

تهیه پلی اکسی متیلن با استفاده از فرمالدهید و تری اکسان

Preparation of Polyoxymethylene Using Formaldehyde and Trioxane

غلامحسین ظهوری^۱، مهران غلامی^۲، زری پورعلی^۱

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، بخش شیمی، صندوق پستی ۱۴۳۶۹۱۷۷۵

۲- مشهد، شرکت صنایع شیمیایی سامد(چسب مشهد)، صندوق پستی ۹۱۳۷۵۴۵۶۶

دریافت: ۸۳/۱۰/۹، پذیرش: ۸۴/۲/۱۳

چکیده

در این پژوهش، پلی اکسی متیلن (POM) به روش آنیونی و کاتیونی با استفاده از مونومرهای فرمالدهید و تری اکسان تهیه شد. تهیه مشتقات پلی اکسی متیلن دی استات و پلی اکسی متیلن اتر، به وسیله واکنش استیل دار کردن و الکیل دار کردن نیز مورد مطالعه قرار گرفت. پلیمر شدن تری اکسان به روش مذاب و در محلول با حلالهای سیکلوهگزان، تولوئن، متیلن کلرید و کربن تتراکلرید با استفاده از سامانه آغازگر بورتتری فلئورید اترات بررسی شد. اثر غلظت محلول فرمالدهید (۲۵ تا ۴۰ درصد) و مقدار کاتالیزور سولفوریک اسید بر بهره واکنش تهیه تری اکسان مطالعه شد. برای غلظت کاتالیزور مقدار بهینه ای بدست آمد، در حالی که افزایش غلظت فرمالدهید در محدوده مورد استفاده موجب افزایش پیوسته بهره واکنش شد. دمای پلیمر شدن مذاب تری اکسان (۷۰-۱۲۰°C) مشخص کرد که دمای بهینه واکنش بین ۹۰-۱۰۰°C است، در حالی که دمای ذوب پلیمر بین ۱۷۰ تا ۱۸۲°C بدست آمد. نتایج نشان می دهد که افزایش غلظت آغازگر از 2×10^{-2} تا $8/82 \times 10^{-2}$ mmol باعث افزایش بهره واکنش و افزایش بیشتر آن باعث کاهش مقدار محصول دهی پلیمر می شود. بیشترین مقدار محصول POM با بیشترین دمای ذوب در پلیمر شدن تری اکسان در حلال سیکلوهگزان حاصل می شود. افزایش دما از ۲۵ تا ۶۰°C باعث کاهش بهره این واکنش شده است. در پلیمر شدن فرمالدهید افزایش دما از ۳۲ تا ۷۰°C باعث افزایش مقدار محصول POM و افزایش بیشتر دما باعث کاهش مقدار محصول می شود.

واژه های کلیدی

POM، فرمالدهید، تری اکسان،
پلیمر شدن در محلول،
پلیمر شدن یونی

مقدمه

پیوند کربن - اکسیژن منجر به خواصی نظیر بلورینگی و چگالی نسبی زیاد این پلیمر می شود. به دلیل ساختار پلیمری یکنواخت و مقدار بلورینگی زیاد، پلی اکسی متیلن یکی از بهترین پلیمرهای گرمانرم تجاری است. از جمله خواص ویژه این پلیمر نامحلول بودن در

پلی اکسی متیلن، گرمانرمی از دسته پلاستیکهای مهندسی است که در ساختار زنجیری بدون شاخه های جانبی آن، اتصالات تکرار شونده ای از کربن و اکسیژن وجود دارد. این پلیمر به نامهای پلی فرمالدهید و پلی استال نیز معروف است. ساختار زنجیری خطی ساده و طول کم

Key Words

POM, formaldehyde, trioxane,
solution polymerization,
ionic polymerization.

دی کلرومتان، دی اتیل اتر و تولوئن از شرکت مرک، بورتری فلورئورید اترات (BF₃.Et₂O) ۴۸ درصد و استون از شرکت BDH، ۱، ۳، ۵ - تری اکسان، تری اتیل آمین و کرین تتراکلرید از شرکت ریدل آلمان و محلول فرمالدهید ۴۶ درصد از شرکت صنایع شیمیایی سامد مشهد تهیه شد.

دستگاهها

در این پژوهش، دستگاههای طیف سنج زیر قرمز بروکر مدل ۵۰۰ و طیف سنج NMR بروکر مدل AC۱۰۰ برای برداشت طیف نمونه ها و دستگاه تعیین دمای ذوب SIBATA مدل MEL ۲۷۰ برای تجزیه نمونه ها بکار گرفته شد.

روشها

پلیمر شدن آنیونی فرمالدهید

تهیه پارافرمالدهید از محلول آبی فرمالدهید

به ۹۱ mL محلول آبی فرمالدهید ۴۶ درصد (دارای ۳/۵ درصد متانول) در دمای ۲۵°C حین همزدن، ۶/۹ mL تری اتیل آمین اضافه شد. همزدن مخلوط واکنش تا رسیدن به حالت یکنواخت ادامه یافت. پس از گذشت ۱۰ min مخلوط واکنش تا دمای صفر درجه سانتیگراد سرد شد. در این مدت ۱۵ min محلول را همزده تا رسوب سفید پارافرمالدهید تشکیل شود. مقدار محصول ۱/۹۵ g، بهره واکنش ۴۳ درصد و دامنه ذوب محصول ۱۴۵-۱۴۰ بدست آمد.

تهیه پلی اکسی متیلن از محلول فرمالدهید آبی

به ۱۷۷/۴ mL محلول فرمالدهید آبی ۴۶ درصد فاقد متانول، بطور آهسته در دمای ثابت ۴ mL محلول سود ۵۰ درصد در مدت ۳۰ min حین همزدن اضافه شد. همزدن مخلوط واکنش در دمای ۲۰ تا ۲۵°C به مدت ۸h دیگر ادامه یافت. پس از این مدت پلیمر حاصل صاف و با آب مقطر تا رسیدن pH محلول زیر صافی به ۶ شستشو داده شد. پلیمر حاصل در دمای ۴۰°C در خلأ خشک شد.

پلیمر شدن کاتیونی تری اکسان

تهیه محلول آغازگر کاتیونی

برای توزیع یکنواخت مقدار کم آغازگر استفاده شده در محیط واکنش، آن را در حلال بنزن حل کرده و سپس برای پلیمر شدن استفاده شد. بنابراین، ۱ mL از محلول بورتری فلورئورید اترات در بنزن حل و تا ۱۰۰ mL رقیق گردید. محلول بدست آمده در یخچال نگهداری و برای انجام واکنشها مورد استفاده قرار گرفت. غلظت این محلول ۳/۵۵ x ۱۰^{-۲} mol/L است.

حلالهای متداول، سختی زیاد، استحکام ضربه ای و کششی زیاد، مقاومت سایشی خوب، ضریب اصطکاک کم و پایداری ابعادی فوق العاده است [۱-۵].

تمایل زیاد فرمالدهید به پلیمر شدن بیش از یک قرن است که شناخته شده است. نخستین بار در سال ۱۸۵۹ توسط باتلروف از تقطیر در خلأ محلول فرمالدهید گزارش شده است. اما، پژوهشهای نظامداری روی خواص پلی اکسی متیلنهای با وزن مولکولی زیاد در سال ۱۹۲۰ انجام شد [۱،۲].

پلی اکسی متیلنهای با جرم مولکولی زیاد به روش پلیمر شدن افزایشی آنیونی محلول فرمالدهید یا از پلیمر شدن کاتیونی تری اکسان (تریمر حلقوی فرمالدهید) با اسید لوویس به عنوان آغازگر واکنش تهیه می شوند. تمامی پلی اکسی متیلنها که از فرمالدهید مونومری یا از تری اکسان حاصل می شوند در برابر گرما ناپایدارند و در اثر گرما، از انتهای زنجیرهای پلیمری، آلدهید مونومری آزاد می شود [۲]. یکی از روشهای پایدار کردن این پلیمرها، پوشاندن انتهای زنجیر است. اساس این روش عبارت است از تبدیل گروههای ناپایدار همی استال انتهایی به گروههای استیل پایدار از طریق واکنش تبادل استری با استیک انیدرید و تبدیل به هموپلیمر پلی اکسی متیلن دی استات با فرمول $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2\text{O})\text{COOCH}_3$ یا اتری کردن انتهای زنجیر پس از پلیمر شدن و تبدیل به هموپلیمر پلی اکسی متیلن دی متیل اتر است. روش دیگر پایدار کردن پلی اکسی متیلن، هموپلیمر شدن آن با مقدار کمی اپوکسید (اتیلن اکسید) یا اترهای حلقوی دیگر است [۱،۲،۶،۷].

گرچه پلی اکسی متیلن دارای گستره تعادلی از خواص مکانیکی، گرمایی، شیمیایی و الکترونیکی است. اما، استفاده از آن به تنهایی به عنوان پلاستیک مهندسی به مقدار زیادی به علت شکنندگی آن در دمای محیط و دماهای کم محدود شده است. بنابراین، برای غلبه بر این مشکل و مقاوم کردن آن در برابر ضربه تلاشهای زیادی انجام شده است. اکثر تلاشها در مورد استفاده از الاستومرها برای آمیختن پلی اکسی متیلن با دیگر پلیمرهاست که در این میان گرمانرهای پلی یورتان به عنوان بهترین معرفهای ضربه پذیر و سازگار با این پلیمر شناخته شده اند [۸-۱۰]. به همین دلیل در سالهای اخیر اکثر مطالعات در این زمینه روی آمیخته های پلی اکسی متیلن انجام شده است [۱۱].

تجربی

مواد

در این پژوهش سیکلو هگزان، متانول، سولفوریک اسید، بنزن،

تهیه تری اکسان

مخلوط واکنش به مدت ۲ h رفلاکس گردید. رسوب حاصل صاف و پس از شستشو با آب مقطر در خشکانه خشک گردید. وزن محصول ۱۹/۲۲ g، بهره واکنش ۸۹ درصد و دامنه ذوب محصول ۱۷۱-۱۷۵°C در طیف ساده IR پلیمر حاصل مشخص کننده ورود گروه استات به ساختار پلیمر است.

تهیه پلی اکسی متیلن اتر

به نمونه ای از پلی اکسی متیلن (۱۷۷ g) با دمای ذوب ۱۴۶°C، ۵۰ mL متانول اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ h در دمای ۷۰-۸۰°C رفلاکس شد. به مخلوط واکنش ۵ mL محلول سود متانولی اشباع و سپس ۲/۴ mL سولفوریک اسید غلیظ اضافه شد. دمای واکنش در کمتر از ۸۰°C نگه داشته شد. مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۱۶ h نگهداری شد. به جامد حاصل محلول سود (۵/۲۵ g) سود در ۳۵ mL آب اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳ h در دمای ۶۰°C همزده شد. رسوب حاصل صاف و تا خنثی شدن محلول زیر صافی با آب شستشو داده شد سپس، محصول در خشکانه خشک گردید. مقدار محصول ۹/۰۲g، بهره واکنش ۷۷ درصد و محدوده دمای ذوب ۱۷۶-۱۸۱°C بدست آمد.

نتایج و بحث

اثر غلظت کاتالیزور و فرمالدهید بر مقدار محصول تری اکسان

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش تریمر شدن فرمالدهید مقادیری کاتالیزور از ۲ تا ۱۵ درصد وزنی نسبت به فرمالدهید مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ تغییرات درصد بهره واکنش را نسبت به درصد کاتالیزور نشان می دهد. با افزایش درصد کاتالیزور تا مقدار ۵ درصد، افزایش بهره واکنش مشاهده می شود. نظر به این که کاتالیزور مصرفی سولفوریک اسید غلیظ است، در غلظت زیاد این کاتالیزور، امکان تخریب مواد واکنش از جمله اکسایش آنها وجود دارد که باعث کاهش بهره واکنش می شود.

افزایش غلظت محلول فرمالدهید در این واکنش نشان دهنده افزایش پیوسته ای در بهره واکنش است. اگر چه در ابتدا تغییر افزایش بهره واکنش نسبت به غلظت شدیدتر است (شکل ۲). علت افزایش کمتر بهره واکنش در غلظتهای بیشتر را می توان به امکان تشکیل پارافرمالدهید نسبت داد.

به بالن دو دهانه مجهز به سامانه تقطیر، ۹۷۷ mL محلول فرمالدهید ۴۶ درصد و ۲/۷ mL سولفوریک اسید غلیظ ۹۷ درصد اضافه شد. برای جلوگیری از خروج فرمالدهید سامانه تقطیر به سه تله مجهز گردید. پس از یک ساعت رفلاکس، در دمای ۹۲°C محلول تری اکسان در آب تقطیر و جمع آوری شد. تری اکسان موجود در آب تقطیر شده با متیلن کلرید استخراج و با محلول آمونیاک ۲۸ درصد شستشو داده شد. رطوبت موجود در فاز آبی با کلسیم کلرید بی آب حذف گردید. برای حذف متیلن کلرید، محلول در دمای ۴۲°C و برای خالص سازی نیز، تری اکسان در دمای ۱۱۴/۵°C تقطیر شد. وزن محصول بدست آمده ۱۷/۴۰ g و بهره واکنش ۴۰ درصد است. وجود تنها یک پیک در طیف H NMR در ناحیه ۵/۱۲ (s) ppm نشان دهنده خلوص بالای محصول است.

پلیمر شدن کاتیونی تری اکسان به روش مذاب

به ۱۵ g تری اکسان پس از ذوب کامل به کمک حمام ترموستات دار مقادیر مورد نظر از محلول آغازگر بورتری فلئورید اترات اضافه شد و بلافاصله پس از افزایش آغازگر، پلی اکسی متیلن تشکیل شد. پس از خنک کردن محیط واکنش تا دمای محیط مقداری آب اضافه و محتویات بالن به مدت ۱ h رفلاکس شد. به رسوبات بدست آمده مقدار زیادی آب اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ min جوشانده شد. رسوبات بدست آمده در دمای ۶۰°C به مدت ۱۲ h خشک گردید.

پلیمر شدن در محلول تری اکسان

به بالن دو دهانه ای محتوی ۱۰ g تری اکسان، ۱۰ mL از حلالی مشخص (سیکلوهگزان، تولوئن، متیل کلرید و کرین تتراکلرید) اضافه شد. در دمای ثابت ۳۵°C به آن ۰/۴ mL محلول آغازگر بورتری فلئورید اترات ۴۵ درصد ($3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) اضافه شد. بلافاصله پلیمر شدن آغاز گردید. دمای واکنش تا ۷۹-۸۰°C افزایش یافت و برای ۵ h در این دما واکنش ادامه یافت. مقدار ۱۰ mL حلال به مخلوط واکنش اضافه و پلیمر حاصل صاف گردید. سپس، ۷۵ mL آب به محیط واکنش اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ min رفلاکس شد. محصول پس از جداسازی به مدت ۱۲ h در دمای ۶۵-۶۰°C خشک گردید.

تهیه مشتقات پلی اکسی متیلن

تهیه پلی اکسی متیلن دی استات

به ۲۱/۶ g از پلی اکسی متیلن با دمای ذوب ۱۵۸°C، ۲۵۰ mL استیک انیدرید و حدود ۰/۰۶ g سدیم استات بی آب اضافه شد.

جدول ۱ - مشخصات پلیمرهای حاصل از پلیمر شدن تری اکسان در دماهای متفاوت با $10^{-2} \times 10^{-2} \text{ mmol}$ آغازگر و ۱۵ g تری اکسان.

محدوده دمای ذوب (°C)	بهره واکنش (%)	مقدار محصول (g)	دمای واکنش (°C)
۱۷۱-۱۸۲	۶۱	۹/۰۱	۷۰
۱۷۲-۱۸۲	۷۲	۱۰/۸۰	۸۲
۱۸۱-۱۸۲	۸۱	۱۲/۱۵	۹۰
۱۷۵-۱۸۱	۶۶	۹/۹۰	۱۰۰
۱۷۰-۱۸۱	۶۸	۱۰/۲۰	۱۱۰
۱۷۰-۱۷۸	۵۰	۷/۵۰	۱۲۰

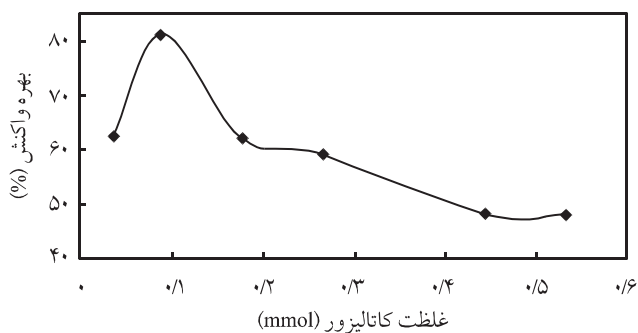
شکل مشاهده می شود که برای ۱۵ g تری اکسان با توجه به بهره واکنش، ۲/۵ mL کاتالیزور ($10^{-2} \times 10^{-2} \text{ mmol}$) بیشترین بهره را ایجاد می کند.

بررسی پلیمر شدن در محلول تری اکسان

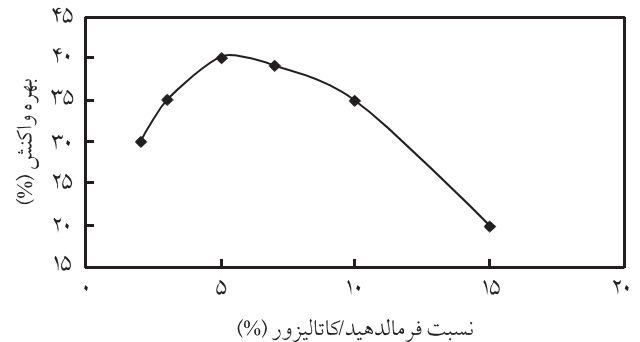
در پلیمر شدن مذاب جداسازی محصول بدست آمده از ظرف واکنش به سختی انجام می شود. بنابراین، برای رفع این مشکل، پلیمر شدن با استفاده از حلال مناسب انجام شد. پلیمر حاصل به شکل توده خمیری تشکیل و جداسازی آن راحت انجام شد. برای این منظور حلالهای متفاوتی آزمایش شد.

اثر حلال، دما و مقدار آغازگر

برای بررسی اثر حلال، واکنش پلیمر شدن در دمای 35°C با استفاده از ۰/۴ mL آغازگر بورتری فلئورید اترات و حلالهای سیکلوهگزان، کرین تتراکلرید، متیلن کلرید و تولوئن انجام شد. در این بررسی از حلالهایی که امکان واکنش انتقال در پلیمر شدن کاتیونی به وسیله آنها



شکل ۳ نمودار تغییر بهره واکنش پلیمر شدن مذاب تری اکسان نسبت به مقدار کاتالیزور آغازگر در دمای 90°C و با ۱۵ g تری اکسان.



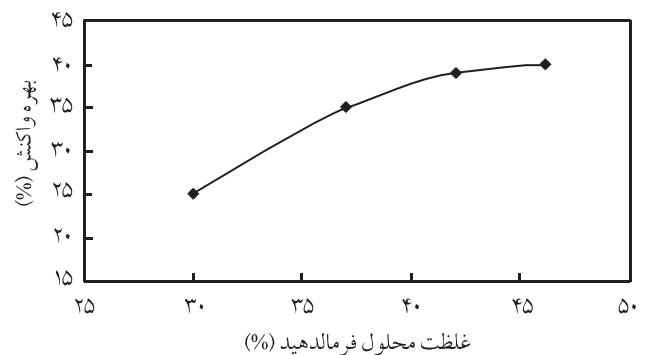
شکل ۱ نمودار بهره واکنش برحسب مقدار کاتالیزور در واکنش تهیه تری اکسان در دمای 92°C و با کاتالیزور سولفوریک اسید.

بررسی پلیمر شدن مذاب تری اکسان

اثر دما و غلظت آغازگر

پلیمر شدن تری اکسان با استفاده از آغازگر بورتری فلئورید اترات در دمای 70°C تا 120°C مطالعه شد. جدول ۱ شرایط واکنش و مشخصات محصول بدست آمده را نشان می دهد. براساس نتایج بدست آمده دمای بهینه واکنش بین 90°C تا 100°C است. پلیمر بدست آمده در این ناحیه نیز کمترین محدوده ذوب را نشان می دهد. البته، در دماهای بیشتر از 100°C دمای ذوب پلیمر بدست آمده کاهش می یابد. این کاهش دمای ذوب می تواند ناشی از کاهش جرم مولکولی محصول در دماهای بیشتر به دلیل افزایش سرعت واکنشهای انتقال یا تخریب پلیمر در دمای زیاد و نزدیک شدن به دمای سقف آن باشد. کم بودن بهره واکنش در دماهای کمتر، بیشتر ناشی از کاهش سرعت و نیاز به زمان طولانی تر واکنش است.

واکنش پلیمر شدن تری اکسان در دمای 90°C با استفاده از مقادیر ۱ تا ۱۵ mmol آغازگر ($10^{-2} \times 10^{-2} \text{ mmol}$) بررسی شد. شکل ۳ تغییرات بهره واکنش را برحسب مقدار کاتالیزور نشان می دهد. در این



شکل ۲ نمودار بهره واکنش برحسب غلظت محلول فرمالدهید در واکنش تهیه تری اکسان در دمای 92°C و با ۵ درصد وزنی کاتالیزور سولفوریک اسید.

جدول ۳ مشخصات پلیمرهای بدست آمده از محلول آبی فرمالدهید در دماهای متفاوت، زمان ۸ h و با ۴ mL سود ۵۰ درصد.

محدوده دمای ذوب پلیمر (°C)	بهره واکنش (%)	مقدار محصول (g)	دمای واکنش (°C)
۱۵۲-۱۵۸	۵۰	۴۸/۳۵	۳۲
۱۵۰-۱۵۶	۷۰	۶۷/۶۹	۴۰
۱۵۱-۱۵۵	۸۰	۷۷/۳۶	۵۰
۱۵۷-۱۵۹	۹۰	۸۷/۰۳	۶۰
۱۵۵-۱۵۹	۸۳	۸۰/۲۶	۷۴
۱۵۴-۱۵۹	۶۵	۶۲/۸۶	۸۰
۱۶۲-۱۶۸	۳۰	۲۹/۰۱	۹۰

آغازگر در دماهای ۲۵ تا ۶۰°C بررسی شد. براساس مطالعات انجام شده بیشترین بهره واکنش در دمای ۲۵°C بدست آمد. با افزایش دما بهره واکنش کاهش می یابد (شکل ۴). اثر مقادیر متفاوت آغازگر با $7/1 \times 10^{-4}$ mol/L تا $2/14 \times 10^{-3}$ mol/L بر مقدار محصول بدست آمده نشان می دهد که حداکثر محصول در غلظت 742×10^{-3} mol/L آغازگر بدست می آید. مقادیر کمتر و بیشتر از این مقدار آغازگر باعث کاهش مقدار محصول می شود (شکل ۵). احتمالاً در غلظتهای بیشتر، واکنش تفکیک مولکول آغازگر با موانعی از جمله تشکیل ذرات آزاد آغازگر روبرو می شود.

بررسی واکنش تهیه پلی اکسی متیلن با استفاده از محلول آبی فرمالدهید

پلیمر شدن آنیونی فرمالدهید با استفاده از آغازگر سدیم هیدروکسید در دماهای بین ۶۲ تا ۹۰°C مطالعه شد. بیشترین بهره واکنش در دمای پلیمر شدن برابر با ۶۰°C حاصل می شود (جدول ۳). بررسی دمای ذوب پلیمرهای بدست آمده نشان می دهد که دمای ذوب پلیمرهای حاصل از فرمالدهید کمتر از دمای ذوب پلیمرهای بدست آمده از تری اکسان است.

نتیجه گیری

تهیه POM با استفاده از دو مونومر تری اکسان و فرمالدهید، در شرایط متفاوت بررسی و نتایج زیر حاصل شد:

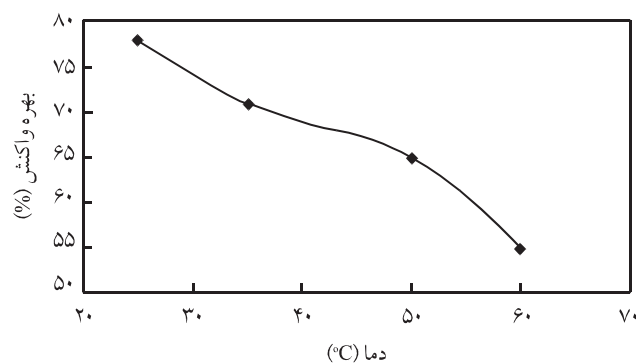
۱- افزایش غلظت فرمالدهید برای تهیه تری اکسان سبب افزایش بهره واکنش می شود.

۲- دمای بهینه پلیمر شدن مذاب تری اکسان بین ۹۰ تا ۱۰۰°C است.

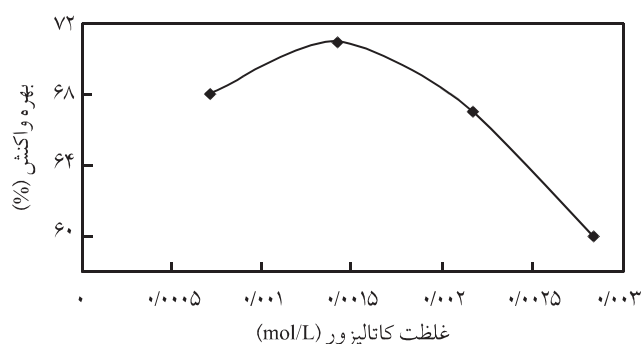
۳- در پلیمر شدن مذاب تری اکسان غلظت بهینه ای برای آغازگر

جدول ۲- اثر حلال بر پلیمر شدن در محلول تری اکسان در دمای ۳۵°C 744×10^{-3} mol/L با آغازگر و ۱۰ g تری اکسان.

حلال	مقدار محصول (g)	بهره واکنش (%)	محدوده دمای ذوب (°C)
سیکلو هگزان	۹/۱۰	۹۱	۱۸۴-۱۸۹
کربن تترا کلرید	۶/۰۱	۶۰	۱۷۱-۱۷۸
متیلن کلرید	۷/۸۰	۷۸	۱۷۹-۱۸۵
تولوئن	۸/۰۰	۸۰	۱۸۱-۱۸۶



شکل ۴ اثر دما بر بهره واکنش پلیمر شدن در محلول تری اکسان در حلال سیکلو هگزان با 742×10^{-3} mol/L (۰/۴ mL) آغازگر و ۱۰ g تری اکسان.



شکل ۵ اثر غلظت کاتالیزور بر بهره واکنش در دمای ۳۵°C، حلال سیکلو هگزان و با ۱۰ مونومر تری اکسان.

کم است استفاده شد. جدول ۲ اثر نوع حلال را بر مقدار محصول بدست آمده و محدوده ذوب پلیمرهای حاصل نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود سیکلو هگزان فعالترین محیط پلیمر شدن را با محدوده دمای ذوب کم مهیا می کند. ترتیب فعالیت واکنش پلیمر شدن نسبت به حلالهای مورد مطالعه به ترتیب زیر است:

کربن تترا کلرید < متیلن کلرید < تولوئن < سیکلو هگزان

واکنش پلیمر شدن در حلال سیکلو هگزان در مجاورت 742×10^{-3} mol/L

۷ - دمای ذوب پلی اکسی متیلن حاصل از فرمالدهید کمتر از پلیمرهای بدست آمده از مونومر تری اکسان است.

تشکر و قدردانی

از مسئولین محترم شرکت صنایع شیمیایی سامد (چسب مشهد) و بخش تحقیق و توسعه آن به دلیل تأمین بخشی از مواد اولیه و همکاری تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, New York, VCH, **21**, 591, 1992
2. Kirk & Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3 th ed., John Wiley and Sons, New York, **1**, 112, 1978.
3. Salamon J.C., *Polymeric Materials Encyclopedia*, John Wiley and Sons, New York, **3**, 2075, 1996.
4. MacDonald R.N. and Del N., Polyoxymethylene, *US Pat.* 2,768,994, 1956.
5. Serle A.G., *Engineering Thermoplastics: Properties and Application*, Marcel Dekker, 151, 1985.
6. Itoh A., Honda S., Matsui T. and Hayashi Y., Polyoxyalkylene Monoalkyl Ether, Process for Producing the Same, Polymerizable Polyoxyalkylene Monoalkyl Ether Derivative, *US Pat.* 6,642,422, 2003.
7. Bikales M. and Menges O., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 15, 1989.
8. Zhang X., Zhang Y., Peny Z., Shang X. and Zhang Y., Dynamically Vulcanized Nitril Rubber/ Polyoxymethylene Thermoplastic Elastomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2641-2645, 2000.
9. Kanai H., Sullivan V. and Auerbach A., Impact Modification of Engineering Thermoplastics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 527-541, 1994.
10. Chang F.C., and Yang M.Y., Mechanical Fracture Behaviour of Polyacetal and Thermoplastic Polyurethane Elastomer Toughened Polyacetal, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 543-552, 1990.
11. Gao X., Qu C., and Fu Q., Toughening Mechanism in Polyoxymethylene/ Thermoplastic Polyurethane Blends, *Polym. Int.*, **53**, 1666-1671, 2004.

نسبت به بهره واکنش وجود دارد.

۴ - بهره واکنش پلیمر شدن در محلول بیشتر از پلیمر شدن مذاب در شرایط استفاده شده است.

۵ - ترتیب افزایش بهره دهی واکنش پلیمر شدن تری اکسان در حلالهای مورد مطالعه به ترتیب زیر است:

کربن تترا کلرید < متیلن کلرید < تولوئن < سیکلو هگزان

۶ - دمای بهینه برای پلیمر شدن آنیونی فرمالدهید 60°C بدست آمد.