

EFFECTIVE CATALYTIC COMPLEXES FOR LOW TEMPERATURE POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

B. L. Erusalimskii, I. V. Kulevskaya

Summary

The catalytic quantities of dimethylsulphoxide (DSO) considerably increase the polymerization rate in system acrylonitrile — RMgX — hydrocarbon at -75° . In difference with the process in the absence of DSO in the case described the polymerization can proceed up to quantitative polymer yield. It is supposed that the initiating species in DSO containing systems are coordinative complexes of $\text{RMgX}\cdot n\text{DSO}$ type.

УДК 66.095.26+678.55

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИОКСАНА БЕЗ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА

Глубокоуважаемый редактор!

Известно [1—4], что полимеризация триоксана в различных растворителях и расплаве, инициированная льюисовскими или протонными кислотами, протекает с индукционным периодом, который по существующим представлениям обусловлен по крайней мере установлением полимеризационно-деполимеризационного равновесия полиоксиметилен — формальдегид.

Нами показано, что полимеризация тщательно очищенного триоксана в присутствии триалкилоксониевых солей протекает без индукционного периода (рисунок, кривые *a* и *b*); формальдегид в этом случае не образуется.

Триоксан очищали следующим образом; многократно перекристаллизовывали из воды, азеотропной перегонкой с бензолом удаляли основную часть влаги. После отгонки растворителя триоксан трижды перекристаллизовывали из диэтилового эфира, кипятили над твердым KOH, а затем над калий-натриевым сплавом. Окончательно для удаления следов воды триоксан многократно обрабатывали в вакууме над калий-натрий-антраценовым зеркалом до образования синего цвета расплава.

Можно полагать, что обнаруженное нами специфичное протекание процесса полимеризации триоксана обусловлено образованием первичных активных центров несколько иного вида, чем это имеет место в работах, проводимых ранее.

Поскольку аналогичные опыты по полимеризации триоксана под действием триалкилоксониевых солей в присутствии добавок воды (кривая *c*) протекают с индукционным периодом и накоплением формальдегида, следует полагать, что важную роль в процессах инициирования подобного типа играет вода.

Выяснение механизма инициирования при полимеризации триоксана в присутствии различных катализитических систем продолжается.

Поступило в редакцию

12 VIII 1965

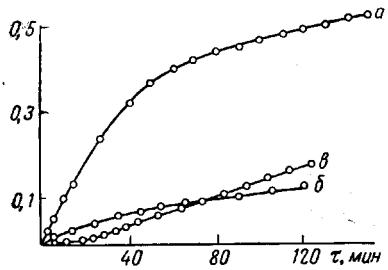
ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kegn, V. Jaacks, J. Polymer Sci., 48, 399, 1960.
2. M. Kućera, E. Spusta, J. Polymer Sci., A2, 344, 3, 1961.
3. Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 6, 2178, 1964.
4. L. Leese, M. W. Baumbege, Polymer, 6, 269, 1963.

POLYMERIZATION OF TRIOXANE WITHOUT INDUCTION PERIOD B. A. Rosenberg, V. I. Irjak, N. S. Enikolopyan

Summary

The polymerization of thoroughly purified trioxane in presence of trialkyloxonium salts proceeds without induction period in unhydrous conditions and with induction period in presence of water. In the first case there is also no formaldehyde formation. This fact enables to guess that the primary active centers in unhydrous conditions and in the presence of water are of different nature.



Полимеризация триоксана в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$, температура -20° :

a — $[\text{M}]_0 = 1,23 \text{ моль/л}$, $[\text{c}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; *b* — $[\text{M}]_0 = 0,60 \text{ моль/л}$, $[\text{c}] = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; *c* — $[\text{M}]_0 = 1,14 \text{ моль/л}$, $[\text{c}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

(По оси ординат — конверсия моль/л)

Б. А. Розенберг, В. И. Иржак,
Н. С. Ениколопян