

Получение эластичных полимеров катионной полимеризацией ацетальдегида

Н. Г. Карапетян, Г. В. Мовсисян, С. М. Восканян и Г. А. Чухаджян

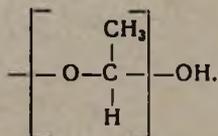
Изучена полимеризация ацетальдегида на различных катализаторах катионного характера: BF_3 -эфират, H_2SO_4 , AlCl_3 и SbF_3 при -78° в массе с целью получения эластичных, способных к вулканизации, каучукоподобных материалов.

Процесс полимеризации на указанных катализаторах длителен, получаемые полимеры содержат большое количество низкомолекулярных примесей и результаты опытов плохо воспроизводимы. Впервые для полимеризации ацетальдегида в качестве катализаторов были применены ионообменные смолы, катиониты марки КУ-1, КУ-1 «Г», КУ-5М и КУ-6 «Г». В результате получены эластичные, каучукоподобные полимеры. На ионообменных смолах процесс полимеризации происходит до конца, с приемлемой скоростью (1—2 часа); результаты опытов хорошо воспроизводимы, катализатор не теряет активности после одной операции и легко регенерируется.

Ацетальдегид, в зависимости от механизма полимеризации, образует эластичные, каучукообразные или твердые порошкообразные полимерные материалы [1].

Эластичный полимер ацетальдегида впервые был получен в 1936 г. [2] полимеризацией на границе раздела фаз (-123°) путем многократного перевода его из жидкого состояния в кристаллическое. Работы эти представляли большой теоретический интерес, так как показали принципиальную возможность получения полимерных материалов на базе ацетальдегида.

Позднее, в 1959 году, было установлено [3], что кристаллизация не является единственным условием полимеризации ацетальдегида; если применять некоторые катализаторы, то удастся полимеризовать его при температуре -60° , -80° . После опубликования упомянутых работ интерес к полимеризации ацетальдегида возрос. Усилия различных ученых привели к тому, что за короткое время было открыто несколько новых способов получения эластичного полиацетальдегида полимеризацией в присутствии различных активных и активированных окисей, катализаторов типа Льюисовских кислот и др. Полученному полимеру приписывается метил-полиоксиметиленовая структура [1]:



С целью получения эластичных, способных к вулканизации, каучукоподобных материалов нами была изучена катионная полимеризация ацетальдегида. В первоначальных опытах из большого числа катализаторов, предлагаемых в литературе, были испытаны BF_3 -эфират, AlCl_3 , SbF_3 [4] и H_2SO_4 [5], как наиболее активные для данного процесса.

Полимеризацию проводили в массе при температуре—78°C. Опыты показали, что проведение полимеризации ацетальдегида в присутствии указанных катализаторов связано с большими трудностями, и получаемые данные являются весьма невоспроизводимыми. В зависимости от концентрации применяемых катализаторов ацетальдегид либо мгновенно превращался в паральдегид, либо давал полимеры в смеси с большим количеством низкомолекулярных примесей.

Таблица 1
Результаты опытов по полимеризации ацетальдегида в присутствии катионных катализаторов

Катализатор	Кол-во катализатора в % от веса мономера	Кол-во ацетальдегида, мл	Т-ра полимеризации, °С	Время полимеризации, час	Характер полимера	Выход полимера, г
SbF ₃	0,2	10	—78	4—12	эластичн.	4
SbF ₃	1	10	—78	быстро	паральдегид	
BF ₃ -эфират	0,02	10	—78	мгновенно	.	
BF ₃ -эфират	0,002	10	—78	1—2	эластичн.	2
H ₂ SO ₄	10	10	—78	мгновенно	паральдегид	
H ₂ SO ₄	1	10	—78	1—2	эластичн.	2
AlCl ₃	0,2	10	—78	12—25	эластичн.	3
AlCl ₃	1	10	—78	быстро	паральдегид	

Из данных таблицы 1 видно, что при очень низкой концентрации эфирата и серной кислоты удается получить эластичный полиацетальдегид, однако полимеры очень липкие вследствие наличия в них низкомолекулярных примесей. При более высокой концентрации катализаторов происходит мгновенное и количественное превращение ацетальдегида в паральдегид.

Сравнительно хорошие результаты были получены с AlCl₃ и SbF₃. Полученные на этих катализаторах лучшие образцы полиацетальдегида представляли собой эластичную белую массу с молекулярным весом 150—500 тысяч [6]. Однако, применение указанных катализаторов связано с некоторыми затруднениями. Как известно, эластичный полиацетальдегид является крайне нестабильным и уже при комнатной температуре заметно деполимеризуется [1].

Оставшиеся в полимере следы AlCl₃ и SbF₃ ускоряют этот процесс, и при неосторожном обращении с полимером на поверхности катализатора происходит превращение его в паральдегид.

В качестве катализаторов полимеризации ацетальдегида проверялись ионообменные смолы, катиониты марки КУ-1, КУ-1 «Г», КУ-5М, КУ-6 «Г», в результате чего разработан легко осуществимый в промышленности способ получения эластичного полиацетальдегида с хорошими выходами, с минимальным количеством низкомолекулярных примесей и удовлетворительными скоростями процесса.

Катиониты можно применять многократно, так как после промывки они легко восстанавливают свою активность. Другая отличительная черта катионитов заключается в том, что они дают весьма воспроизводимые результаты.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов:

Очистка ацетальдегида. Ацетальдегид-ректификат (по ГОСТ 9585—61), предварительно выдержанный над карбонатом натрия, ректифицировался на лабораторной колонке (30 теоретических тарелок) и высушивался пропусканием паров через колонку, заполненную молекулярными ситами марки 4А. Высушивать ацетальдегид необходимо в атмосфере инертного газа, иначе имеет место его окисление на поверхности сит. Ректификация ацетальдегида также производилась в атмосфере инертного газа. Такая тщательная очистка исходного ацетальдегида вызвана тем, что находящиеся в нем примеси—спирт, вода, уксусная кислота—заметно влияют на процесс полимеризации.

Полимеризация. Для проведения полимеризации был сконструирован сравнительно простой реактор, состоящий из градуированного цилиндра сходящим до дна боковым отводом, мешалкой и приспособлением для заполнения и откачки газов. Катиониты заливали дистиллированной водой и выдерживали 10—12 часов, затем переносили в бюретки, заливали 5%-ной серной кислотой и снова выдерживали 10—12 часов. Для освобождения от серной кислоты катиониты тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Опыты показали, что высушивать смолу необходимо тщательно. Взвешенное количество катионита помещали в цилиндрический реактор и дополнительно сушили при температуре 60—70° в течение 30 минут в вакууме (2 мм). Затем реактор продували аргоном и помещали в сосуд Дьюара с температурой—78°. В реактор, через боковую трубку, конденсировали 10 мл ацетальдегида и оставляли на полимеризацию, по окончании которой (длившейся 1—2 часа) к полимеру добавляли ацетон или метанол, содержащий 1% β-нафтиламина или бензидина, и растворяли полимер. Полученный вязкий раствор отфильтровывали от катализатора и осаждали водой. Катализатор промывали ацетоном или метанолом для освобождения от следов полимера, затем дистиллированной водой, после чего высушивали и снова использовали.

Результаты опытов показаны на рисунке 1.

При применении SbF_3 , AlCl_3 и других твердых катализаторов взвешенное количество их вносилось в реактор в атмосфере инертного газа и при—78° конденсировалось 10 мл ацетальдегида. Жидкие катализаторы (H_2SO_4 и BF_3 -эфират) вводились в реактор при —78° после конденсации ацетальдегида.

Полимеризация длилась от 4 до 25 часов. Обработку полимера проводили аналогично вышеописанному, однако ее в этом случае необходи-

мо вести очень осторожно, во избежание деполимеризации образующегося полиацетальдегида; обработку полимера 1 %-ным раствором β -нафтиламина в ацетоне необходимо проводить при температуре, не выше -10°C .

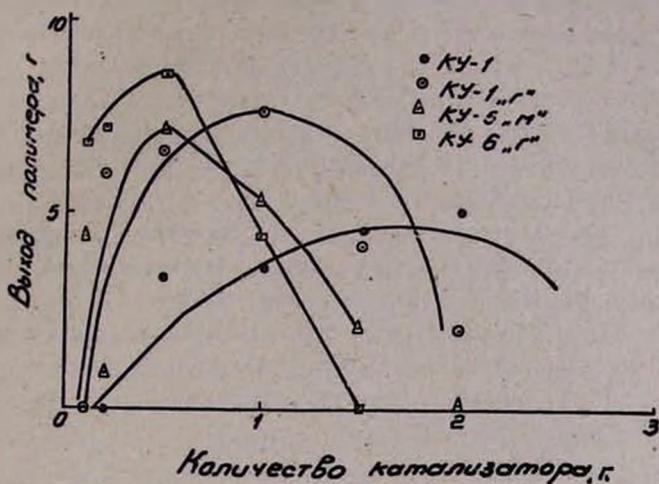


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от количества катализатора. Условия полимеризации: температура -78° , количество ацетальдегида 10 мл, время 2 часа.

Из приведенных данных следует, что при полимеризации ацетальдегида на катализаторах с ярко выраженной катионной активностью трудно получить удовлетворительные результаты. Из других катализаторов полимеризации ацетальдегида в эластичный полимер можно упомянуть γ -окись алюминия. На ее поверхности при -78°C с хорошим выходом получается нелипкий полиацетальдегид с высоким молекулярным весом. Недостатком этого катализатора является сравнительно большая продолжительность полимеризации (50 часов [1]).

Можно было предположить, что катиониты могут служить хорошими катализаторами для полимеризации ацетальдегида, поскольку они в себе сочетают свойства как кислоты, так и развитой поверхности.

Как и следовало ожидать, исходя из характера смол, получаемые полимеры были атактическими, аморфными. Из рисунка 1 видно, что КУ-1 менее интенсивно инициирует полимеризацию ацетальдегида, чем та же марка смолы, но только в гранулированном состоянии (КУ-1 «Г»). Наибольшей каталитической активностью обладает КУ-6 «Г», при применении которого ацетальдегид почти количественно полимеризуется. Получающиеся в его присутствии полимеры совершенно нелипкие и имеют наибольший молекулярный вес. Катионит КУ-5М также инициирует полимеризацию ацетальдегида, однако получаемые полимеры липки вследствие наличия в их низкомолекулярной фракции.

Оптимальное количество применяемого катионита, в зависимости от его марки, колебалось от 5 до 20 % от веса ацетальдегида. В случае при-

менения более низкой концентрации выход полимера уменьшается. То же самое наблюдалось и при увеличении количества катализатора сверх оптимального. По всей вероятности, с увеличением количества катионита кислотность среды увеличивается, что влечет за собой установление равновесия полимеризация—деполимеризация. С дальнейшим повышением количества катионита и, следовательно, кислотности среды, равновесие полностью смещается в сторону деполимеризации.

Для подтверждения высказанного нами предположения о зависимости выхода и качества полимера от кислотности среды были измерены рН системы при различных количествах катионитов. Измерение производили при 15° в атмосфере инертного газа во избежание окисления ацетальдегида кислородом воздуха и искусственного понижения рН среды. Измеренное количество ацетальдегида заливалось в чашку с наружным охлаждением для поддержания температуры (15°) и добавлялось взвешенное количество катионита, соответствующее применяемому при полимеризации. После тщательного перемешивания погружали электроды и измеряли рН системы. Данные измерения, произведенного для КУ-5М, пригедены в таблице 2.

Таблица 2
Зависимость выхода полимера и рН среды
от количества катионита

Кол-во ацетальдегида, г	Кол-во КУ-5 М, г	рН	Выход полимера, г за 2 часа при -78°
50	—	6,17—6,22	—
50	0,5	5,8	25
50	2,5	5,3	35,5
50	4,0	4,9	24,0
50	10,0	4,6	полимер отсутствовал

Из данных таблицы 2 видно, что наибольший выход получается при рН=5,3, которому соответствует 5% катионита от веса мономера. При понижении рН до 4,6 образования полимера уже не наблюдалось. Для остальных катионитов также наблюдалось равномерное снижение рН по мере повышения их количества. Кислотность среды, при которой были получены максимальные выходы полимера для всех катионитов, колебалась в интервале рН, равном 5—5,5, при рН в исходном ацетальдегиде, равном 6,20.

ԷԼԱՍՏԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՄ

Ն. Գ. Կարապետյան, Զ. Վ. Մովսիսյան, Ս. Մ. Ոսկանյան և
Գ. Ս. Զուլապյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է ացետալդեհիդի պոլիմերացումը կատիոնային բնույթի տարրեր կատալիզատորների ներկայությամբ—78°-ում, մասսայում: Ցույց է տրված, որ նշված կատալիզատորների վրա ացետալդեհիդի պոլիմերացումը տևում է 25—50 ժամ, և ստացված պոլիմերներն իրենց մեջ պարունակում են ցածր մոլեկուլային կշիռ ունեցող խառնուրդներ: Այս կատալիզատորների ներկայությամբ դժվար է ստանալ վերարտադրելի արդյունքներ: Մշակվել է էլաստիկ պոլիացետալդեհիդի ստացման նոր եղանակ, իբրև պոլիմերացման կատալիզատորներ կիրառելով կատիոնափոխանակային խեժեր՝ ԿՄ-1, ԿՄ-1 «Դ», ԿՄ-5Մ և ԿՄ-6 «Դ»: Պոլիմերացումն այս դեպքում տևում է 1—2 ժամ, ստացված արդյունքները վերարտադրելի են:

Կատիոնիտների մյուս դրական հատկությունն այն է, որ լվացումից հետո կարելի է նրանց, առանց ակտիվությունը նվազած լինելու, նորից օգտագործել իբրև կատալիզատոր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Чистякова, Усп. хим., 31, 452 (1962).
2. M. Letort, C. r., 202, 767 (1936); M. W. Travers, Trans. Faraday Soc., 32, 246 (1936).
3. M. Letort, P. Mathis, C. r., 249, 274 (1959); J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii, Makromol. Chem., 33, 32 (1959).
4. O. Vogl, J. Pol. Sci., 46, 147, 261 (1960).
5. J. Dvořak, V. Müller, Z. Zlamal, Патент ЧССР, 100322 от 15.07.61 [РЖХим., 23П 355 (1962)].
6. F. Bovey, R. C. Wands, J. Pol. Sci., 14, 113 (1954).
7. Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, С. М. Восканян, О. А. Тоноян, Авт. свид. СССР, № 176681.