

З.К. Зинович, И.В. Каменский

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФУРФУРОЛЬНО-КАРБАМИДНОГО ПОЛИМЕРА

Изучалось влияние воздействия кислорода на фурфурольно-карбамидный полимер ФК-2 при различных температурах. Как видно из рис. 1, кинетические кривые окисления полимера ФК-2 имеют S-образную форму, и процесс окисления сопровождается индукционным периодом, особенно четко выраженным при температуре 220°C. Это указывает на автокаталитический характер процесса окисления полимера ФК-2, который проходит, по-видимому, через стадию образования перекисных и гидроперекисных групп по механизму с вырожденным разветвлением. Такой механизм окисления, возможно, следует отнести за счет наличия легко окисляемых алифатических третичных радикалов.

При сравнении скоростей окисления полимера ФК-2 (рис. 2, кривая 1) и замещенных ароматических поликарбамидов, имеющих третичный атом азота (кривая 2) видно, что эти скорости

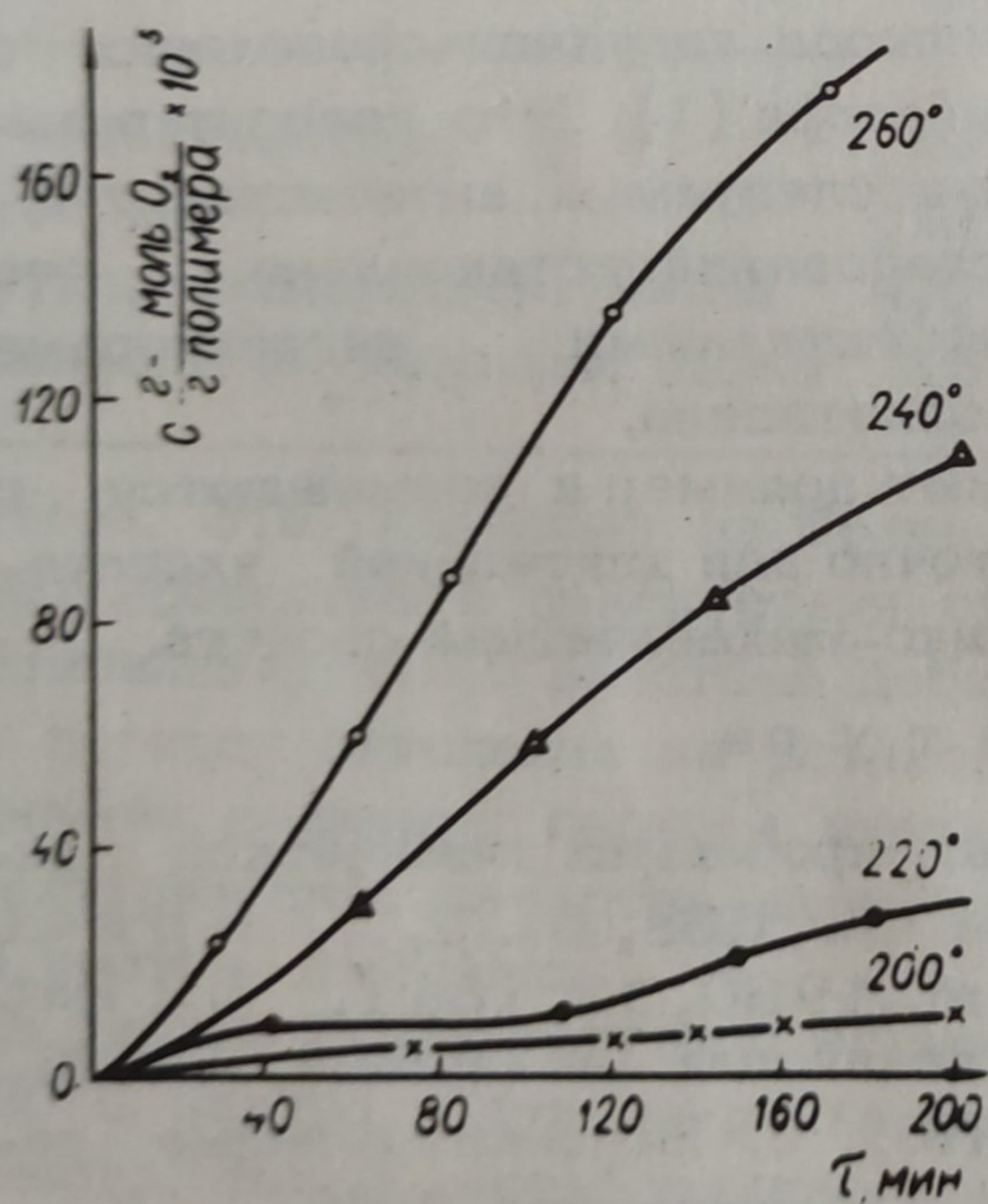


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при различных температурах полимером ФК-2 (начальное давление кислорода 200 мм рт. ст.).

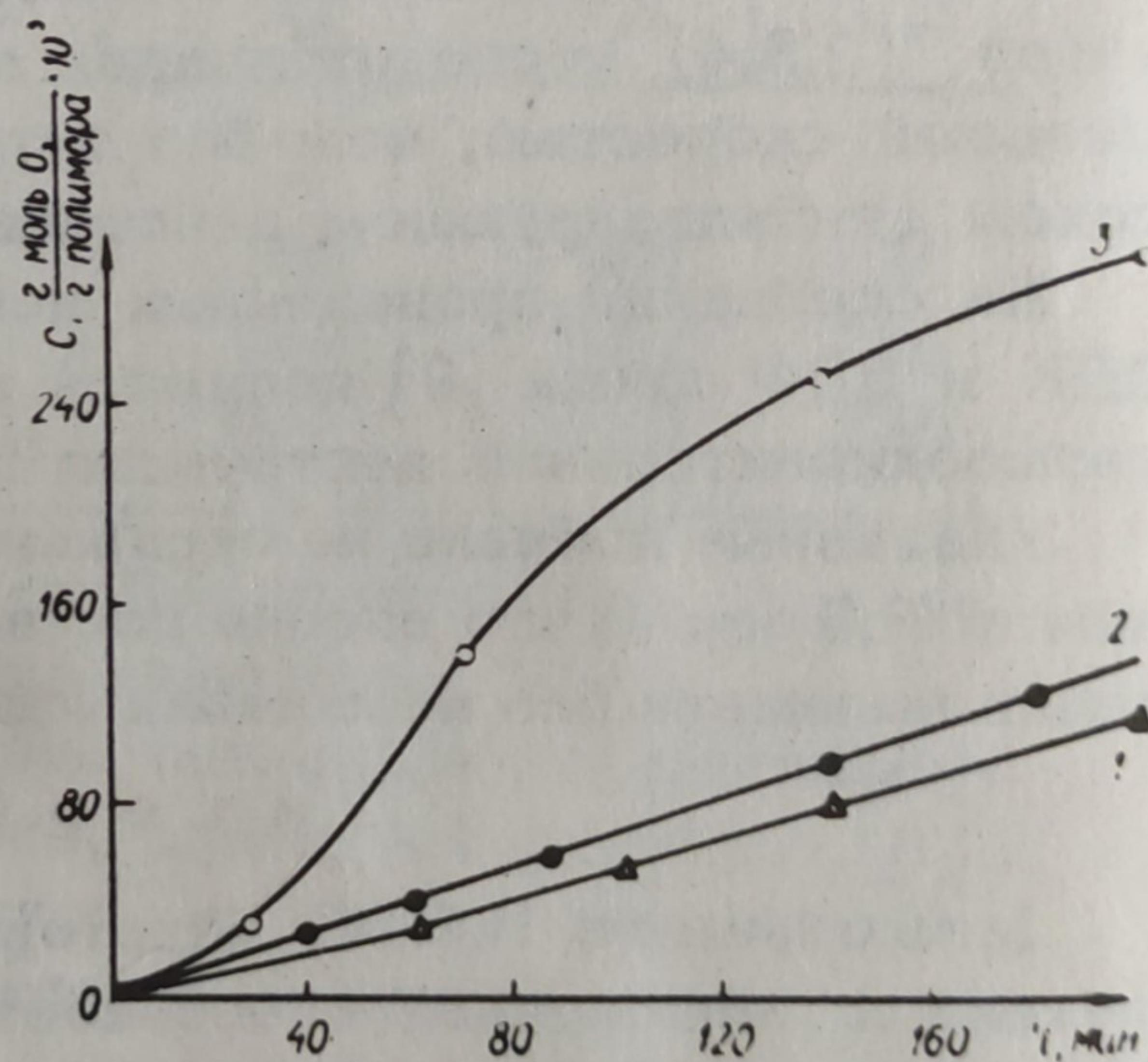


Рис. 2. Сравнение степени окисления полимера ФК-2 и ароматических поликарбамидов при температуре 240°C (начальное давление кислорода 200 мм рт. ст.):

1--полимер ФК-1; 2--поликарбамид II; 3--поликарбамид I.

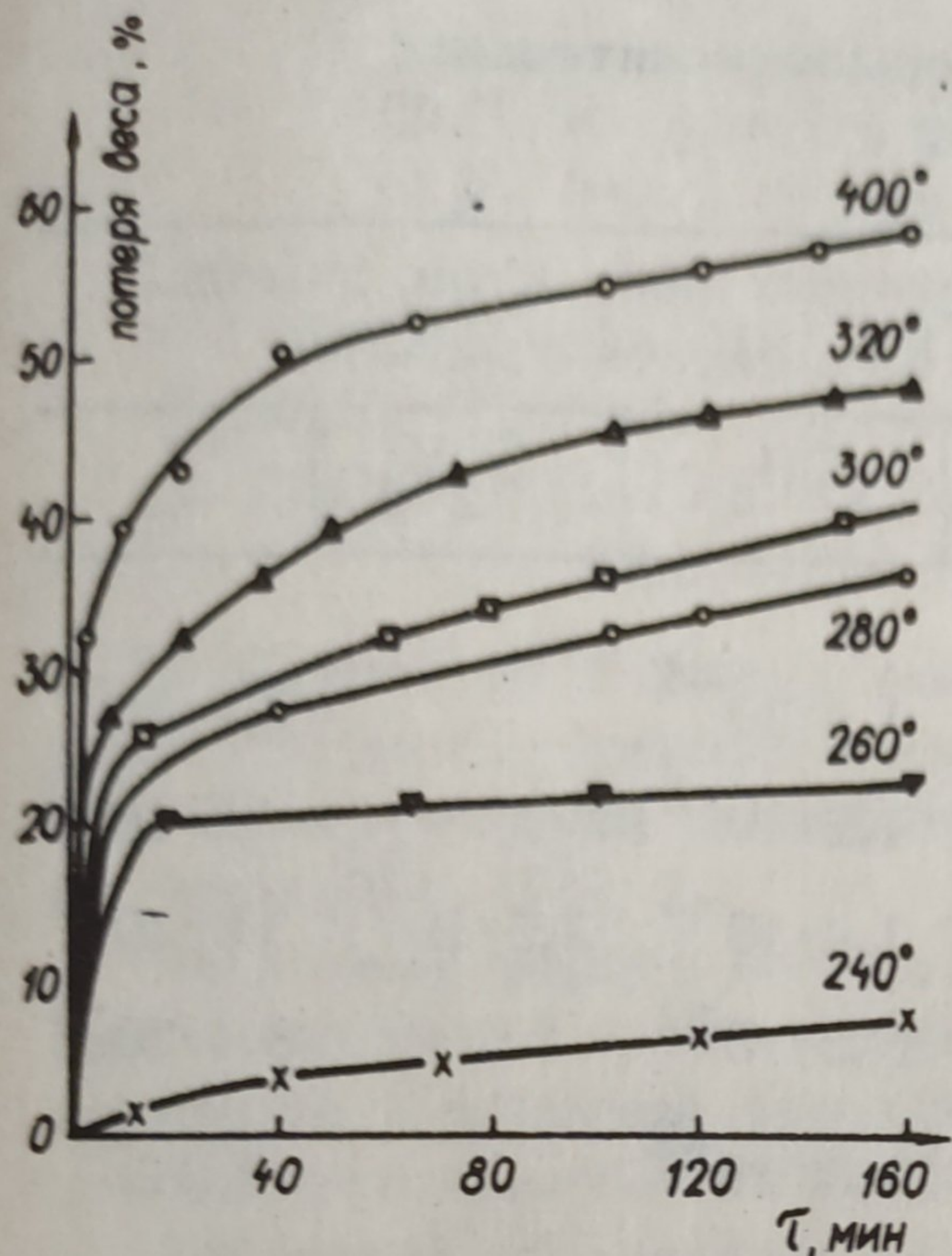


Рис. 3. Кинетические кривые потери веса в кислороде.

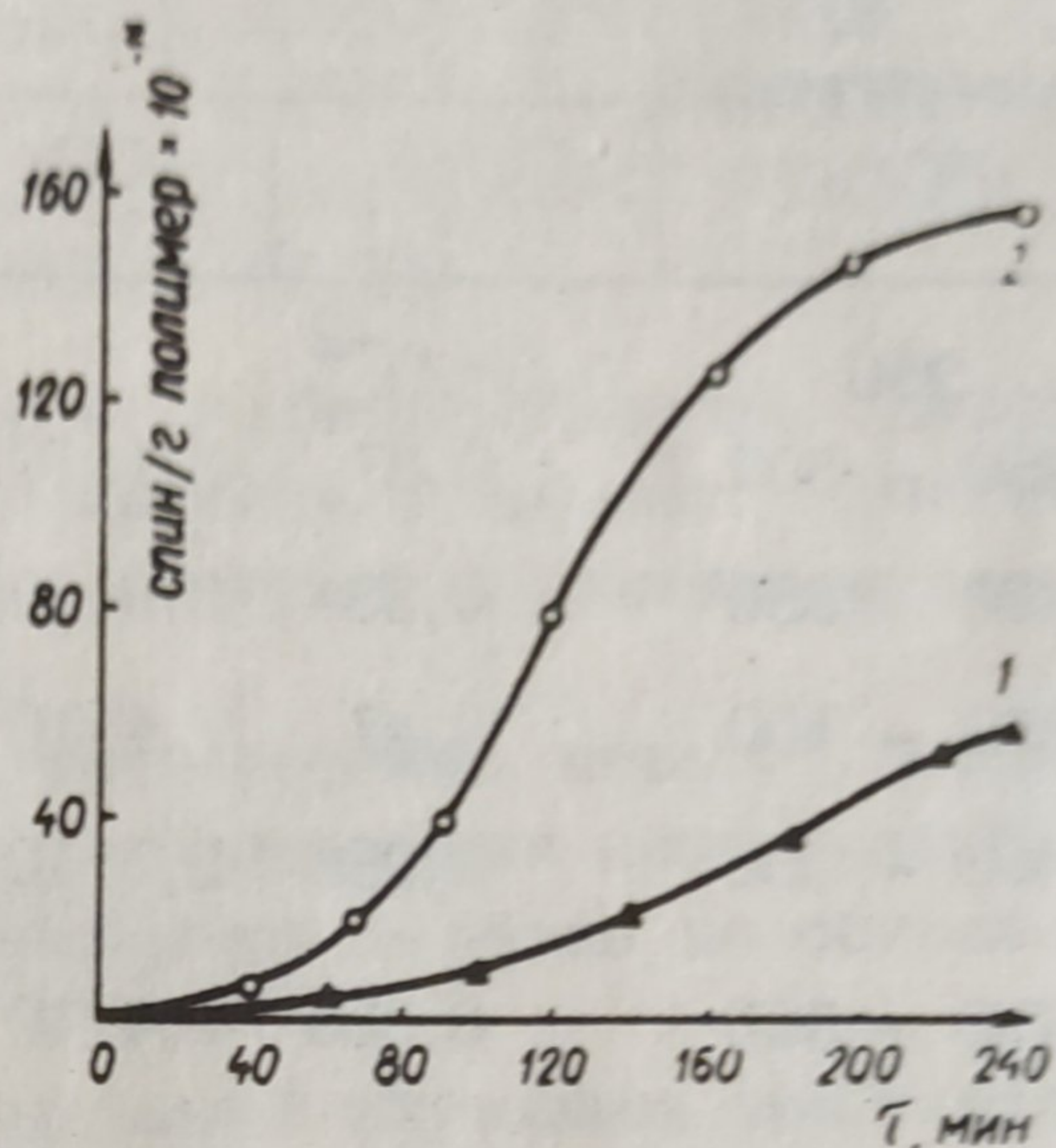


Рис. 4. Кривые накопления парамагнитных центров полимером ФК-2 при 400°С: 1 -- в аргоне; 2-- в кислороде.

соизмеримы. Как было показано в работах [1 - 3], наличие в поликарбамидах третичного атома азота оказывает стабилизирующее действие на процесс окисления. Указанное еще раз подтверждает, что в полимере ФК-2 также имеется третичный атом азота в мочевиной группе.

Исследование потерь веса ФК-2 в кислороде показало (рис. 3), что они увеличиваются незначительно по сравнению со случаем отсутствия кислорода. Указанное свидетельствует, что кислород почти не активизирует процесс распада названного полимера.

Анализ низкомолекулярных продуктов термоокислительной деструкции полимера ФК-2 подтверждает наличие двуокиси и окиси углерода, метана, водорода, а также этилена (табл. 1).

Анализ состава и количества газообразных продуктов термоокислительной деструкции (см. табл. 1) показывает, что присутствие кислорода значительно повышает выход окислов углерода и снижает выход углеводородов за счет их окисления.

Табл.1. Газообразные продукты термоокислительной деструкции полимера ФК-2

Температура, °С	Количество газообразных продуктов, г-моль/ /г-моль элементарного звена				
	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂
250	7,3 · 10 ⁻²				
250 - 300	0,37	3,1 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻⁴		0,7 · 10 ⁻⁵
300 - 350	0,33	3,6 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻⁴		5 · 10 ⁻⁵
350 - 400	0,47	7,4 · 10 ⁻²	1,4 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻⁵	3,6 · 10 ⁻⁵
400 - 450	0,288	2,7 · 10 ⁻²	5,3 · 10 ⁻³		8,4 · 10 ⁻⁴
450 - 500	0,333	3,4 · 10 ⁻²	1,9 · 10 ⁻²		7 · 10 ⁻³

Интересно отметить, что характеристические полосы в ИК-спектре полимера ФК-2, прогретого в аргоне, сильно размыты. Это указывает на накопление в полимере участков с развитым полисопряжением. Сказанное подтверждается также почернением прогретых образцов и накоплением в них парамагнитных центров (рис. 4), достигающих значительных концентраций.

Таким образом, хотя термический распад полимера начинается при температуре 240 - 260 °С, однако в процессе внутримолекулярных превращений его устойчивость к термическому и термоокислительному воздействию стабилизируется с сохранением значительной массы вещества.

Л и т е р а т у р а

1. Федотова О.Я., Горохов В.И., Колесников Г.С. Высокомолекулярные соединения. 1971, А - 9, 2144.
2. Тараканов О.Г., Кондрашова Л.Н. "Пластмассы", 1970, 36, №6.
3. Тараканов О.Г., Кондрашова Л.Н. Высокомолекулярные соединения. 1971, А - 3, 565.