накопления осколков с термически нестойкими концевыми группами термическая стойкость полимера в ходе окисления уменьшается. Для примера на рис. 2 приведены данные по инициированному ДАК окислению ПФА при 100° и 500 *мм* рт. ст. кислорода. На рис. 2, *б* видно, как увеличивается глубина разложения ПОМ по мере падения молекулярного веса (рис. 2, *а*, кривая *2*) в ходе окисления.

Разрыв цепи ПОМ при окислении можно затормозить ингибиторами окисления. В работе для этих целей были использованы ингибиторы радикальных процессов α-нафтол и 2-меркаптобензимидазол, с одной стороны, и органический сульфид — дилаурилтиодипропионат (ДЛТДП), известный как эффективный «разрушитель» перекисных соединений,— с другой. На рис. 3 приведены данные для 190° и 25 *мм* рт. ст. кислорода, иллюстрирующие уменьшение скорости падения молекулярного веса в зависимости от концентрации указанных ингибиторов. Характерно, что с ростом концентрации α-нафтола (кривые *2* и *5*) или меркаптана падение молекулярного веса в ходе процесса приближается к бескислородным условиям (подавляется практически полностью).

В отличие от этих ингибиторов для ДЛТДП существует концентрационный предел, выше которого дальнейшего торможения деструкции цепи макромолекулы ПОМ не наблюдается. Аналогичная картина наблюдалась при торможении инициированного окисления ПОМ.

Из опытов по инициированному ДАК окислению (рис. 2 и 3) следует, что радикалы, образующиеся при термическом разложении инициатора, вплоть до 200° в отсутствие кислорода не вызывает разрыва цепи макромолекулы. Однако они вызывают окисление уже при 100°, когда без инициатора окисление не идет вообще. Отсюда роль радикалов инициатора, как мы считаем, сводится к отрыву атома водорода из метиленовой группы ПОМ. Такая реакция приводит к образованию радикала.

В неинициированном окислении образование такого радикала пойдет по реакции ПОМ с кислородом:

$$\sim OCH_2OCH_2OCH_2O \sim + O_2 \xrightarrow{w_0} \sim OCH_2O\dot{C}HOCH_2O \sim + HO_2^{\cdot}(O)$$

Вследствие термодинамических особенностей макромолекулы ПОМ, как предполагается в [2], возможен распад этого радикала с разрывом макромолекулы:

$$\sim OCH_2O\dot{C}HOCH_2O \sim \xrightarrow{k'} \sim OC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2\dot{C}O \sim \qquad (1')$$

Однако, как мы видели, добавки инициатора не вызывают разрыва макромолекулы, хотя и могут приводить к образованию радикала. Это дает право считать, что вероятность распада такого радикала с разрывом цепи при температурах до 200° очень мала.

С заметными скоростями деструкция макромолекулы происходит в присутствии кислорода и процесс подавляется ингибиторами окисления. Следовательно, первичный радикал должен окисляться с образованием перекисного радикала:

$$\sim OCH_2O\dot{C}HOCH_2O \sim + O_2 \xrightarrow{k_1} \sim OCH_2O\overset{OO^{\cdot}}{\overset{|}{C}}HOCH_2O \sim \qquad (1)$$

Поскольку ингибитор, способный дезактивировать такой радикал, предотвращает разрыв цепи макромолекулы, мы можем допустить, что разрыв цепи происходит в результате распада перекисного радикала:

$$\sim OCH_2O\overset{OO^{\cdot}}{\overset{|}{C}}OCH_2O \sim \xrightarrow{k_2} \sim OC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + M + H_2\dot{C}O \sim \qquad (2)$$

Распад радикала приведет к образованию осколка с формиатной группой $\sim OC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$, которая обеспечивает термическую стойкость осколка, и макрорадикала $\sim O\dot{C}H_2$.

Мы предполагаем, что при распаде перекисного радикала и разрыве макромолекулы образуется кислородсодержащий молекулярный продукт *M*. Одним из таких продуктов может быть надмуравьиная кислота, дающая при распаде углекислоту и воду, образование которых показано в работах [3]. Наряду с этим, как показывает торможение разрыва цепи с помощью органических сульфидов, перекисный радикал далее может частично превращаться в гидроперекись.

$$\sim OCH_2O\overset{OO^{\cdot}}{\overset{|}{C}}HOCH_2O \sim + RH \xrightarrow{k_3} \sim OCH_2O\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HOCH_2O \sim + R^{\cdot}. \qquad (3)$$

Гидроперекись, аналогично исходному перекисному радикалу, будет распадаться с разрывом цепи макромолекулы:

$$\sim OCH_2O\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HOCH_2O \sim \xrightarrow{k_4} \text{распад с разрывом макромолекулы.} \qquad (4)$$

Концевые группы осколков, образующихся при разложении, могут быть такими же, как и при распаде перекисного радикала. Поскольку при малых давлениях кислорода не наблюдается деполимеризации, осколок макромолекулы с концевой группой $\sim O\dot{C}H_2$ (макрорадикал) должен стабилизироваться. Мы предполагаем, что стабилизация идет по реакции:

$$\sim O\dot{C}H_2 + RH \xrightarrow{k_5} \sim OCH_3 + R^{\cdot} \qquad (5)$$

Этим обеспечивается высокая термическая стойкость осколка. Гибель радикалов происходит на RH. Это может быть метиленовая группа макромолекулы ПОМ и молекула формальдегида, образующегося в результате деполимеризации. В частности, мы считаем, что при взаимодействии с формальдегидом могут гибнуть первичные макрорадикалы

$$\sim OCH_2O\dot{C}HOCH_2O \sim + CH_2O \xrightarrow{k_6} \sim OCH_2OCH_2OCH_2O \sim CO + \dot{H} \qquad (6)$$

Разрыв цепи макромолекулы ПОМ, как мы видели, может осуществиться путем распада первичного радикала (реакция (1)) сразу же после акта инициирования, а также при распаде перекисного радикала (реакция (2)) и гидроперекиси (реакция (4)). В этом случае, исходя из вышеприведенных реакций, скорость деструкции цепи можно выразить уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = k'[\sim \dot{O}CHO \sim] + k_2[\sim O\overset{OO^{\cdot}}{C}HO \sim] + k_4[\sim O\overset{OOH}{C}HO \sim] \qquad (I)$$

После рассмотрения системы дифференциальных уравнений, отвечающих реакциям (0)—(6), методом стационарных концентраций уравнение (I) может быть преобразовано в следующий вид:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{w_0(k' + k_1[O_2])}{(k' + k_6[CH_2O]) + \dfrac{k_1[O_2]\cdot k_2}{k_2 + k_3[RH]}} \qquad (II)$$

Это уравнение описывает скорость разрыва цепи макромолекулы при малых давлениях кислорода, когда макрорадикал $\sim \dot{O}CH_2$ еще заметно не окисляется и в основном гибнет по реакции (5). Подобное уравнение может быть получено и для условия больших давлений кислорода, когда с заметной скоростью протекает деполимеризация и радикалы $\sim \dot{O}CH_2$ не только окисляются, но и могут погибать при реакции с формальдегидом.

Анализ уравнения (II) показывает, что число разрывов цепи во времени должно нарастать по линейному закону. Линейный закон должен выполняться также для зависимости скорости разрыва цепи от давления кислорода.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, мы рассчитали число разрывов цепи N по ходу окисления при разных давлениях кислорода. Для расчета числа разрывов мы использовали уравнение [3]:

$$N = 6{,}0 \cdot 10^{26}\left(\frac{1}{M_i} - \frac{1}{M_0}\right)$$

M_n — среднечисловой молекулярный вес находили из значений характеристической вязкости из уравнения

$$[\eta] = 1{,}059 \cdot 10^{-3} M_n^{0{,}62}$$

Кинетика изменения числа разрывов при деструкции ПФА представлена на рис. 4. Как видно, при малых давлениях кислорода линейный характер $N = f(t)$ выдерживается вполне удовлетворительно. Из данных рис. 4 найдена зависимость скорости разрыва цепи от давления кислорода. Полученные величины приведены на рис. 5. Характерно, что скорость разрыва цепочки линейно изменяется с давлением кислорода не только при малых давлениях, но и при больших. Последнее мы объясняем большой разницей в скоростях разрыва цепи при реакции с кислородом и при реакции с продуктами окисления. Понижение температуры уменьшит скорость инициирования w_0, а дополнительное инициирование продуктами деструкции (например, муравьиной кислотой) будет возрастать. Такое явление в работе наблюдалось, например, при 160°.

Такое совпадение эксперимента с выводами из уравнения (II) означает, что рассмотренная выше последовательность окислительных процессов в основном правильно описывает разрыв цепи макромолекулы.

Подтверждение этого мы находим и в анализе уравнений, описывающих торможение скорости разрыва цепи различными ингибиторами. Если положить, что ингибитор типа АН обрывает окислительный разрыв цепи, взаимодействуя с перекисным радикалом $\sim O\overset{OO^{\cdot}}{C}HO \sim$ по реакции:

$$\sim OCH_2OC\overset{OO^{\cdot}}{H}OCH_2O \sim + AH \xrightarrow{k_4} \text{инертные продукты реакции,} \qquad (2a)$$

то для скорости разрыва цепи получим:

$$\frac{dN}{dt} = w_0 \frac{k_1[O_2](k_2 + k_3[RH])}{k_6[CH_2O](k_2 + k_3[RH]) + k_1k_2[O_2] + k_4[AH]} \qquad (III)$$

При выводе уравнения для упрощения мы не учитывали разрыв макромолекулы за счет распада радикала $\sim OCHO \sim$ и считали, что радикалы $\sim OCH_2$ погибают при взаимодействии с мономером. Такое упрощение не сказывается на основных выводах.

С ростом концентрации ингибитора AH скорость разрыва цепи будет уменьшаться и при достижении определенного значения может быть близка к нулю. Именно такое действие оказывают, как мы видели, нафтолы и меркаптаны.

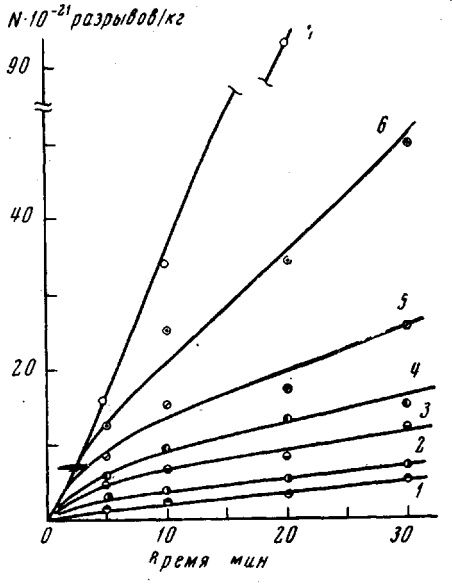

Рис. 4

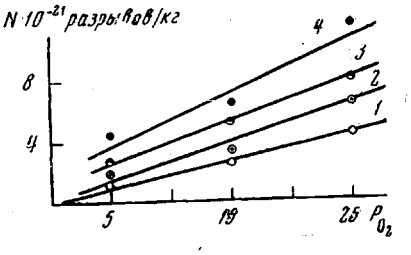

Рис. 5

Рис. 4. Возрастание числа разрывов ПФА по ходу окисления в зависимости от давления кислорода при 190°

Давление кислорода (мм рт. ст.): *1* — 5, *2* — 15, *3* — 25, *4* — 100, *5* — 200, *6* — 500, *7* — 700

Рис. 5. Зависимость числа разрывов при 190° от давления кислорода через 5(*1*), 10 (*2*), 20 (*3*) и 30 (*4*) мин. от начала окисления

При подавлении одних лишь перекисных соединений, например, органическими сульфидами по реакции:

$$\sim OCH_2O\overset{OOH}{C}HOCH_2O \sim + R_2S \xrightarrow{k_S} \sim OCH_2O\overset{OH}{C}HOCH_2O \sim + R_2SO \qquad (4a)$$

Уравнение для скорости разрыва цепи в упрощенном варианте примет вид:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{w_0 \cdot k_1[O_2]}{k_6[CH_2O](k_2 + k_3[RH]) + k_1k_2[O_2]} \left(k_2 + \frac{k_3k_4[RH]}{k_4 + k_S[R_2S]}\right). \qquad (IV)$$

Из уравнения видно, что даже при больших концентрациях процесс полностью не подавляется. Этот вывод находится в полном соответствии с нашими экспериментальными данными.

Таким образом, мы имеем все основания считать, что рассмотренная выше последовательность элементарных реакций правильно описывает наблюдаемую при окислении ПОМ деструкцию цепи макромолекулы.

Окисление макрорадикала $\sim \dot{O}CH_2$. Мы видели, что окисление ПОМ при больших давлениях кислорода приводит не только к разрыву цепи макромолекулы, но и к понижению термической стойкости полимера, к об-

разованию осколков с концевыми гидроксильными группами. Переход от группы $\sim O\dot{C}H_2$ к группе $\sim OCH_2OH$ происходит в результате окисления.

Первым актом в этом направлении окисления будет образование концевого перекисного радикала

$$\sim O\dot{C}H_2 + O_2 \xrightarrow{k_7} \sim OCH_2OO^{\cdot} \qquad (7)$$

Образование таких радикалов было доказано нами при исследовании фотоокисления ПОМ. Фотолитическое разложение ПОМ сопровождается разрывом С—О-связи основной цепи макромолекулы. При этом образуются радикалы $\sim O\dot{C}H_2$ (I) и $\sim OCH_2\dot{O}$ (II). Такие радикалы при —196° регистрировались методом ЭПР. На рис. 6 представлены спектры ЭПР радикалов, образующихся при облучении ПОМ УФ-светом. Первичный спектр *а* является наложением спектров радикалов типов I и II. При повышении температуры до —185° радикал I погибает и в спектре фиксируется лишь радикал (II) (*б*). Последний стоек в интервале температур —196 — —150°. Фотолиз в атмосфере кислорода приводит к образованию перекисных радикалов (*г*), которые полностью погибают вблизи —100°. Характерно, что перекисные радикалы не образуются, если предварительно облученный при —196° ПОМ нагреть до —185 — —180°, т. е. температуры, когда радикалы (I) полностью погибают. В процессе окисления ПОМ при температурах не выше 170—180° в определенных условиях проведения опытов (быстрый отвод выделяющегося формальдегида) фиксируется образование перекисных соединений. Наиболее отчетливо накопление гидроперекисей было зафиксировано при инициированном ДАК окислении ПФА (рис. 2). Как видно из рис. 2, кинетическая кривая накопления гидроперекиси представляет собой кривую с максимумом, что характерно для кинетики образования промежуточных продуктов реакции.

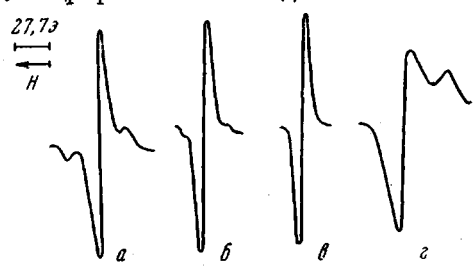

Рис. 6. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе ПОМ: *а*, *б*, *в* — превращение спектра ЭПР в темновом процессе при 196° в вакууме, *г* — перекисный радикал

Далее было доказано, что аналитически определяемые гидроперекисные группы являются концевыми группами. Сделано это было следующим образом. Мы уже говорили, что введение в ПОМ сульфида ДЛТДП приводит к торможению падения молекулярного веса. Выяснилось, что при одном и том же числе разрывов в ингибированном ДЛТДП и неингибированном процессах термическая стойкость осколков резко различается. Для ингибированного полимера, как это видно из рис. 7, термическая стойкость значительно ниже. Особенно эта разница заметна для СТД. Этот интересный факт объясняется тем, что сульфид восстанавливает гидроперекисную группу до гидроксильной [7]. Поскольку гидроперекисная группа была концевой, трансформация ее в концевую гидроксильную группу приводит к резкому понижению стойкости осколка.

Таким образом, концевой перекисный радикал, образующийся по реакции (7) является источником концевых гидроперекисных групп на осколках макромолекулы:

$$\sim OCH_2OO^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_8} \sim OCH_2OOH + R^{\cdot} \qquad (8)$$

Если введение в ПОМ ДЛТДП приводит (при реакции восстановления гидроперекисной группы) к образованию большого количества термически нестойких осколков ($\sim OCH_2OH$), то наряду с термическим раз-

ложением гидроперекисных групп в неингибированном процессе, например, по реакциям:

$$\sim OCH_2OOH \xrightarrow{k_9} \sim OCH_2O^{\cdot} + OH, \qquad (9)$$

$$\sim OCH_2O^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_{10}} \sim OCH_2OH + R^{\cdot} \qquad (10)$$

приводящим к термически нестойким осколкам, должны существовать реакции гидроперекисных групп, которые бы приводили к образованию термически стойких концевых групп. Образование легко деполимеризующихся осколков приводит к тому, что в системе окисляющегося ПОМ всегда имеется мономерный формальдегид.

Известно [7], что формальдегид очень легко вступает в реакцию с гидроперекисями, образуя при этом оксиметилперекиси:

$$\sim OCH_2OOH + CH_2O \xrightarrow{k_{11}} \sim OCH_2OOCH_2OH. \qquad (11)$$

Поскольку при окислении ПОМ проследить протекание такой реакции вследствие методических затруднений не удалось, мы наблюдали ее при взаимодействии гидроперекиси атактического полипропилена с формальдегидом. В этом случае реакция протекала быстро при комнатной температуре. Гидроперекиси и оксиметилперекиси различали по кинетике выделения йода в реакции с йодистым калием. Скорость выделения йода под влиянием оксиметилперекиси оказалась примерно в 10 раз меньше соответствующей величины для гидроперекиси. Термическое разложение оксиметилперекисей протекает значительно быстрее, чем разложение гидроперекисей, и приводит к выделению значительного количества кислоты.

В связи с этим мы допускаем образование оксиметилперекиси по реакции (11) в процессе окисления ПОМ.

Оксиметилперекиси, как следует из работы [8], могут распадаться с образованием кислот и альдегидов. В нашем случае это могут быть реакции:

$$\sim OCH_2OOCH_2OH \xrightarrow{k_{12}} \sim OCH_2OH + HCOOH, \qquad (12)$$

$$\sim OCH_2OOCH_2OH \xrightarrow{k_{13}} \sim OC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + H_2O + CH_2O \qquad (13)$$

Реакция (12) является источником образования термически нестойких осколков и муравьиной кислоты, реакция (13) приводит к образованию термически стойкого осколка.

Для несложных оксиметилперекисей эти два направления распада практически равновероятны [8]. Поэтому реакция (13) может обеспечить сравнительно высокую концентрацию термически стойких осколков. Если же в системе будет органический сульфид, то уменьшится вероятность протекания реакции (11); это приведет к понижению концентрации стойких осколков. Быстрое разложение оксиметилперекиси, как нам кажется, является причиной того, что в продуктах окисления ПОМ обнаруживаются лишь незначительные концентрации перекисных соединений.

Образованием оксиметилперекисей, распад которых происходит вероятнее всего нерадикальным путем, можно объяснить также пассивность концевых гидроперекисей в отношении инициирования разрыва цепи макромолекулы. В условиях окисления при сравнительно высоких давлениях кислорода, когда деполимеризация приводит к выделению формальдегида, основным направлением образования термически нестойких осколков, очевидно, будет реакция (12). Удельный же вес реакции (10) будет падать по мере возрастания концентрации формальдегида (при высоких температурах) и возрастать при низких температурах.

Характерно, что разложение гидроперекисных концевых групп происходит без разрыва цепи макромолекулы. Это видно из рис. 2 и 9. Было

проведено также специальное исследование кинетики разложения таких гидроперекисей. В инициированном ДАК процессе окисления СТД при 100° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст. были накоплены гидроперекиси в концентрации $\sim 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ *моль/кг* и исследовано их разложение при 100—130° в вакууме и в атмосфере кислорода (500 *мм* рт. ст.). Результаты при-

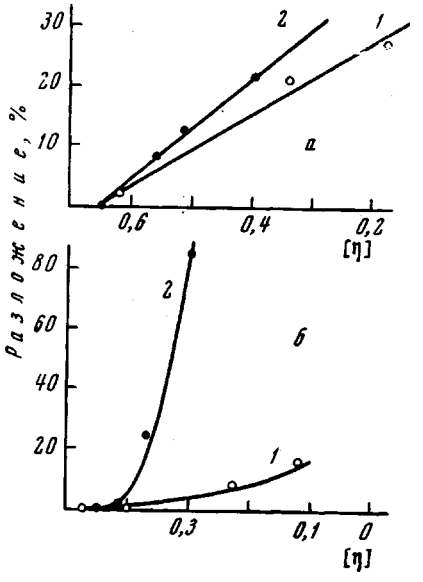

Рис. 7

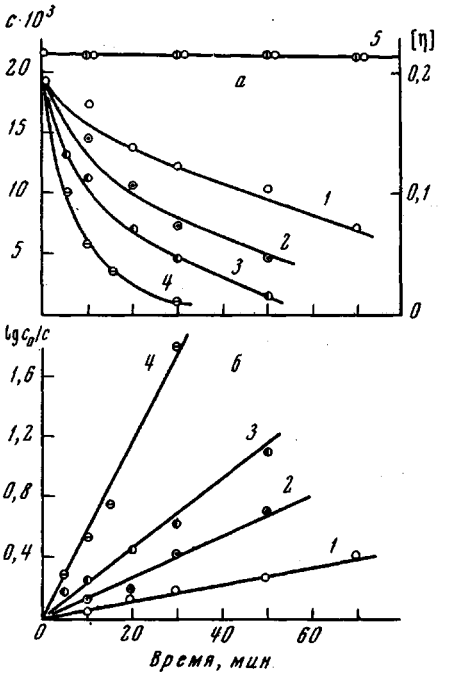

Рис. 8

Рис. 7. Изменение термической стойкости в ходе неингибированного (*1*) и ингибированного ДЛДП (0,05 *моль/кг*) (*2*) процессов окисления ПОМ (*а*) и СТД (*б*)

Рис. 8. Разложение гидроперекисей СТД в вакууме при разных температурах:

а: *1* — 100, *2* — 110, *3* — 120, *4* — 130, *5* — изменение [η] при 120° в вакууме и при 500 *мм* рт. ст. кислорода; *б* — полулогарифмические анаморфозы разложения гидроперекисей в вакууме: *1* — 100, *2* — 110, *3* — 120, *4* — 130°

ведены на рис. 8. Найдены константы разложения при разных температурах и из их температурной зависимости вычислена энергия активации. Последняя оказалась равной 30 ± 1 *ккал/моль*, что свойственно для большинства гидроперекисей.

Весьма показательно, что ни в вакууме, ни в атмосфере кислорода в температурном интервале 100—130° разложение гидроперекисных групп не вызывает разрыва макромолекулы (см. рис. 8). Заметим, что перед определением характеристической вязкости окисленного ПОМ, содержащиеся в нем гидроперекисные группы предварительно химически разлагали при низкой температуре. Это означает, что если разложение гидроперекисей происходит с образованием радикалов (например, по реакции (9), то обрыв радикалов (по реакции (10)) происходит не на макромолекуле, а, возможно, на формальдегиде, который при температурах выше 100° в системе присутствует всегда. Высокое значение энергии активации разложения не позволяет считать, что гибель гидроперекиси в этом случае протекала по реакциям (11)—(13).

Таким образом, окисление осколка макрорадикала приводит к образованию гидроксильной и формиатной концевых групп и муравьиной кислоты. Этот процесс окисления, протекающий через образование перекисных соединений, ответственен за уменьшение термической стойкости ПОМ в процессе окислительной деструкции.

Образование и роль муравьиной кислоты. Муравьиная кислота, помимо формальдегида, является главным конечным продуктом окисления ПОМ. Образование ее, как было показано выше, может происходить при разложении оксиметилперекисных групп. В инициированном окислении СТД было показано, что муравьиная кислота начинает сравнительно быстро накапливаться с началом заметного разложения гидроперекисей. По-

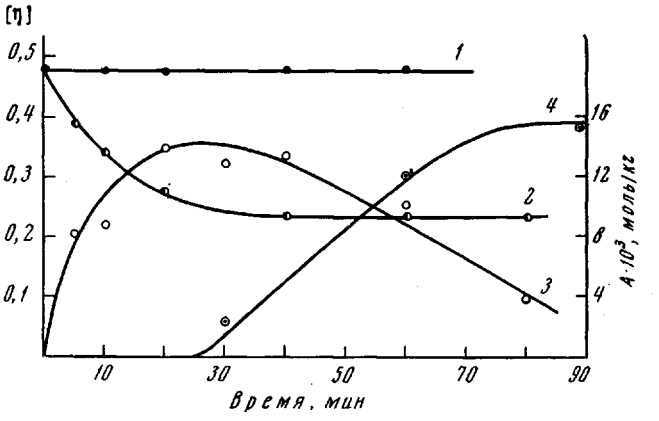

Рис. 9. Образование гидроперекиси и муравьиной кислоты при окислении СДТ при 100°, инициированном ДАК:

1 — [η], вакуум, *2* — [η] 500 *мм* рт. ст. кислорода; *3* — гидроперекиси; *4* — муравьиная кислота

следовательность образования этих продуктов отчетливо видна на рис. 9. Подавление гидроперекисей органическими сульфидами приводит к резкому уменьшению выхода кислоты. Так, при окислении полиформальдегида с гидроксильными концевыми группами (ПОМ-ОН) при 160 и 178° в токе кислорода добавки 0,1 *моль/кг* ДЛТДП привели к понижению выхода муравьиной кислоты в 50—90 раз. Эти опыты убедительно говорят о взаимосвязи между образованием гидроперекисей и муравьиной кислоты. Муравьиная кислота является продуктом реакции между гидроперекисью и формальдегидом. Накопление муравьиной кислоты, как видно из рис. 10, происходит по автоускоренному закону. При этом скорость накопления тем больше, чем выше концентрация кислорода.

При окислении ПФА и СТД наблюдаемые в опыте концентрации кислоты составляют 0,01—0,02% перед началом автоускоренного разложения и до 10% от взятой навески полимера в конце реакции. Аналогичные факты получены в [2] и [9]. Как правило, скорость выделения кислоты при окислении ПОМ-ОН значительно выше, чем для блокированных ПФА и СТД. Это было зафиксировано в работе [2] и в настоящей работе.

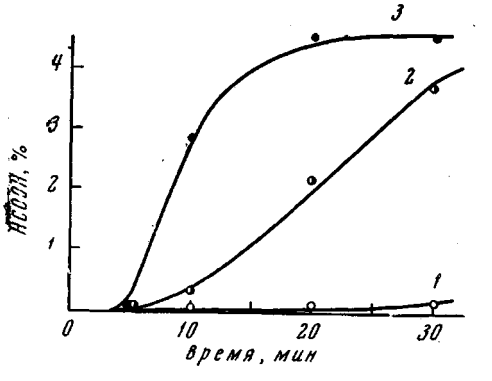

Рис. 10. Кинетика накопления муравьиной кислоты (% к исходной навеске полимера) при 190° и различных давлениях кислорода (*мм* рт. ст.):

1 — 200, *2* — 500, *3* — 700

Такое обстоятельство свидетельствует о том, что окисление ПОМ, описанное выше реакциями (1)—(13), является не единственным, приводящим к образованию муравьиной кислоты. При равных условиях для ПОМ-ОН и ПФА или СТД число разрывов цепи макромолекулы при окислении по «закону случая» должно

быть одинаково. Скорость образования кислоты (по реакции (12)) также должна быть одинакова.

Тогда более высокие скорости образования кислоты при окислении ПОМ-ОН могут быть объяснены, как это предполагается в работе [2], протеканием процесса окисления с конца макромолекулы, имеющей концевую гидроксильную группу. Это должно быть именно окисление, протекающее через образование гидроперекисных групп, поскольку процесс образования муравьиной кислоты при этом можно затормозить добавками органических сульфидов.

В условиях, когда наблюдается окисление ПОМ-ОН, всегда с заметной скоростью идет и деполимеризация. Характерно, что добавки кислорода вызывают торможение этого процесса. Эффект торможения деполимеризации был ранее отмечен также в работах [2, 10]. Такое явление связано, как мы считаем, с заменой гидно, как мы считаем, с заменой гидроксильных концевых групп на тер-

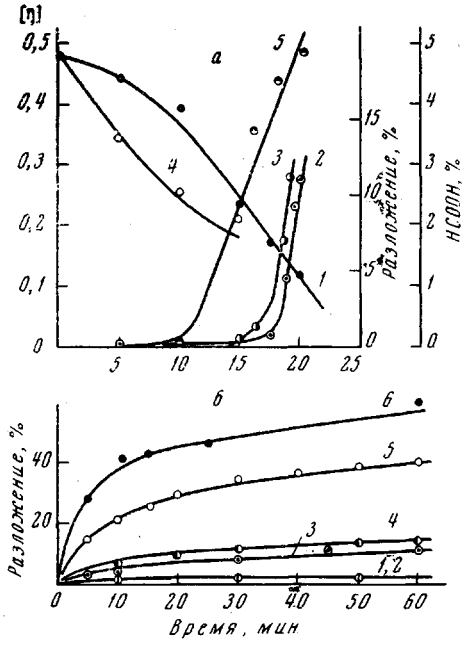

Рис. 11. Влияние добавок муравьиной кислоты (0,02% от навески) на окисление СТД при 160° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст.:

а: *1* — [η] в отсутствие HCOOH; *2* — разложение в чистом процессе; *3* — накопление HCOOH в отсутствие добавок; *4* — [η] в присутствии HCOOH; *5* — накопление HCOOH в присутствии добавок; *б* — термическая стойкость (220° гелий): *1—3* — без добавок, *4—6* — с добавками 0,02% кислоты; отбор проб через 5 (*1, 4*), 10 (*2, 5*) и 15 (*3, 6*) мин.

В связи с указанным, мы предполагаем, что инициирование окисления с конца цепи, имеющей группу $\sim OCH_2OH$, может протекать в соответствии с реакциями:

$$\sim OCH_2OCH_2OH + O_2 \xrightarrow{k_{14}=w_i} \sim OCH_2\dot{O}CHOH + HO_2^{\cdot}, \quad (14)$$

$$\sim OCH_2\dot{O}CHOH \xrightarrow{k_{15}} \sim O\dot{C}H_2 + HCOOH \quad (15)$$

Скорость инициирования при этом будет зависеть от исходной концентрации концевых групп $\sim OCH_2 \cdot OH$ и давления кислорода

$$w_i = k_{14}[ROH][O_2] \quad (V)$$

По образовавшейся концевой $\sim O\dot{C} \cdot H_2$-группе пойдет окисление в соответствии с реакциями (7)—(13).

При этом будут образовываться гидроперекисные и оксиметилперекисные группы, разложение которых по реакциям (12) и (13) приведет к образованию муравьиной кислоты, регенерации групп $\sim OCH_2OH$ и образованию термически стойких формиатных групп. Образованием последних можно объяснить торможение деполимеризации кислородом.

Известно [1, 2], что добавки муравьиной кислоты ускоряют разложение ПОМ. В наших опытах в отсутствие кислорода было зафиксировано падение молекулярного веса ПОМ под влиянием муравьиной кислоты. При этом небольшие добавки HCOOH (0,02%) на СТД оказывали меньшее воздействие, нежели на ПФА. Следует также заметить, что автоускорение в разрыве цепи макромолекулы ПОМ наблюдается лишь тогда, когда начинается автоускоренное накопление муравьиной кислоты. Примером этого может быть рис. 11, где приведены данные об окислении СТД при 160°. В связи с тем, что эти опыты свидетельствуют об ацидолитическом разрыве цепи, естественно было рассмотреть влияние воздей-

ствия кислоты на ход окислительного процесса. На рис. 11 сопоставлены кинетические данные об окислении СТД при 160° без добавки и с добавками 0,02% муравьиной кислоты. Характерным является изменение закона понижения молекулярного веса в присутствии добавок кислоты, а также резкое сокращение периода индукции и увеличение общего выхода муравьиной кислоты при окислении. В аналогичных опытах отмечено, что максимально достижимая концентрация перекисных соединений в присутствии добавок кислоты возрастает в 3—4 раза. Рис. 11, *б* характеризует уменьшение термической стойкости ПОМ под действием муравьиной кислоты. Таким образом, муравьиная кислота облегчает течение процессов окисления. Общая картина, как нам представляется, при этом сводится к тому, что муравьиная кислота по схеме:

$$\sim OCH_2OCH_2OCH_2O \sim + HCOOH \xrightarrow{k_{16}} \sim OCH_2OH + \begin{matrix} O \\ \diagdown\!\!\diagdown \\ \quad COCH_2O \sim, \\ \diagup \\ H \end{matrix} \qquad (16)$$

рассмотренной в работах [11—14], вызывает разрыв макромолекулы, после чего с конца термически нестойкого осколка начинается деполимеризация и процесс окисления.

Накопление термически нестойких осколков происходит с тем большей скоростью, чем выше концентрация муравьиной кислоты и процесс окислительного разложения полимера развивается с автоускорением; агентом, ответственным за автоускорение, является муравьиная кислота.

К тому же выводу мы можем прийти из рассмотрения системы дифференциальных уравнений, описывающих последовательность химических реакций (0)—(16). Для простоты рассмотрения мы положили, что при 160—190° и больших давлениях кислорода скорости реакций (1′), (5), (6), (9) и (10) пренебрежимо малы и поэтому их можно не учитывать в общем процессе образования основных продуктов окисления. Такими продуктами мы считаем муравьиную кислоту и осколок с гидроксильной концевой группой, претерпевающий деполимеризацию. Если помимо того еще допустить, что константы реакций (12) и (13), а также реакций (2) и (3) будут равны (это вполне допустимо), то для скоростей образования осколков с гидроксильной концевой группой (OH) и муравьиной кислоты получим выражения

$$\frac{d[ROH]}{dt} = w_0 - \frac{1}{2} k_{14}[ROH][O_2] + k_{16}[HCOOH], \qquad (VI)$$

$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = w_0 + \frac{3}{2} k_{14}[ROH][O_2] - k_{16}[HCOOH] \qquad (VII)$$

Решение этой системы уравнений для концентрации осколков с гидроксильной концевой группой приведет к уравнению:

$$[ROH] = \frac{w_0}{2A}\left[e^{(A-B)t} - e^{-(A+B)t}\right], \qquad (VIII)$$

где

$$A = \sqrt{\left(\frac{\frac{1}{2}k_{14}[O_2] + k_{16}[RH]}{2}\right)} + k_{14}k_{16}[O_2][RH],$$

$$B = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}k_{14}[O_2] + k_{16}[RH]\right)$$

Как видно, уравнение (VIII) описывает экспоненциальное нарастание концентрации осколков с гидроксильной концевой группой во времени.

В работе мы не производили измерения концентрации гидроксильных групп. Однако считаем, что термическая стойкость полимера является

величиной, пропорциональной концентрации гидроксильных групп. Поэтому мы проанализировали изменение термической стойкости ПФА по ходу окисления при 160° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст. Термическую стойкость (глубину разложения) определяли в токе гелия при 220°.

На рис. 12 представлены данные этих опытов. Видно, что уменьшение термической стойкости ПФА во времени происходит по автоускоренному закону. Из системы (VI)—(VII) для муравьиной кислоты получаем выражение:

$$[\mathrm{HCOOH}] = \frac{w_0}{2Am}\left[(A-B)+\frac{l}{2}\right]e^{(A-B)t} - \frac{w_0}{2Am}\left[\frac{l}{2}-(A+B)\right]e^{-(A+B)t} - \frac{w_0}{m}, \qquad \text{(IX)}$$

где A и B имеют такие же значения, как и в (VIII),

$$l = k_{14}[\mathrm{O_2}], \quad m = k_{16}[\mathrm{RH}]$$

Концентрация муравьиной кислоты должна возрастать по экспоненциальному закону. Это уравнение находится в качественном соответствии с экспериментальными данными, представленными на рис. 10. По мере накопления муравьиной кислоты все сильнее будет сказываться ее ацидолитическое действие. Если учесть ацидолитическую деструкцию цепи ПОМ, то для скорости накопления числа разрывов цепи можно получить выражение:

$$\frac{dN}{dt} = w_0\left\{1+\frac{1}{2A}\left[(A-B)+\frac{l}{2}\right]e^{(A-B)t} - \frac{1}{2A}\left[\frac{l}{2}-(A+B)\right]e^{-(A+B)t}\right\}. \qquad \text{(X)}$$

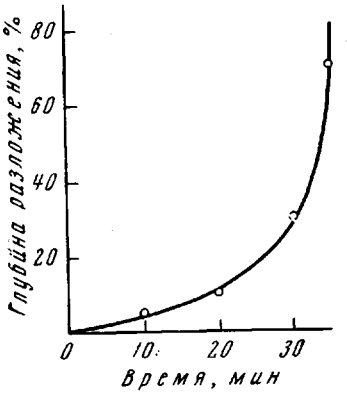

Рис. 12. Глубина разложения ПФА при 220° в токе гелия после окисления при 160° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст.

Ранее мы видели (уравнение (II)), что при условиях, исключающих образование муравьиной кислоты, число разрывов во времени накапливается линейно. Появление кислоты, как видно из уравнения (X), вызывает автоускоренную деструкцию макромолекулы на осколки. Это согласуется с данными рис. 11.

В настоящей работе мы рассмотрели лишь вопросы, связанные с развитием процессов окисления по закону случая и с концов цепи осколков макромолекулы ПОМ, но совершенно не рассматривали процесс деполимеризации термически нестойких осколков и влияние продуктов окисления на этот процесс. Данные об этих процессах подробно рассмотрены в работах [15, 16].

Таким образом, термоокислительная деструкция полиоксиметиленов представляет собой сложное сочетание окислительных процессов, приводящих в конечном счете к деполимеризации.

Выводы

1. Разрыв цепи макромолекулы полиоксиметиленов при окислении является результатом протекания окислительного процесса по закону случая. Предполагается, что акт разрыва цепи представляет собой реакцию распада перекисного радикала и соответствующей гидроперекиси.

2. Окисление макрорадикала, образующегося при разрыве цепи, происходит с образованием гидроперекиси. Взаимодействие последней с форм-

альдегидом приводит к образованию оксиметилперекисной группы. Распад последней по двум одновременно протекающим реакциям приводит к образованию муравьиной кислоты и осколков макромолекулы, различающихся по термической стойкости.

3. Гидроперекиси, образующиеся при окислении осколков макромолекулы, не вызывают инициирования разрыва цепи полиоксиметилена.

4. Основным путем образования муравьиной кислоты является разложение оксиметилперекисных групп, получающихся при окислении осколков макромолекулы, имеющих гидроксильные концевые группы.

5. Муравьиная кислота осуществляет ацидолитический разрыв цепи макромолекулы полиоксиметилена, благодаря чему облегчаются процессы окисления и деполимеризации.

6. Деполимеризация осколков макромолекулы полиоксиметилена начинается с момента образования гидроксильной группы на конце этого осколка.

Филиал института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, H. Cherdron, Makromolek. Chem., 40, 101, 1960.
2. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 309, 1963; Л. А. Дудина, Ал. А. Берлин, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 580, 1963; Л. А. Дудина, А. А. Агоянц, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1245, 1963; Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 228.
3. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская. Пласт. массы, 1962, № 7, 11; В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, Высокомолек. соед., 5, 644, 1963; В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Г. В. Кузнецова, Высокомолек. соед., 7, 2176, 1965; В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, О. Н. Нитче, Высокомолек. соед., 8, 1783, 1966; А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская. Высокомолек. соед., 8, 1990, 1966.
4. S. Bywater, D. Y. Worsfold, Canad. J. Chem., 44, 1671, 1966.
5. I. Maier, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 29, 3971, 1964.
6. P. Kelleher, L. Jassie, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2501, 1965.
7. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, изд-во «Химия», 1964, стр. 357.
8. A. Rieche, Ber., 63, 2642, 1930.
9. J. Sedlař, M. Kučera, Makromolek. Chem., 102, 245, 1967.
10. H. Pennewiss, V. Jaaks, W. Kern, Makromolek. Chem., 100, 271, 1967.
11. W. Kern, H. Cherdron, V. Jaaks, H. Baader, H. Deibig, A. Giefer, L. Höher, A. Wildenau, Angew. Chem., 73, 177, 1961.
12. H. Cherdron, L. Höher, W. Kern, Makromolek. Chem., 52, 48, 1962.
13. J. Mejzlik, Makromolek. Chem., 59, 184, 1963.
14. J. Mejzlik, I. Pac, Makromolek. Chem., 82, 226, 1965.
15. Е. Г. Склярова, Е. С. Арутюнян, В. В. Едемская, А. Г. Лисина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 1, 40.
16. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 870, 1962; 5, 861, 986, 1135, 1963.

OXIDATION OF POLYOXIMETHYLENES

V. A. Sukhov, L. A. Nikitina, A. A. Baturina,
A. F. Lukovnikov, N. S. Enikolopyan

Summary

Role of oxidation in degradation of polyoximethylene has been shown. Scission of macromolecular chain proceeds through decomposition of peroxide radical or corresponding hydroperoxide to stable fragment and active radical. The latter can be oxidized to peroxide radical and then to hydroperoxide. Rising of peroxide radical has been proved by ESR and of hydroperoxide iodometrically. Hyroperoxyde reacts with formaldehide to oximethylperoxide, they decompose to formic acid which catalize acidolytic breakage of the chain, accelerate oxidation and depolymerization. Depolymerization of fragments of the macromolecules starts from rising of hydroxyl group on the end of the fragment.