

УДК 678.744.5:531.72

О.А. Гладкова, А.М. Федосеев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

В.М. Зиновьев

ОАО «Научно-исследовательский институт
полимерных материалов», г. Пермь

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АПРОТОННОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ γ -ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА В СРЕДЕ ТОЛУОЛА

Разработана новая технология получения γ -полиоксиметилена (γ -ПОМ) полимеризацией 1,3,5-триоксана в присутствии апротонного катализатора – эфирата трехфтористого бора в среде озононеразрушающего растворителя – толуола с выходом продукта, превышающим выход γ -ПОМ, полученного по промышленной технологии, на 15–20 %. Анализы образцов γ -ПОМ, изготовленных по новой технологии, на соответствие показателям технических условий, изучение ИК-спектров, проведение дифференциально-термического (ДТА) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов, определение степени кристалличности показали, что полученный по новой технологии γ -ПОМ идентичен продукту, изготовленному по промышленной технологии. При полимеризации γ -ПОМ в среде толуола получается γ -ПОМ со СМРЧ менее 15 мкм.

Проведен полный трехфакторный эксперимент температурно-временных условий синтеза, который позволил определить оптимальные технологические режимы получения γ -ПОМ в среде толуола.

Ключевые слова: γ -полиоксиметилен, эфират трехфтористого бора, апротонный катализатор, растворитель, толуол, тетрахлорметан, среднemasсовый размер частиц, полный трехфакторный эксперимент, уравнения регрессии.

O.A. Gladkova, A.M. Fedoseev

Perm National Research Polytechnic University

V.M. Zinovev

Scientific Research Institute of Polymer Materials OJSC, Perm

APPLICATION OF THE APROTONIC CATALYST WHILE FABRICATING γ -POLYOXYMETHYLENE IN TOLUENE MEDIUM

The new technology of γ -polyoxymethylene (γ -POM) fabrication by polymerization of 1,3,5-trioxane in the presence of the aprotionic catalyst, such as, boron trifluoride etherate in ozone nondestructive solvent medium like toluene with ultimate yield 15–20 % exceeding yield of γ -POM, produced

according to an industrial technology, has been developed. Analysis of γ -POM samples, fabricated by the new technology, on compliance with specifications, investigation of IR-spectral characteristics, carrying out of differential thermic analysis and differential thermogravimetric analysis, identification of the crystallinity degree showed that γ -POM, fabricated by the new technology was similar to the product, produced by an industrial technology. γ -POM polymerization with average mass particle size less than 15 μm is fabricated by γ -POM polymerization in toluene medium.

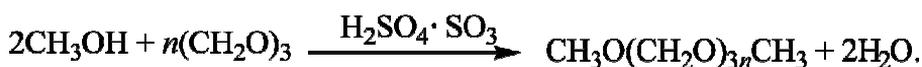
Full-scale three factor experiment of the synthesis temperature-time conditions has been performed, that allowed to determine optimal technological regimes of γ -POM fabrication in toluene medium.

Keywords: γ -polyoxymethylene, boron trifluoride etherate, aprotic catalyst, solvent, toluene, tetra-chloromethane, average mass partial size, full-scale three factor experiment, equations of regression.

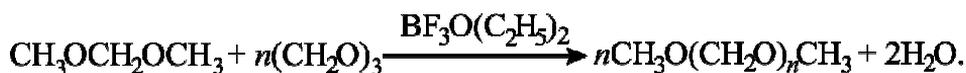
γ -Полиоксиметилен (γ -ПОМ) [1] представляет собой смесь диметил-овых эфиров полиоксиметиленов общей формулы $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ со степенью полимеризации 80–240.

Промышленная технология, основанная на катионной полимеризации 1,3,5-триоксана в среде озоноразрушающего растворителя тетрахлорметана в присутствии сернокислотного катализатора (олеума) и агента передачи цепи – метанола [2–6], дает высокий разброс размера частиц по фракциям гранулометрического состава (колебания от 0,8 до 120 мкм), агломераты частиц содержат большое количество окклюди-рованной серной кислоты (до 0,1 %). Выход γ -ПОМ по данной техно-логии составляет 45–50 %.

Синтез осуществлялся по схеме



Нами разработана новая технология получения γ -ПОМ путем катионной полимеризации триоксана в среде озононеразрушающего рас-творителя толуола в присутствии телогена – метилаля и апротонного катализатора – эфирата трехфтористого бора:



Новая технология, благодаря использованию в качестве катализа-тора эфирата трехфтористого бора, позволяет получить γ -ПОМ, не со-державший окклюдированной серной кислоты.

Полимеризацию вели по температурно-временным режимам промышленной технологии:

- продолжительность синтеза 6 ч;
- температура полимеризации $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- скорость перемешивания реакционной массы лопастной ме-шалкой 800 об/мин.

Концентрация триоксана в толуоле составляла 3,7 моль/дм³; концентрация метилала – 5,0 % от массы триоксана; концентрация эфирата трехфтористого бора – 4,6 % от массы триоксана.

Характеристики полученных образцов γ -ПОМ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов γ -ПОМ

Показатели	Норма по ТУ 84-841–79	Результаты испытаний опытных образцов		
		10/13	11/13	12/13
Внешний вид	Аморфный порошок без посторонних примесей. От светлого до серого	Удов.	Удов.	Удов.
Массовая доля влаги, %	20–70	50	32	60
Зольность, %, не более	0,8	0,5	0,3	0,7
Температура плавления, °С, не более	160–180	162	160	161
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,5	0,7	0,9	0,3
Реакция водной вытяжки, рН	Нейтр.	Нейтр.	Нейтр.	Нейтр.
Остаток на сите с сеткой № 05, %, не более	1,5	0,15	0,15	0,17
СМРЧ*, мкм	–	12,0	13,1	11,5
Выход, %**	–	68	69	65,5

Примечания: * СМРЧ определялся на лазерном анализаторе частиц Microsizer.

** «СМРЧ» и «Выход» являются фактическими и не относятся к показателям ТУ.

Из табл. 1 следует, что образцы γ -ПОМ соответствуют ТУ 84-841–79, имеют СМРЧ менее 15 мкм, а выход продукта превышает выход γ -ПОМ, полученного по промышленной технологии, на 15–20 %.

Особенностью образцов γ -ПОМ, изготовленных в среде толуола, является небольшой разброс по гранулометрическому составу (по сравнению с промышленным) (рис. 1, 2).

Как видно из рис. 1, максимальный размер частиц γ -ПОМ, изготовленного в среде толуола, составляет не более 41,6 мкм.

Проведен дифференциально-термический (ДТА) и дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) анализ γ -ПОМ, изготовленного по промышленной технологии и технологии в присутствии апротонного катализатора. Результаты представлены в табл. 2.

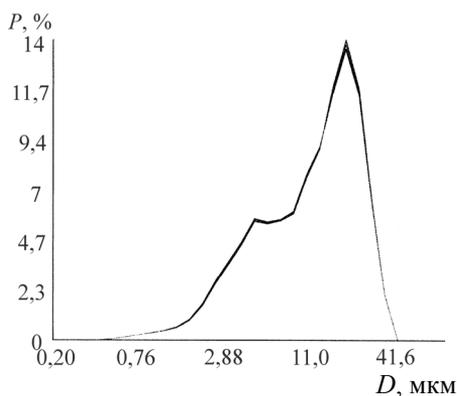


Рис. 1. Зависимость весовой доли частиц от размеров частиц γ -ПОМ, синтезированного в толуоле (оп. 12/13)

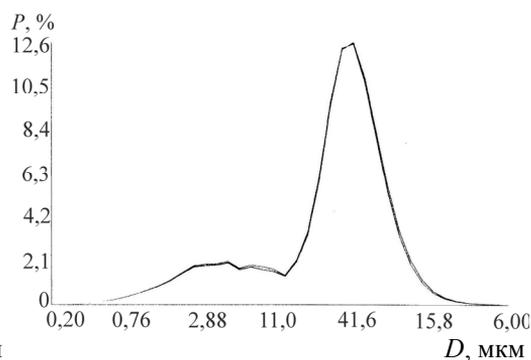


Рис. 2. Зависимость весовой доли частиц от размеров частиц γ -ПОМ (штатная технология) (п. 2/13)

Как видно из табл. 2, образец γ -ПОМ (оп. 12/13), полученный в среде толуола, имеет характер разложения, идентичный характеру разложения промышленного образца γ -ПОМ.

Таблица 2

Результаты ДТА и ДТГ образцов γ -ПОМ

№ п/п	Образец	Потеря массы, %				
		Температура, °С				
1	п. 2/13 (штатный)	1	30	40	60	100
		135	260	300	340	375
2	оп. 12/13 (опытный)	1	30	40	60	100
		134	275	287	305	385

Примечание. Исследования проведены на дериватографе при следующих условиях: ДТ/Д τ = 10°/мин., ДТА = 1/10; ДТГ = 1/10; ТГ = 200 мг.

Исследование спектральных характеристик образцов γ -ПОМ методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показывает, что для образцов полимера, синтезированного в тетрахлорметане и толуоле, наблюдаются индивидуальные полосы поглощения с неразделенным плечом 930,5 и 930,7 см⁻¹ соответственно, характерные для γ -ПОМ с высокой степенью кристалличности.

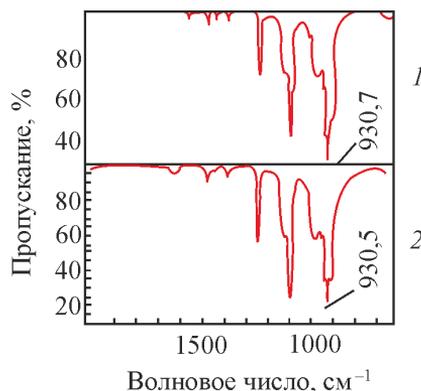


Рис. 3. ИК-спектры γ -ПОМ, полученного:
1 – в тетрахлорметане; 2 – толуоле

Степень кристалличности γ -ПОМ приведена в табл. 3.

Таблица 3

Степень кристалличности γ -ПОМ

№ п/п	Образец	Степень кристалличности
1	п. 2/13 (штатный)	86,4
2	оп. 12/13 (опытный)	83,8

Примечание. Степень кристалличности γ -ПОМ определена методом рентгеноструктурного анализа.

Из табл. 3 следует, что образец γ -ПОМ (оп. 12/13) обладает степенью кристалличности, близкой к промышленному образцу.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что γ -ПОМ, синтезированный в толуоле, идентичен продукту, получаемому в тетрахлорметане (промышленная технология). Следовательно, толуол можно рассматривать в качестве альтернативного растворителя для получения γ -ПОМ.

Для определения оптимальных температурно-временных режимов синтеза γ -ПОМ с целью получения продукта с максимальным выходом и со СМРЧ не более 15 мкм использована методика полного трехфакторного эксперимента [7, 8].

В табл. 4 приведена матрица планирования эксперимента относительно входных факторов (X_1 – продолжительность полимеризации, X_2 – температура синтеза, X_3 – скорость перемешивания) и полученные в результате эксперимента значения Y_1 – выход продукта (%) и Y_2 – СМРЧ (мкм).

В качестве неизменных параметров процесса полимеризации триоксана в среде толуола выбраны следующие: концентрация мономера 3,7 моль/дм³, массовая доля эфирата трехфтористого бора 4,6 % от массы триоксана, количество метилаля 5 % от массы триоксана.

Интервалы продолжительности процесса, температуры полимеризации, скорости перемешивания выбраны исходя из ранее проведенных опытов.

Таблица 4

Матрица планирования эксперимента

№ п/п	X_1	X_2	X_3	X_1 , ч	X_2 , °C	X_3 , об/мин	Y_1	Y_2
1	-1	-1	-1	2	40	600	62,0	15,6
2	+1	-1	-1	6	40	600	59,8	16,4
3	-1	+1	-1	2	60	600	65,3	19,6
4	+1	+1	-1	6	60	600	73,8	16,9
5	-1	-1	+1	2	40	1000	68,7	16,4
6	+1	-1	+1	6	40	1000	60	11,5
7	-1	+1	+1	2	60	1000	72,0	15,3
8	+1	+1	+1	6	60	1000	71,6	15,8
Точки центра плана								
9	0	0	0	4	50	800	80,5	11,7
10	0	0	0	4	50	800	72,8	11,4
11	0	0	0	4	50	800	80,5	12,2
12	0	0	0	4	50	800	75,5	13,1

Расчет коэффициентов в уравнении регрессии и оценку воспроизводимости полученных данных проводили по рекомендуемым в литературе формулам [7, 8] и с помощью компьютерной программы Corellia [9]. На основании результатов реализованного эксперимента, приведенного в табл. 4, полученное уравнение регрессии имеет вид

$$Y_1 = 41,5 + 0,032 X_3 + 0,097 X_1 X_2 - 0,006 X_1 X_3. \quad (1)$$

Уравнение регрессии (1) получено при табличном значении критерия Стьюдента $t = 3,18$ с доверительной вероятностью 0,95.

Из анализа уравнения (1) следует, что выход γ -ПОМ линейно зависит от скорости перемешивания реакционной массы (чем выше скорость перемешивания, тем выше выход продукта) и в меньшей степени от остальных факторов.

Аналогично вышеприведенной процедуре была проведена оптимизация процесса получения γ -ПОМ со СМРЧ менее 15 мкм.

Полученное уравнение регрессии имеет вид

$$Y_2 = 12,75 + 0,1587X_2 - 0,00051X_1X_3 - 0,00008X_2X_3. \quad (2)$$

Уравнение регрессии (2) получено при коэффициенте Стьюдента $t = 4,3$ с доверительной вероятностью 0,95.

Из анализа уравнения (2) следует, что СМРЧ γ -ПОМ линейно зависит от температуры синтеза (чем выше температура, тем выше СМРЧ γ -ПОМ). Время полимеризации и скорость перемешивания в изученных интервалах оказывают совокупный эффект на СМРЧ (чем выше скорость перемешивания и больше время полимеризации, тем меньше СМРЧ).

На основании использования уравнений регрессии (1) и (2) определены оптимальные температурно-временные режимы получения γ -ПОМ с максимальным выходом и СМРЧ менее 15 мкм:

- продолжительность полимеризации $X_1 = 4$ ч;
- температура синтеза $X_2 = 40$ °С;
- скорость перемешивания $X_3 = 1000$ об/мин.

Далее подставили данные оптимальных температурно-временных режимов в уравнения регрессии (1) и (2) и рассчитали СМРЧ и выход γ -ПОМ, которые составили 13,8 мкм для первого и 65 % для второго.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработана новая технология получения γ -ПОМ полимеризацией 1,3,5-триоксана в присутствии апротонного катализатора эфирата трехфтористого бора в среде озононеразрушающего растворителя толуола с выходом продукта, превышающим выход γ -ПОМ, полученного по промышленной технологии, на 15–20 %. Показано, что синтезированный продукт отвечает требованиям ТУ 84-841–79. γ -ПОМ имеет СМРЧ не более 15 мкм, степень кристалличности, данные ДТА, ДТГ близкие продукту, получаемому по штатной технологии.

2. Проведен полный трехфакторный эксперимент техпроцесса получения γ -ПОМ по разработанной технологии, выведены уравнения регрессии. На основании использования уравнений регрессии определены температурно-временные режимы получения γ -ПОМ с оптимальным выходом и со СМРЧ менее 15 мкм.

Библиографический список

1. Auerbuch F., Barcell H., Stadien über formaldehyde – die festen polymeren des formaldehyds. – Berlin: Julis Springer, 1907, pp. 26–34.
2. Патент 2244723 Российская Федерация, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Способ получения диметилowych эфиров полиоксиметиленгликолей / Зиновьев В.М. [и др.]; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. ин-т полимерных материалов. – № 2003119886/04; заявл. 30.06.2000; опубл. 20.01.2005, Бюл. № 2.
3. Патент 2412953 Российская Федерация, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Способ получения γ -полиоксиметилена / Зиновьев В.М. [и др.]; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. ин-т полимерных материалов. – № 2009132433/04; заявл. 27.08.2009; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6.
4. Патент 2176650 Российская Федерация, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Способ получения γ -полиоксиметилена / Зиновьев В.М. [и др.]; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. ин-т полимерных материалов. – № 99117306/04; заявл. 09.08.1999; опубл. 27.05.2001, Бюл. № 15.
5. Патент 2467023 Российская Федерация, МПК C08G2/06, 2/10. Способ получения высокодисперсного γ -полиоксиметилена / Зиновьев В.М., Гладкова О.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. ин-т полимерных материалов. – № 20111366910/04; Заявл. 06.09.2011; Опубл. 20.11.2012, Бюл. № 32.
6. Патент 2167888 Российская Федерация, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Способ получения γ -полиоксиметилена / Зиновьев В.М. [и др.]; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. ин-т полимерных материалов. – № 2000108298/04; заявл. 03.04.2000; опубл. 10.12.2001, Бюл. № 34.
7. Красовский В.Н., Воскресенский А.М., Харчевников В.М. Примеры и задачи по технологии переработки эластомеров. – Л.: Химия, 1984. – 238 с.
8. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. – Л.: Химия, 1975. – 49 с.
9. Федосеев А.М., Исаков Н.А. Метод построения формальных математических моделей технологических объектов // Вестник Перм. гос. техн. ун-та. Аэрокосмическая техника. – 2006. – № 25. – С. 10–12.

References

1. Auerbuch F., Barcell H., Stadien über formaldehyde – die festen polymeren des formaldehyds. Berlin: Julis Springer, 1907, pp. 26-34.
2. Patent Russian Federation 2244723, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Zinovev V.M. [et al.]. *Sposob polucheniya dimetilovykh efirov polioksimetilenglikoley* [Dimethyl ethers polyoxymethylene glycols fabrication method]. No. 2003119886/04; Published 20.01.2005. Bulletin no. 2.

3. Patent Russian Federation 2412953, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Zinovev V.M. [et al.]. *Sposob polucheniya γ -polioksimetilena* [γ -Polyoxymethylene fabrication method]. No. 2009132433/04; Published 27.02.2011, Bulletin no. 6.
4. Patent Russian Federation 2176650, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Zinovev V.M. [et al.]. *Sposob polucheniya γ -polioksimetilena* [γ -Polyoxymethylene fabrication method]. No. 99117306/04; Published 27.05.2001, Bulletin no. 15.
5. Patent Russian Federation 2467023, МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Zinovev V.M. [et al.]. *Sposob polucheniya vysokodispersnogo γ -polioksimetilena* [Fine γ -Polyoxymethylene fabrication method]. No. 20111366910/04; Published 20.11.2012, Bulletin no. 32.
6. Patent Russian Federation 2167888 МПК⁷ C08G2/06, 2/10. Zinovev V.M. [et al.]. *Sposob polucheniya γ -polioksimetilena* [γ -Polyoxymethylene fabrication method]. No. 2000108298/04; Published 10.12.2001, Bulletin no. 34.
7. Krasovskiy V.N., Voskresenskiy A.M., Kharchevnikov V.M. *Primery i zadachi po tekhnologii pererabotki elastomerov* [Problems on elastomers processing]. Leningrad: Khimiya, 1984. 238 p.
8. Sautin S.N. *Planirovanie eksperimenta v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Experiment planning in chemistry and chemical technology]. Leningrad: Khimiya, 1975. 49 p.
9. Fedoseev A.M., Isakov N.A. *Metod postroeniya formalnykh matematicheskikh modeley tekhnologicheskikh obektov* [Construction method of the technological objects of formal mathematical models]. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika*, 2006, no. 25, pp. 10-12.

Об авторах

Гладкова Ольга Александровна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры «Технология полимерных материалов и порохов» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: Gladkovish@ya.ru).

Федосеев Анатолий Михайлович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология полимерных материалов и порохов» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Зиновьев Василий Михайлович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, начальник отдела 043 ОАО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» (614113, г. Пермь, ул. Чистопольская, 16, e-mail: suzuk@dom.raid.ru).

About the authors

Gladkova Olga Aleksandrovna (Perm, Russian Federation) – Doctoral student, Department of Technology of Polymer Materials and Powders, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: Gladkovish@ya.ru).

Fedoseev Anatoliy Mikhaylovich (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Technology of Polymer Materials and Powders, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation).

Zinovev Vasilii Mikhaylovich (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Head of Department 043, Scientific Research Institute of Polymer Materials OJSC (16, Chistopolskaya st., Perm, 614113, Russian Federation, e-mail: suzuk@dom.raid.ru).

Получено 24.07.2013