

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) ХХІ

1970

№ 1

УДК 678.01:54:678.55

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

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

В настоящее время механизм термической деструкции полиформальдегида (ПФА) в некоторых существенных деталях недостаточно ясен, несмотря на ряд работ, посвященных изучению этого вопроса. В таблице приведены значения энергии активации ($E_{акт}$) процесса деструкции ПФА и его моделей, полученные различными исследователями.

Из таблицы видно, что разброс в значениях, определенных для ПФА с гидроксильными концевыми группами (ПФА диол) настолько велик, что его нельзя объяснить различием методик. Такое положение затрудняет однозначное определение механизма деструкции.

Отсутствует также определенная точка зрения на механизм распада С—О—С-связи в ПФА. В работах [1, 2], где изучали термический распад модели бесконечной цепи ПФА — триоксана, не был предложен механизм деструкции, а значения $E_{акт}$ брутто-процесса отличались между собой на 18 ккал/моль (таблица). По аналогии с крекингом простых эфиров [3] можно предположить гомолитический распад С—О-

Энергия активации термической деструкции ПФА и модельных соединений

Объект	Температурный интервал, °C	Энергия активации, ккал/моль	Специфика эксперимента	Литература
ПФА диол	90—150	10		[12]
То же	190—260	26		[15]
	140—210	57		[9]
	210—320	18		
» »	~ 190	15—16	Изотермический режим в разбавленных растворах	[6]
» »			$E_{акт}$ меняется в зависимости от глубины превращения	[7]
	100—130	6	< 3%	
	130—180	17—19	< 3%	
		30—53	> 20%	
α-Полиоксиметилен	100—120	27,1	Изотермический режим, полимер смешан с опилками из меди	[19]
ПФА диацетат	240—346	32		[15]
То же	210—340	31		[9]
Дельрин 500 без стабилизирующих добавок	220—240	31,2	Изотермический режим	[20]
Метилендиацетат	250—295	33,6	Анализ выделяющегося формальдегида	[1]
ПФА диметилэфир	280—350	28		[12]
То же		41		[13]
Триоксан	226—246	29		[1]
То же	270—345	47,4	Пиролиз в газовой фазе	[2]

* ТГА — термогравиметрический анализа.

связи ПФА, однако этому препятствует неопределенность в значениях $E_{акт}$ деструкции триоксана и ПФА с метоксильными концевыми группами (ПФА диметилфир). В процессе термической деструкции ПФА с ацетатными концевыми группами (ПФА диацетат) были обнаружены продукты, образование которых возможно лишь в результате радикальных реакций [4]. Однако, величина $E_{акт}$ процесса распада ПФА диацетата (таблица) мала для того, чтобы считать процесс чисто радикальным. Предположению о совместном существовании ионного и свободнорадикального механизма деструкции ПФА диацетата [5] сопутствует предположение о чисто молекулярном механизме распада [6, 7].

В работе [8] на глубоких стадиях деструкции ПФА диола было обнаружено отклонение скорости реакции от закона первого порядка. Авторы объяснили этот факт образованием и накоплением стабильных осколков по ходу реакции. Другие исследователи [9] предположили, что при разложении ПФА диола в результате радикальных реакций возникают формильные концевые группы, которые определяют высокую стабильность части полимера (таблица). Грасси [7] также считает, что термостабилизация ПФА диола есть результат процессов деструкции, а не является следствием структуры макромолекулы.

С другой стороны, в работах, посвященных проблемам синтеза ПФА, факт высокой термостабильности части полимера связывают с наличием уже в исходном полимере формильных и метоксильных групп, образующихся при синтезе в результате «гидридных переходов» [10, 11].

В данной работе сделана попытка уточнить изложенные проблемы процесса термической деструкции ПФА, использовав преимущества термогравиметрического метода, который позволяет в одном эксперименте наблюдать общую картину деструкции полимера в большом интервале температур. При этом учитывалось, что в работе [9] были использованы не все возможности этого метода, так как авторы решали более общие вопросы термической и термоокислительной деструкции ПФА.

Изучение распада С—О-связи проведено на индивидуальном соединении — диметиловом эфире тетраоксиметиленгликоля. Метод газожидкостной хроматографии позволяет легко наблюдать кинетику крекинга этого вещества, моделирующего идеальную структуру ПФА.

Методика исследования

Объекты. Исследовали образцы ПФА диола, синтезированные на следующих анализаторах: $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($[\eta]^* = 0,4\text{--}1,0$), SnCl_4 ($[\eta] = 0,8\text{--}2,0$), карбонаты щелочно-земельных металлов ($[\eta] = 0,5\text{--}1,9$), а также политриоксан, полученный твердофазной радиационной полимеризацией ($[\eta] = 0,8$) и несколько промышленных партий неацетилированного полимера.

ПФА диацетат (97% ацетилирования) — промышленные партии, не содержащие стабилизирующих добавок ($[\eta] \sim 1,0$).

Сополимер триоксана с 2% диоксолана ($[\eta] = 0,5$) — промышленный образец без стабилизирующих добавок.

Диметиловые эфиры полиоксиметиленгликоля с общей формулой $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, где $n = 1\text{--}4$ (ДЭМГ-1—4) — индивидуальные хроматографически чистые вещества **.

Аппаратура. Деструкцию ПФА (образцы по 10 мг) проводили с помощью термографической установки фирмы «ДАМ» (Франция) при постоянном вакуумировании (10^{-4} мм). Скорость нагревания варьировали в интервале $1\text{--}15^\circ/\text{мин}$.

Деструкцию ПФА в изотермических условиях проводили в вакуумной циркуляционной установке в токе гелия марки «в.ч.».

Крекинг ДЭМГ-4 (т. кип. 201.8°) проводили в ампулах (0,3 мл) с давлением остаточных газов 10^{-3} мм; количество ДЭМГ-4 — 0,005 мл. Содержание ампул анализировали с помощью хроматографа с пламенно-ионизационным детектором на стандартных колонках фирмы Перкин — Эльмер «К» — Карбовакс 1500, напесенный на хромосорб «Р» и «J» — силикагель, а также масс-спектрометрически. Степень кристалличности некоторых образцов определена с помощью метода ЯМР широких линий. Определение $E_{акт}$ по кривым ТГА чрезвычайно упрощается тем обстоятельством, что разложение всех полимеров ПФА протекает по первому кинетическому порядку [8, 9, 12, 13].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования ДЭМГ-4 при некоторых температурах. Крекинг ДЭМГ-4 протекает по первому кинетическому порядку. Энергия активации процесса, вычисленная по зависимо-

* В растворе в диметилформамиде при 150° .

** ДЭМГ-1—4 были синтезированы и любезно предоставлены А. Г. Грузновым.

сти логарифма времени полупревращения ДЭМГ-4 от обратной температуры, равна 61 ± 2 ккал/моль (рис. 2).

Основным продуктом термической деструкции ДЭМГ-4 является формальдегид, выход которого превышает 50 вес. % от общего количества продуктов. На рис. 3 изображены хроматограммы других продуктов. Метан, диметиловый эфир (ДЭМГ-0), метилаль (ДЭМГ-1), ДЭМГ-2, ДЭМГ-3 образуются в начальный момент практически в равных количествах во всем исследованном интервале температур. По ходу реакции соотношение этих

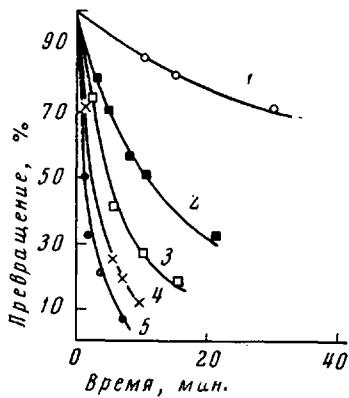


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые крекинга ДЭМГ-4 при различных температурах: 1 — 347, 2 — 371, 3 — 386, 4 — 394, 5 — 405°

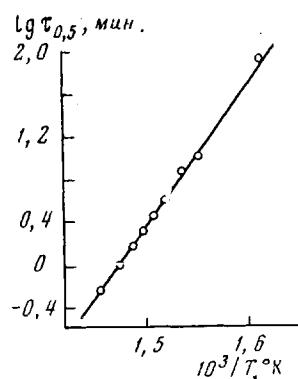


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени полупревращения ДЭМГ-4 от температуры

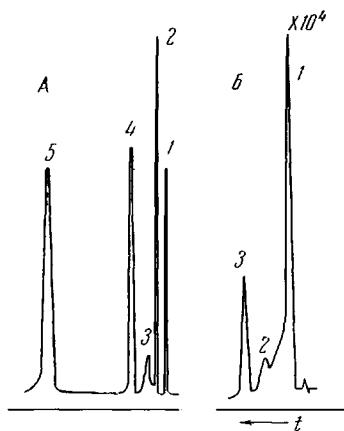


Рис. 3

Рис. 3. Хроматограммы продуктов крекинга ДЭМГ-4:

А — колонка «К», 180°. Пики: 1 — диметиловый эфир, 2 — метилаль, 3 — метиловый спирт, 4 — ДЭМГ-2, 5 — ДЭМГ-3. Б — колонка «J», 180°. Пики: 1 — метан, 2 — этан, 3 — этилен. Интенсивности пиков действительны только внутри хроматограммы; t — время удерживания

Рис. 4. Кривые ТГА ПФА при скорости нагревания 6°/мин.:

1—3 (а), 1—4 (б) — ПФА диол, синтезированный на SrCO_3 ; 5 — ПФА диацетат, 6 — сополимер (б) [η]: 1 — 0,53; 2 — 0,66; 3 — 0,72 (а); 1 — 1,30; 2 — 1,50; 3 — 1,60; 4 — 1,88 (б)

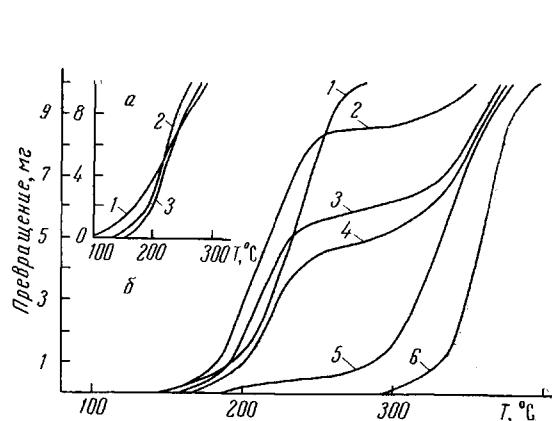


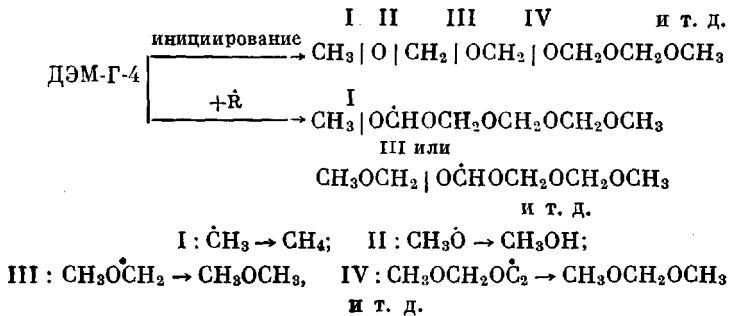
Рис. 4

компонентов меняется, что легко объяснить, если принять во внимание способ деструкции (в ампулах) и различную термическую устойчивость этих веществ. На рис. 3 видны также хроматографические пики метилового спирта, этана и этилена. В продуктах деструкции масс-спектрометрическим методом был идентифицирован водород, а также следы метилформиата и воды.

Высокое значение $E_{\text{акт}}$ брутто-процесса деструкции ДЭМГ-4 характерно для крекинга, протекающего по радикально-цепному механизму. В моно-

графии Стэси [3] приведены значения $E_{акт}$ крекинга соединения, родственного ДЭМГ-4 по строению диметилового эфира, экспериментальное и рассчитанное по схеме Райса-Герцфельда. Эти величины соответственно равны 58,5 и 62 ккал/моль, т. е. хорошо согласуются с нашим результатом.

Большое количество продуктов при деструкции ДЭМГ-4 также характерно для процесса, протекающего по радикальному механизму. Образование же таких продуктов, как этан, этилен и водород, по-видимому, невозможно представить при протекании процесса по другому механизму. Легко видеть, что основные продукты деструкции ДЭМГ-0-3, метан и метиловый спирт, образующиеся независимыми путями, являются завершениями структурных фрагментов цепи ДЭМГ-4. Естественно предположить, что эти осколки молекулы исходного вещества образуются в результате реакций инициирования и передачи кинетической цепи с разрывом, специфической для деструкции простых полиэфиров [13]



Разрыв связей C—O в реакции инициирования возможен в любом месте молекулы. Разрыв цепи в результате реакции передачи цепи также возможен в любом месте, за исключением положения II. Это объясняет малый выход метилового спирта, который образуется при разрыве C—O-связи в положении II только за счет реакции инициирования, в то время как остальные продукты (ДЭМГ, метан) в основном образуются в результате развития цепной реакции.

Исследование методом ТГА образцов ПФА диола, синтезированных на различных катализаторах, показало наличие во многих из них стабильной части (СЧ). На рис. 4 и 5 показаны кривые ТГА и ДТА нескольких образцов ПФА диола различного молекулярного веса, которые были синтезированы на одном катализаторе, а также ПФА диацетата и сополимера. Из этих рисунков видно, что ход кривых ТГА и ДТА ПФА диола зависит от его молекулярного веса. В то время как разложение низкомолекулярных образцов протекает в одну стадию, разложение высокомолекулярных характеризуется появлением второй, высокотемпературной ступени разложения, которая свидетельствует о присутствии СЧ в полимере. Из рис. 4 видно, что СЧ закономерно увеличивается с увеличением характеристической вязкости полимера.

Появление СЧ связано также с катализатором полимеризации ПФА диола. В образцах, синтезированных на $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 и твердофазной радиационной полимеризацией СЧ наблюдали при $[\eta] < 1$, тогда как в образцах, разложение которых показано на рис. 4, ее обнаружили при $[\eta] > 1$. Связь СЧ с природой катализатора полимеризации и молекулярным весом ПФА диола исключает деструкционные процессы как возможный источник образования СЧ.

Энергия активации брутто-процесса разложения нестабильной части ПФА диола выше температуры плавления полимера равна 16 ± 2 ккал/моль. Эта величина $E_{акт}$ не является средней для исследованных образцов, а характеризует ту область (14–18 ккал/моль), в которую укладываются все определенные значения.

Известно [14], что равновесная температура плавления кристалла ПФА с вытянутыми цепями равна 182,5°. Однако переход в жидкое состояние реального полимера занимает некоторую область температур, которую на основании работы [14] можно определить как 180—195°. Поэтому можно считать, что деструкция до верхней температурной границы плавления ПФА происходит в твердой фазе.

Ниже температуры плавления $E_{акт}$ деструкции ПФА диола теряет смысл температурного коэффициента уравнения Аррениуса, так как изменяется с ростом температуры и зависит от кристаллического состояния ПФА. На рис. 6, а показаны температурные зависимости константы скорости деструкции образцов ПФА диола с различной степенью кристалличности. Энергия активации термической деструкции в твердой фазе, определенная по ориентировочно-му среднему положению прямой на рис. 6, а, равна 40 и 10 ккал/моль для полимера со степенью кристалличности, равной соответственно 100 и 75%.

Таким образом, структура полимера в блоке оказывает основное влияние на кинетические параметры процесса деструкции ПФА диола в твердой фазе. Такой вывод позволяет объяснить расхождение в значениях $E_{акт}$ для ПФА диола, приведенные в таблице. Например, влияние глубины деструкции на $E_{акт}$ и плотность полимера, показанное в работе Грасси [7] (таблица), легко объяснимо с точки зрения этого предположения, если иметь в виду, что степень кристалличности ПФА обычно равна 70—80%. В [9] величина $E_{акт}$ деструкции

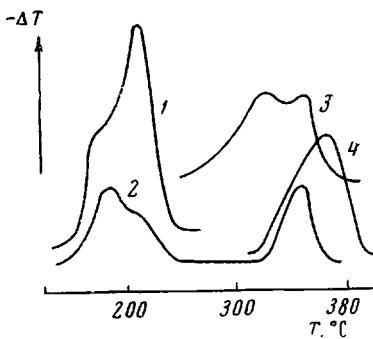


Рис. 5. Кривые ДТА ПФА:
1 — ПФА диол с $mI = 0.72$; 2 — ПФА диол с $mI = 1.88$; 3 — ПФА диацетат; 4 — сополимер. На пики разложения ПФА диолов накладываются пики плавления полимеров. Пики плавления ПФА диацетата и сополимера не показаны

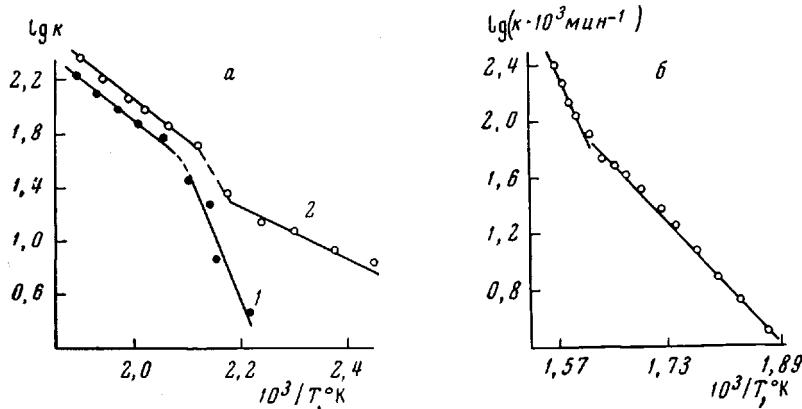


Рис. 6. Зависимость константы скорости и деструкции ПФА диола (а) и ПФА диацетата (б) от температуры. Степень кристалличности образцов (а): 1 — 100; 2 — 75%.

в твердой фазе в интервале 140—210°, определенная авторами из кривой ТГА, равна 57 ккал/моль. Однако, судя по приведенному в этой работе рисунку, разложение полимера начинается с температуры 110° и характеризуется в интервале 110—140° $E_{акт}$, по нашему мнению, значительно меньшей, чем 57 ккал/моль, т. е. наблюдается качественно та же картина, что и в опытах Грасси.

Механизм связи между структурой твердого полимера и его термической деструкцией практически неизвестен. Однако нет сомнения в том, что

влияние структуры настолько велико, что полностью затеняет механизм процесса деструкции, обусловленный химическим строением макромолекулы. Характерный пример — работа [9]. На основании большой величины $E_{акт}$ деструкции ПФА диола в твердой фазе (57 ккал/моль) и известного факта инициирования деструкции с концов цепи ПФА диола, авторы предложили гомолитическое отщепление гидроксильной группы как реакцию инициирования. Однако, если учесть низкую температуру деструкции ($< 200^\circ$) и большую величину энергии связи R—OH (~ 90 ккал/моль), гомолитический разрыв этой связи представляется практически невозможным.

После перехода в жидкое состояние тангенс угла наклона функции, представленной на рис. 6, а, приобретает кинетический смысл как энергия активации процесса деструкции. Величины $E_{акт}$ для обоих образцов близки и не изменяются во всем интервале дальнейшего превращения полимера (вплоть до остаточного веса $< 0,5$ мг). Кривые ТГА исследованных образцов ПФА диола были получены при различных скоростях нагревания (1–15°/мин). Анализ показал, что в этом интервале скоростей нагревания величина $E_{акт}$ практически не изменялась. Независимость $E_{акт}$ от величины навески и скорости нагревания свидетельствует о том, что теплопередача не является лимитирующей стадией процесса деструкции в наших условиях, т. е. деструкционный процесс протекает в кинетической области. Таким образом, снимается существенное возражение против полученной в данной работе величины $E_{акт}$, которое могло бы последовать на основании результатов [15]. Известно, что в работе [15] не была достигнута кинетическая область деструкции ПФА диола, и $E_{акт}$ (26 ккал/моль) была определена из сложной зависимости, связывающей кинетику деструкции и передачу тепла в глубь образца.

Энергия активации распада СЧ ПФА диола, вычисленная по кривым ТГА, равна 51 ккал/моль.

С помощью масс-спектрометрического метода установлено, что формальдегид и следы воды являются единственными продуктами термической деструкции ПФА диола в изотермических условиях в исследованном интервале температур 120–230°. Энергия активации начальной скорости образования формальдегида при деструкции ПФА диола в жидкой фазе равна 15 ккал/моль.

На основании изложенного мы считаем, что процесс термической деструкции ПФА диола в «чистом виде», т. е. выше температуры плавления или в растворе, за исключением СЧ, представляет собой обратимую деполимеризацию, протекающую по предложенному в работах [6, 7] молекулярному механизму. В твердой фазе механизм деструкции не меняется, однако на него насылаются внешние проявления разнообразных физических факторов, связанных со структурой полимера в блоке.

На рис. 4 и 5 показаны кривые ТГА и ДТА термической деструкции ПФА диацетата и сополимера. Разложение сополимера характеризуется одним эндотермическим пиком ДТА и $E_{акт}$, равной 48 ккал/моль. Величина $E_{акт}$ постоянна во всем интервале температур, в котором происходит превращение сополимера.

Деструкция ПФА диацетата характеризуется двумя неразрешенными эндотермическими пиками ДТА. Температурная зависимость константы скорости деструкции ПФА диацетата, показанная на рис. 6, б, представляет ломанную линию, которая состоит из двух прямолинейных участков и переходной области между ними. Энергия активации в интервале 240–330°, вычисленная как тангенс угла наклона первого прямолинейного участка, равна 29 ккал/моль. Деструкция выше 350° протекает с $E_{акт}$ 51 ккал/моль.

На рис. 7 приведено комбинированное разложение ПФА диацетата, сначала в изотермическом режиме, а затем при постоянном повышении температуры. При 280° деструкция полимера прекращается после 6 час. нагревания. При повышении температуры выше 300° начинается разложение остав-

шейся части ПФА. Энергия активации этого процесса, вычисленная по кривой ТГА, равна 51 ккал/моль.

Таким образом, общая картина деструкции ПФА диацетата тождественна той, которую наблюдали при деструкции ПФА диола. В том и в другом случаях в полимере присутствует некоторое количество СЧ, деструкция которой выявляется в виде высокотемпературной стадии в общем процессе разложения. Известно, что деструкция ПФА диацетата при 222° начинается с концевых групп [16]. Этот механизм, очевидно, определяет низкотемпературную стадию процесса и характеризуется общей $E_{акт}$, равной 29 ккал/моль.

Согласно механизму образования СЧ в ПФА диоле в результате «гидридного перехода» при полимеризации [10, 11], по крайней мере половина стабильных молекул имеет формильные концевые группы. В многочисленных работах по крекингу низкомолекулярных сложных эфиров (например, в [17]) показано, что $E_{акт}$ брутто-процесса разложения ацетатов и формиатов сходного строения практически равны. Поэтому следовало бы ожидать, что $E_{акт}$ разложения СЧ ПФА диола, имеющей предполагаемое строение ПФА с формильными концевыми группами, будет равна ~30 ккал/моль, как и для ПФА диацетата. Однако $E_{акт}$ деструкции СЧ во всем интервале превращения равна 51 ккал/моль. Очевидно, что СЧ имеет другое строение.

Ранее, основываясь на факте образования алканов и алkenов при деструкции ПФА диола, мы предположили [18], что структура цепи ПФА $\sim \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O} \sim$ статистически нарушена группами С—С (одна группа на 10^3 — 10^4 мономерных звеньев), которые придают некоторым макромолекулам структуру «сополимера». Беличины энергий активации распада СЧ и сополимера очень близки (51 и 48 ккал/моль). Такое совпадение служит веским доводом в пользу предполагаемого строения СЧ ПФА диола. Для стабилизации ПФА нужно минимум две группы С—С в одной макромолекуле. Поскольку, как мы предполагаем, такие группы распределены в полимере статистически со средним шагом 10^3 — 10^4 мономерных звеньев, вероятность вхождения более чем одной группы С—С в макромолекулы, а следовательно, образование СЧ увеличивается с увеличением молекулярного веса полимера. Именно такая зависимость наблюдается на рис. 4 для ПФА диола.

Поскольку ацетилирование приводит к изменению лишь концевых групп, СЧ из ПФА диола переходит в ПФА диацетата. При низких температурах деструкция как ПФА диола, так и ПФА диацетата, имеющих строение «сополимера», представляет собой своеобразную термообработку, которая «очищает» сополимер от нестабильной части.

В продуктах термической деструкции СЧ и сополимера при температуре 350° масс-спектрометрическим методом кроме формальдегида были обнаружены водород, метилформиат, триоксан и следы других высших слизомеров ПФА. При деструкции сополимера, кроме того, образуется диоксолан. Высокое значение $E_{акт}$ брутто-процесса деструкции СЧ и сополимера, разнообразие продуктов, а также аналогия с модельным веществом (ДЭМГ-4) позволяют считать, что разрушение С—О—С-связей ПФА идет по радикальному механизму.

Низкотемпературная стадия деструкции ПФА диацетата, единственным продуктом которой является формальдегид, характеризуется сравнительно

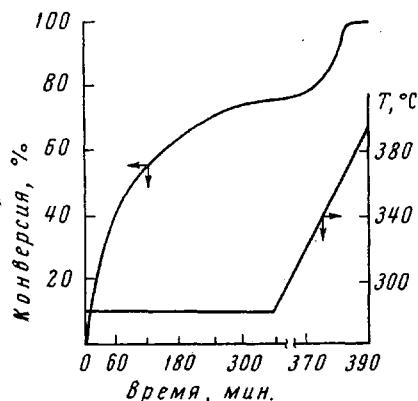


Рис. 7. Деструкция ПФА диацетата в комбинированном режиме нагревания. Масштаб по оси абсцисс изменен после 360 мин.

низкой энергией активации. По-видимому, нет никаких данных, которые противоречили бы предложенному Грасси [7] молекулярному механизму деструкции ПФА диацетата при низких температурах.

Авторы благодарны А. Г. Грузнову и Д. О. Зисману за представление некоторых образцов, а также Я. Г. Урману за снятие спектров ЯМР.

Выводы

1. Термическая деструкция диметилового эфира тетраоксиметиленгликоля — модели полиформальдегида — протекает по радикальному механизму.

2. Структура полиформальдегида в блоке оказывает решающее влияние на кинетические параметры термической деструкции полимера в твердой фазе.

3. Предложено строение стабильной части полиформальдегида с концепциями гидроксильными и ацетатными группами.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
18 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Meizlik, J. Berger, Chem. Průmysl, 12, 461, 1962.
2. G. Burnett, R. Bell, Trans. Faraday Soc., 34, 420, 1938.
3. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1954.
4. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya. Докл. АН СССР, 154, 631, 1964.
5. Л. А. Дудина, Диссертация, 1963.
6. H. Pernewiss, V. Jaacks, W. Kern, Makromolek. Chem., 100, 271, 1967.
7. N. Grassis, R. S. Roche, Makromolek. Chem., 112, 16, 1968.
8. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., 5, 861, 1963.
9. S. Igarashi, J. Mita, H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1160, 1964.
10. H. D. Hermann, E. Fisher, K. Weissertel, Makromolek. Chem., 90, 1, 1966.
11. K. Weissertel, E. Fisher, K. Gutweiler, H. D. Hermann, Angew. Chem., 79, 569, 1967.
12. W. Kern, H. Cherdron, Makromolek. Chem., 40, 101, 1960.
13. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Е. Н. Триицына, Н. С. Ениколовая, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 268.
14. M. Jaffe, B. Wunderlich, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216—217, 203, 1967.
15. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., 5, 986, 1963.
16. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., 4, 869, 1962.
17. A. Blades, Canad. J. Chem., 32, 366, 1954.
18. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, М. В. Котлев, Высокомолек. соед., Б10, 399, 1968.
19. Y. Iwasa, T. Imoto, J. Chem. Soc., Pure Chem. Sect. Japan, 84, 31, 1963.
20. Z. Sobieszewski, M. Waugh, Plaste und Kautschuk, 12, 270, 1965.

THERMAL DEGRADATION OF POLYFORMALDEHYDE

A. B. Blumenfeld, M. V. Kotlerev, B. M. Kovarskaya

Summary

Thermal degradation kinetics and products of polyformaldehyde (diol and diacetate), of copolymer of trioxane with 2% of dioxolane and of model compound (dimethyl ether of tetraoximethyleneglycole) have been investigated. Effect of the polymer structure in the solid state on degradation kinetic parameters has been observed. Structure of thermally stable part of polyformaldehyde (diol and diacetate) has been investigated.