

УДК 66.095.26:678.55

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИОКСАНА С ПОНИЖЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ
ПО ХОДУ РЕАКЦИИ

Г. П. Савушкина, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян

Ранее было показано [1, 2], что молекулярный вес полиоксиметилена сильно возрастает, если проводить полимеризацию триоксана в условиях переменного температурного режима. В [1] нами была использована следующая методика: полимеризацию проводили τ минут при температуре T_1 и затем при более низкой температуре T_2 ; общее время полимеризации оставляли постоянным. Было установлено, что зависимость молекулярного веса от τ носит экстремальный характер.

Целью настоящей работы является подробное изучение влияния температуры T_2 на выход и молекулярный вес полиоксиметилена.

Полимеризацию проводили в ампулах, продутых аргоном. Заполнение ампул мономером и катализатором проводили в токе аргона. После заполнения ампул и введения катализатора раствор перемешивали на магнитной мешалке, затем ампулу помещали в термостат с температурой 50° (T_1) и выдерживали в нем около 10 мин. (τ), затем ампулу переносили в термостат с более низкой температурой T_2 (от 0 до 40°), где выдерживали в течение двух час. Согласно результатам, полученным в [1], такой температурный режим соответствует максимальному молекулярному весу образующегося полимера. В качестве растворителя был использован бензол, концентрация триоксана составляла 5—7 моль/л.

Катализаторами служили SnCl_4 и эфират BF_3 .

Бензол, триоксан и катализаторы предварительно подвергали тщательной очистке и осушке. Бензол обрабатывали концентрированной серной кислотой, промывали раствором соды, затем водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием, металлическим натрием, перегоняли и хранили над металлическим натрием. Триоксан сушили в растворе в эфире щелочью, затем металлическим натрием; после отгонки эфира триоксан перегоняли над металлическим натрием на ректификационной колонке и отбирали фракцию с т. кип. $114,5^\circ$. Раствор триоксана в бензole перед опытом пропускали через колонку с молекулярными ситами марки Na, форма 4 А. Содержание воды в растворе триоксана, определяемое по методу Фишера, после осушки не превышало 0,005%. SnCl_4 перегоняли над P_2O_5 , раствор SnCl_4 в бензole хранили в атмосфере аргона. Эфират BF_3 перегоняли на вакуумной установке и хранили в запаянных ампулах.

На рис. 1 приведены кривые изменения молекулярного веса и выхода полимеров с температурой T_2 при полимеризации, инициируемой SnCl_4 . Понижение температуры от 50 до 30° очень мало меняет молекулярный вес полимера, однако дальнейшее уменьшение температуры приводит к резкому возрастанию молекулярных весов. При этом выход полимера даже несколько уменьшается, оставаясь в пределах 30—40%.

На рис. 2 показано изменение молекулярного веса и выхода полимеров от температуры T_2 при полимеризации в присутствии эфирата BF_3 для двух различных концентраций мономера. Зависимость молекулярного веса от T_2 (рис. 2, a) аналогична приведенной выше для случая SnCl_4 .

Здесь также характерно увеличение молекулярного веса при температуре ниже 30°. В отличие от опытов с SnCl_4 выход полимеров при использовании эфирата BF_3 изменяется симбатно изменению молекулярного веса (рис. 2, б). Таким образом, как в случае SnCl_4 , так и в случае эфирата BF_3 при понижении температуры T_2 наблюдается заметное увеличение молекулярных весов. При этом характер зависимостей выхода полимера от T_2 для этих двух катализаторов оказывается различным.

Поскольку увеличение молекулярного веса характерно для обоих типов катализаторов, а число макромолекул, пропорциональное отношению

количество прореагированного мономера к молекулярному весу полученного полимера, изменяется по-разному для разных катализаторов, следует заключить, что изменение молекулярного веса не связано с влиянием температуры на стадию инициирования.

Анализ различных факторов, влияющих на молекулярный вес полиоксиметилена при полимеризации триоксана с изменением температуры по ходу реакции, показывает, что рост молекулярного веса при уменьшении T_2 обусловлен разделением реакционной среды на две фазы. Из-за ограниченной растворимости триоксана с понижением температуры происходит частичное выпадение его из раствора [3] и полимеризация происходит одновременно в жидкой и твердой фазах. При этом молекулярный вес полимера, который образуется в твердой фазе, определяется коли-

Рис. 1. Изменение молекулярного веса (1) и конверсии (2) от температуры перестановки (T_2)

Концентрация (моль/л): триоксана — 5,7; SnCl_4 — $4,2 \cdot 10^{-3}$. Общая продолжительность реакции — 120 мин.; перестановка — через 10 мин.

чество дефектов в кристаллах триоксана [4] и оказывается выше, чем в жидкой фазе. С понижением T_2 доля высокомолекулярного полимера, образовавшегося в твердой фазе, возрастает, что приводит к увеличению среднего молекулярного веса всего полимера. Полученный экспериментально характер изменения молекулярного веса с T_2 можно описать с

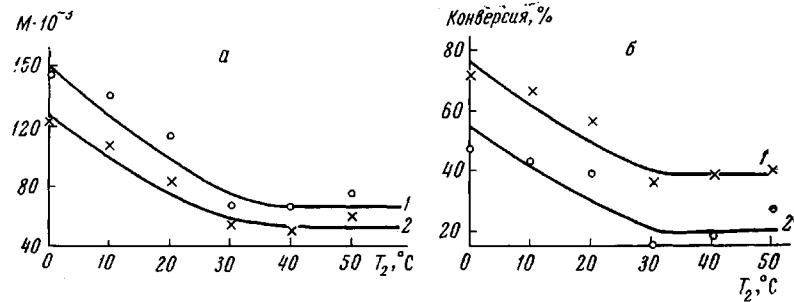


Рис. 2. Изменение молекулярного веса (а) и конверсии (б) от температуры перестановки (T_2)

Концентрация (моль/л): триоксана — 7,65 (1) и 6,2 (2), эфирата BF_3 — $1,54 \cdot 10^{-3}$ (1) и $3 \cdot 10^{-3}$ (2). Общее время реакции 120 мин., перестановка — через 10 мин.

помощью упрощенной модели, использующей данные о растворимости триоксана в бензole [3]. Зависимость количества триоксана, выпадающего из раствора, от T_2 для разных исходных концентраций триоксана, использованных в работе, приведена на рис. 3. Заметное выпадение твердой фазы наблюдается около 30°, т. е. в этой же области, где происходит увеличение молекулярных весов полимера. Приняв, что молекулярные веса в жидкой и твердой фазах ($M_{ж}$ и $M_{тв}$) не зависят от тем-

пературы, а выходы $q_{ж}$ и $q_{тв}$ пропорциональны количеству триоксана в твердой и жидкой фазах, соответственно, получим формулу:

$$M = \frac{M_{тв}q_{тв} + M_{ж}\cdot q_{ж}}{q_{тв} + q_{ж}} \quad (1)$$

Предположение о пропорциональности выхода полимера, образующегося в твердой фазе, количеству триоксана в твердой фазе естественно, поскольку концентрация триоксана в твердой фазе всегда одна и та же. В жидкой фазе из-за уменьшения концентраций триоксана выход полимера может падать быстрее, чем концентрация триоксана. Последний факт должен приводить в соответствии с формулой (1) к более быстрому росту молекулярного веса с понижением температуры.

Предположение о независимости $M_{ж}$ и $M_{тв}$ от T_2 находит следующее экспериментальное подтверждение. Нами была исследована зависимость молекулярного веса от T_2 при полимеризации триоксана в блоке ($T_1 = 70^\circ$). При T_2 ниже 50° , когда реакция в основном протекает в твердой фазе, молекулярные веса не зависят от температуры (рис. 4). Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что $M_{ж}$ также не зависит от T_2 , по крайней мере в интервале от 50° до 30° .

Кривые, рассчитанные по формуле (1) (рис. 5), правильно описывают характер изменения молекулярного веса от температуры.

Различный характер зависимости выхода полимера от температуры в случае SnCl_4 и эфирата BF_3 (рис. 1 и 2, 6) свидетельствует о разных механизмах инициирования для этих двух катализаторов: в случае эфирата BF_3 число растущих полимерных цепей, рассчитанное как отношение количества мономера к молекулярному весу полимера,

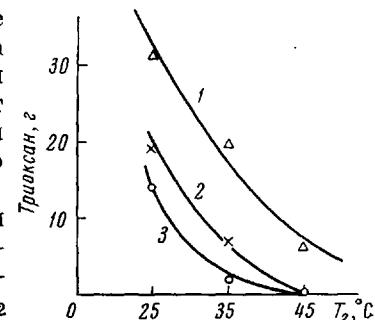


Рис. 3. Количество триоксана (2), выпадающее из 100 г раствора в бензоле при 45° , 35° и 25° (рассчитано по данным Уоккера [3])

Концентрация триоксана (моль/л):
1 — 7,65; 2 — 6,20; 3 — 5,70

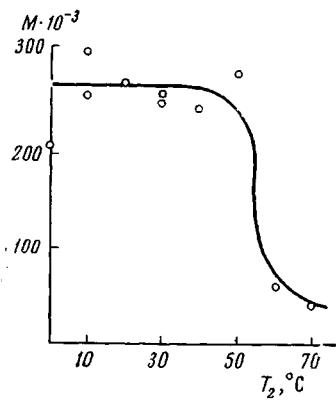


Рис. 4. Изменение молекулярного веса от температуры T_2 для полимеризации триоксана в расплаве при 70° . Концентрация эфирата BF_3 — $5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л

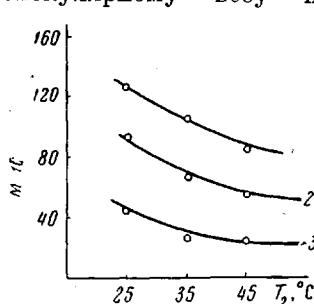


Рис. 5. Изменение молекулярного веса от T_2 , рассчитанное теоретически для рабочих концентраций мономера (моль/л):
1 — 7,65; 2 — 6,20; 3 — 5,70

практически не зависит от температуры, а в случае SnCl_4 оно уменьшается с понижением температуры. Различный характер инициирования для этих двух катализаторов катионного типа наблюдался нами ранее при полимеризации триоксана в присутствии муравьиной кислоты [5].

Таким образом, при получении высокомолекулярного полиоксиметилена с использованием метода понижения температуры по ходу реакции необходимо учитывать, что образование полимера происходит в двух различных фазах с разным отношением эффективных констант скоростей роста и обрыва цепи.

Выводы

1. Изучена полимеризация триоксана в бензоле с понижением температуры по ходу реакции от T_1 до T_2 и использованием в качестве катализатора эфирата BF_3 и SnCl_4 .
2. Найдено, что для обоих катализаторов молекулярный вес полимера увеличивается с понижением T_2 . Выход полимера изменяется аналогично изменению молекулярного веса в случае эфирата BF_3 и практически не зависит от T_2 в случае SnCl_4 . Полученные зависимости объяснены разделением реакционной среды на две фазы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Савушкина, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А10, 70, 1968.
2. F. Morelli, G. Masetti, E. Butta, M. Baccaredda, J. Polymer Sci., A3, 2441, 1965.
3. Дж. Ф. Уоккер. Формальдегид, изд-во «Москва», 1957, стр. 171.
4. Ал. Ал. Берлин, Г. М. Трофимова, Л. К. Пахомова, Э. В. Прут, И. М. Баркалов, Н. С. Ениколопян, В. И. Гольданский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
5. Г. П. Савушкина, В. В. Иванов, Г. М. Тарасова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А9, 975, 1967.

POLYMERIZATION OF TRIOXANE WITH LOWERING TEMPERATURE IN COURSE OF REACTION

G. P. Savushkina, V. V. Ivanov, N. S. Enikolopyan

Summary

Polymerization of trioxane in benzene with lowering temperature in course of reaction (from T_1 to T_2) has been studied. Molecular weights of the polymers obtained on catalysts SnCl_4 and BF_3 etherate is increased with T_2 decrease. Polymer yield goes in parallel with molecular weight in case of BF_3 etherate and practically independent on T_2 in case of SnCl_4 . The obtained dependences are explained by separation of reaction medium on two phases.
