

УДК 541.64 : 547.27

О РАВНОВЕСИИ В СИСТЕМЕ  
ТРИОКСАН — ТЕТРАОКСАН — ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН*К. А. Богданова, Г. В. Ракова, А. л. А. л. Берлин,  
Н. С. Ениколопян*

Ранее нами было показано, что полимеризация триоксана является сложным обратимым процессом, включающим равновесия между тремя мономерными формами: триоксаном (TO), тетраоксаном (TTO), формальдегидом ( $\Phi$ ) и полимером [1, 2]



где П — полимер.

Образующийся полимер — полиоксиметилен (ПОМ) нерастворим в реакционной среде при температурах, близких к комнатной. Поэтому система равновесных реакций (1) осложняется равновесиями мономеров и растворенного полимера с твердым полимером. В работе [2] приведен подробный теоретический анализ кинетики обратимой полимеризации в присутствии твердого полимера, в частности в системе  $\Phi$  — полимер, в которой образуются полимеризационноспособные олигомеры — TO и TTO.

Из кинетических закономерностей нами были определены равновесные концентрации TO ( $[TO]_p$ ) и TTO ( $[TTO]_p$ ) для перехода мономер — полимер, растворенный в ряде растворителей [1]. Значение равновесных концентраций зависит от природы растворителя, поскольку с заменой растворителя меняется растворимость как цепи ПОМ, так и мономеров.  $[TO]_p$  оказалась равной 2,5 в хлористом метилене и 1,5 моль/л в нитробензоле (НБ),  $[TTO]_p$  в тех же растворителях — 0,1—0,12 моль/л при 25°.

В данной работе приводятся результаты исследования равновесия TO — TTO — ПОМ в гомогенных условиях и в присутствии твердого полимера.

Гомогенное проведение реакции осуществляли в НБ при 150° в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$ . В качестве исходных веществ использовали TO, TTO и ПОМ, полученный различными способами. Из табл. 1 следует, что тип ПОМ (политриоксан, полиформальдегид анионный и катионный, ацетилированный  $\alpha$ -полиоксиметилен), а также длина полимерной цепочки (молекулярный вес  $M$  от 26 000 до 160 000) не влияют на состав и соотношение равновесных продуктов. В случае использования параформа и неацетилированного  $\alpha$ -полиоксиметилена количества TO и TTO в продуктах отличаются от получаемых при других исходных реагентах: содержание TO уменьшается, а TTO увеличивается. Это, возможно, обусловлено протеканием побочных реакций за счет значительного количества концевых гидроксильных групп в исходных полимерах; в этом случае на хроматограммах наблюдали дополнительные пики. Изменение концентрации используемого катализатора от  $1,5 \cdot 10^{-3}$  до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л не отражается на результатах анализа.

Таблица 1

Состав продуктов полимеризационно-деполимеризационного равновесия  
в системе ТО — ТТО — ПОМ в гомогенных условиях в НБ  
(Концентрация исходного вещества — 1 моль/л\*; температурный режим 150—74° \*\*)

Исходное вещество	Концентрация $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 10^3$ , моль/л	Мол. вес	Концентрация продуктов ***, моль/л	
			ТО	ТТО
ПОМ из ТО	1,8	100 000	0,84	0,069
»	15,0	100 000	0,86	0,063
»	1,5	26 000	0,85	0,065
ПОМ из Ф (катионный)	1,5	56 000	0,81	0,060
ПОМ из Ф (анионный)	1,5	160 000	0,91	0,068
Параформ	1,8	<3000	0,65	0,111
$\alpha$ -ПОМ	1,5	3000—5000	0,65	0,112
$\alpha$ -ПОМ (апетилированный)	1,5	—	0,78	0,076
ТО	1,8	90	0,84	0,069
ТТО	2,5	120	0,86	0,061

\* Концентрация ПОМ дана в расчете на моль ТО.  
\*\* Растворение исходного продукта и реакцию проводили при 150, обрыв реакции — при 74°.

\*\*\* Равновесную концентрацию Ф не определяли.

Оценка  $[\text{TO}]_p$  в равновесии  $\text{TO}_{p,p} \rightleftharpoons \Pi^*_{p,p}$  была сделана из зависимости температуры появления в растворе твердого полимера от исходной концентрации ТО (рис. 1). Такой способ определения равновесной концентрации основан на том, что кривая зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера имеет резкий перегиб при концентрации мономера, равной его концентрации, равновесной по отношению к растворенному полимеру [2]. Поэтому в процессе снижения температуры в некоторый момент раствор достигает критического состояния, при котором

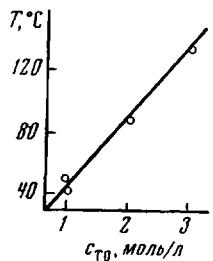


Рис. 1

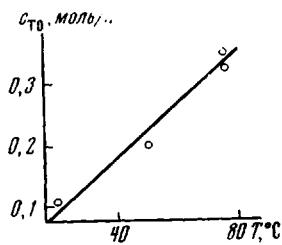


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры появления в растворе твердого полимера от исходной концентрации ТО

Рис. 2. Температурная зависимость равновесной концентрации ТО над твердым полимером в НБ

начинается быстрая полимеризация и выделение твердого полимера; эту температуру можно считать равновесной для системы раствор ТО с данной концентрацией — растворенный полимер (бесконечно большого молекулярного веса). Однако точность такого метода невелика. Темпера́та́ полимеризации, определенная из этой зависимости,  $\sim 3$  ккал/моль.

Опыты в присутствии полимера проводили при 20—70° в НБ и *n*-декане (ДК) (при этих температурах полимер нерастворим в данных растворителях). Было обнаружено, что состав продуктов тот же, что и при гомогенном равновесии, но количества ТО и ТТО значительно меньше

\* В индексе р.р — раствор.

(табл. 2). Равновесие по отношению к твердому полимеру устанавливается медленнее, чем к растворенному. Соотношение ТО и ТТО не зависит от природы катализатора ( $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4$ ), от концентрации катализатора ( $1,5 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л), от количества взятого полимера и его молекулярного веса. Молекулярный вес оставшегося полимера значительно ниже, чем исходного, но достаточно высок для того, чтобы считать макромолекулу, находящуюся в твердой фазе, бесконечно длинной.

Таблица 2  
Гетерогенное разложение ПОМ

Растворитель	Мол. вес исходного полимера	<sup>*</sup> ПОМ	$c_{\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$ , моль/л	T, °C	Время реакции, часы	Мол. вес оставшегося полимера	Концентрация продуктов ***, моль/л	
							ТО	ТТО
НБ	96 000	1	0,15	74	10	14 000	0,35	0,019
	96 000	1	0,15	74	7	22 000	0,35	0,020
	103 000	1	0,15	74	5	13 000	0,31	0,019
	103 000	1	1,5	74	5	26 000	0,34	0,019
	—	0,5	1,0 **	74	5	—	0,37	0,018
	—	0,5	1,0	74	0,5	—	0,31	0,017
	—	0,5	1,0	74	1,5	—	0,32	0,017
	—	0,5	1,0	74	2,5	—	0,35	0,018
	—	0,5	1,0	74	3,5	—	0,36	0,020
	26 000	1	0,15	74	8	—	0,36	0,020
	26 000	1	1,5	74	6	7000	0,36	0,020
	150 000	0,5	1,5	50	7,5	—	0,20	0,012
	150 000	0,5	1,5	20	24	—	0,10	0,006
	ДК	150 000	0,5	0,1	74	7	—	1,0 · 10 <sup>-2</sup>
	96 000	0,15	0,15	74	7	17 000	8,0 · 10 <sup>-3</sup>	»
	103 000	0,15	1,5	74	5	—	8,6 · 10 <sup>-3</sup>	»
	26 000	1	0,15	74	6	8000	4,6 · 10 <sup>-3</sup>	»
	150 000	0,5	0,15	20	24	—	3,0 · 10 <sup>-3</sup>	»

\* Концентрация ПОМ дана в расчете на моль звеньев ТО.

\*\* Катализатор  $\text{SnCl}_4$ .

\*\*\* Равновесную концентрацию формальдегида не определяли.

Количественный состав продуктов заметно меняется с температурой. Из температурной зависимости  $[TO]_p$  (рис. 2) и  $[TTO]_p$  по отношению к твердому полимеру в НБ оценены тепловые эффекты переходов  $\text{TO}_{p,p} \rightarrow \Pi_{\text{тв}}$  и  $\text{TTO}_{p,p} \rightarrow \Pi_{\text{тв}}$ . Они оказались равными 4,6 для ТО и 4,2 ккал/моль для ТТО. В случае ТО найденное значение находится в хорошем соответствии с  $\Delta H$ , определенным нами термохимическим методом ( $-5,1$  ккал/моль). Для ТТО  $\Delta H$  имеет заниженное значение по сравнению с величиной  $-6,2$  ккал/моль, найденной калориметрически [3].

Особенно сильно сказывается на равновесии природа растворителя. Так, при применении ДК качественный состав продуктов равновесия значительно отличается от состава в НБ: ТО на два порядка меньше, чем в НБ, а ТТО практически отсутствует.

Таким образом,  $[TO]_p$  по отношению к твердому полимеру при 74° равна 0,35 в НБ и  $0,005$ — $0,010$  моль/л в ДК;  $[TTO]_p$  в НБ  $-0,02$ , в ДК  $<10^{-3}$  моль/л. Относительный коэффициент распределения ТО при 20° в НБ и ДК равен  $\sim 20$ . Поскольку НБ и ДК взаиморастворимы, коэффициент распределения ТО в них определяли следующим образом. К растворам ТО добавляли воду и определяли отношение концентрации сто в растворителе к сто в  $\text{H}_2\text{O}$ , затем из этого соотношения находили отношение сто в НБ к сто в ДК. Использовали растворы таких концентраций,

при которых объем фаз оставался неизменным. Определение ТО произвели хроматографически. Как видно из табл. 2, соотношение равновесных концентраций ТО в этих растворителях при 20° равно 30 (в  $C_6H_5NO_2$  — 0,104, в  $n-C_{10}H_{22}$  — 0,003 моль/л), что близко к полученному коэффициенту распределения.

В литературе имеются некоторые сведения относительно  $[TO]_p$  в разных растворителях. По данным работы [4], в НБ при 25° она равна

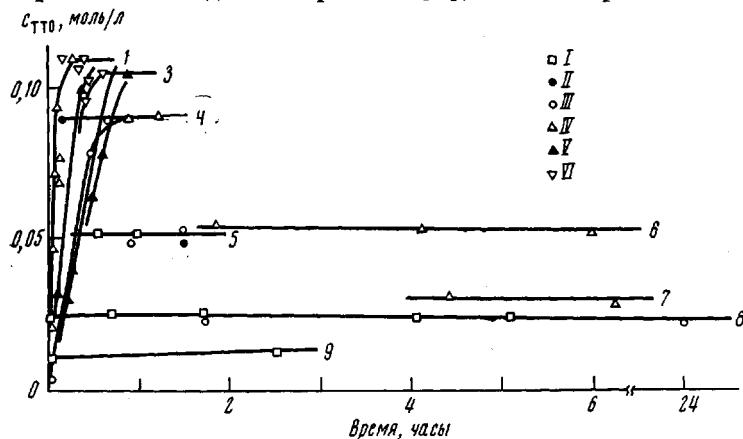


Рис. 3. Кинетика накопления ТТО при полимеризации ТО в НБ. Концентрация ТО (моль/л): 3,0 (1); 4,2 (2); 2,6 (3); 1,5 (4); 0,8 (5); 0,75 (6); 0,4 (7, 8) и 0,25 (9); концентрация  $BF_3(C_2H_5)_2O$  (моль/л):  $2,2 \cdot 10^{-2}$  (I);  $3 \cdot 10^{-3}$  (II);  $6,3 \cdot 10^{-4}$  (III); концентрация  $SnCl_4$  (моль/л):  $1 \cdot 10^{-3}$  (IV);  $5,0 \cdot 10^{-4}$  (V);  $3,2 \cdot 10^{-4}$  (VI)

0,2 моль/л и характеризуется как концентрация, ниже которой не может полимеризоваться ТО. Приведенная концентрация, вероятно, характеризует равновесие  $TO_p \rightleftharpoons T_TO$ . Эти же авторы [5] оценивают  $[TO]_p$  при 60° в дихлорэтане величиной  $\sim 0,4$  моль/л.

Недавно японские исследователи опубликовали результаты по определению  $[TO]_p$  по отношению к растворенному полимеру при 30° в ряде растворителей [6]: в бензole — 0,05, в дихлорэтане — 0,13, в НБ — 0,19 моль/л. Авторы определяли количество образующегося ТО и полимера при полимеризации ТТО с низкими исходными концентрациями, затем экстраполяцией к нулевому выходу твердого полимера находили концентрацию ТО, которая и оценивалась ими как равновесная по отношению к растворенному полимеру. Такой метод нам кажется неправильным. При начальных концентрациях ТТО, близких к равновесной (0,11—0,12 моль/л), полимер не будет образовываться и практически весь ТТО перейдет в ТО. Соответствующую концентрацию ТО нельзя считать равновесной, поскольку образование ТО будет ограничено расходом ТТО. Равновесие ТО и ТТО с растворенными олигомерами (с некоторым средним молекулярным весом) действительно устанавливается. Однако при этом равновесные концентрации ТО и ТТО зависят от среднего молекулярного веса олигомеров.

Таким образом, в данном случае при полимеризации одного мономера другой должен накапливаться до стационарной концентрации, которая зависит от концентрации полимеризующегося мономера. Это означает, что во время полимеризации все мономеры находятся в равновесии по отношению друг к другу, но система в целом неравновесна и стремится к образованию полимера. Так, нами было показано, что при полимеризации ТО накопление ТТО действительно происходит до некоторой предельной концентрации, величина которой возрастает с увеличением концентрации ТО, но, начиная с некоторой начальной концентрации ТО, остается неиз-

менной (рис. 3). На величину предельной концентрации не влияет ни тип, ни концентрация катализатора, при этом изменяется лишь скорость накопления ТТО.

### Экспериментальная часть

ТО перегоняли над металлическим натрием на ректификационной колонке (т. кип. 112°), хранили в вакууме над натрием.

ТТО использовали хроматографически чистый без дополнительной осушки, сублимировали в реакционные ампулы в вакууме (т. пл. 111,5°).

НБ подвергали дробной кристаллизации, сушили пятиокисью фосфора и перегоняли при пониженном давлении (т. кип. 93,5°/20 мм).

ДК встраивали с концентрированной серной кислотой, затем с раствором щелочи и водой, сушили щелочью, перегоняли над натрием (т. кип. 173°), хранили над натрием.

Бензол обрабатывали концентрированной серной кислотой, раствором щелочи и водой, перегоняли над натрием (т. кип. 80—81°).  $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4$  перегоняли в вакууме, дозировали определенные навески в маленькие ампулы, из которых готовили растворы необходимых концентраций в бензole.

Опыты по изучению полимеризационно-деполимеризационного равновесия проводили в запаянных ампулах, снабженных бойком для разбивания тонкостенной ампулы с навеской катализатора и имеющих вторую камеру, в которой находится обрыватель реакции.

При гомогенном проведении реакции ампулу, содержащую исходные продукты, запаивали и помещали в термостат при 150° на 10 мин.; за это время происходит полное растворение взятого ПОМ. Затем разбивали ампулу с катализатором и через 5 мин. переносили реакционную ампулу из термостата с температурой 150° в термостат с температурой 74°. Через 10 мин. реакцию прекращали, разбивая перегородку второй камеры, содержащей аммиачный раствор метанола. Понижение температуры до 74° вызвано методическими трудностями обрыва реакции при высокой температуре. В гетерогенных условиях опыт проводили аналогичным образом, но без предварительного растворения полимера, и обрывали реакцию при температуре опыта.

Было показано, что равновесие в системе, как и все равновесия ионного характера в конденсированной фазе, достигается быстро (в течение нескольких минут). Длительное выдерживание системы при высокой температуре неподобрано из-за возможности протекания вторичных реакций в присутствии кислотного агента, в частности различных конденсационных реакций с Ф.

Ранее нами было показано, что данная равновесная система (ТО — ТТО — Ф) достаточно лабильна [1]. Состав продуктов как при снижении температуры от 150° до 25° и при последующем подъеме до 70°, так и при прямом снижении температуры от 150 до 70° практически одинаков.

Анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе Перкин — Елмер (колонка — ПЭГ-6000 длиной 2 м, детектор — катарометр, 170°,  $P_{\text{He}} = 0,4 \text{ кГ/см}^2$ , объем пробы — 10 мкл.). Концентрации ТО и ТТО определяли по калибровочным кривым.

Определение концентраций ТТО, образующегося при полимеризации ТО, также проводили хроматографически. Для этого через определенные интервалы времени из реакционной смеси отбирали пробы (1 мкл) и обрывали полимеризацию в пробе введением аммиачного раствора метанола (0,3 мкл).

Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрическим методом в диметилформамиде при 150°.

### Выводы

1. Показано, что система триоксан (ТО) — тетраоксан (ТТО) — полиоксиметилен (ПОМ) в гомогенных условиях и в присутствии твердого полимера является равновесной.

2. Установлено, что при гомогенном и гетерогенном проведении реакции состав компонентов равновесия (ТО и ТТО) не зависит от типа исходного ПОМ, его молекулярного веса, природы ( $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4$ ) и концентрации катализатора.

3. Определены равновесные концентрации ТО и ТТО по отношению к твердому полимеру. Показано, что величины их существенно изменяются с температурой и природой растворителя (нитробензол, *n*-декан).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 184, 1128, 1969.
  2. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 2671, 1969.
  3. К. А. Богданова, А. К. Бонецкая, Ал. Ал. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 197, 618, 1971.
  4. V. Jaaks, Makromolek. Chem., 101, 33, 1967.
  5. V. Yaaks, H. Frank, E. Grünberger, W. Kern, Makromolek. Chem., 115, 290, 1968.
  6. T. Miki, T. Higashimura, S. Okamura, J. Polymer Sci., 8, A-1, 157, 1970.
- 

## ON THE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM TRIOXANE-TETRAOXANE-POLYOXYMETHYLENE

**K. A. Bogdanova, G. V. Rakova, Al. Al. Berlin,  
N. S. Enikolopyan**

### Summary

The system trioxane (TO)-tetraoxane (TTO)-polyoxymethylene has been studied at 20-150° in the presence of  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  and  $\text{SnCl}_4$  in nitrobenzene and decane. It is shown that under homogeneous conditions in the presence of solid polymer the system studied is in equilibrium. The presence of a solid polymer alters significantly the quantitative composition of the equilibrium products. The equilibrium concentrations of TO and TTO with respect to solid polymer have been determined at 74°:  $c_{\text{TO}} = 0,35 \text{ mole/l}$ ,  $c_{\text{TTO}} = 0,02 \text{ mole/l}$  in nitrobenzene and  $c_{\text{TO}} = 0,005-0,010 \text{ mole/l}$ ,  $c_{\text{TTO}} < 10^{-3} \text{ mole/l}$  in decane. The temperature dependences of the equilibrium concentrations of TO and TTO in nitrobenzene have been obtained.

---