

研 究 報 告

聚 甲 醛 的 合 成

胡亞東 葛增禧 乐加偉

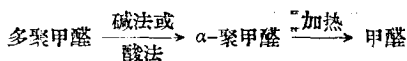
(中国科学院化学研究所)

分子量低的聚甲醛如多聚甲醛,三聚甲醛, α -聚甲醛和优聚甲醛(Eu-polyoxymethylene)等在較高的温度都極易分解产生甲醛。这类聚合物的机械性能指标都很低,不能做为高分子材料应用。

寻找新的方法使甲醛聚合成为分子量較高、能够耐热的聚合物,具有極大的意义。目前仅有極少文献报导有关这方面的工作^[1]。我們研究了甲醛的聚合,得到了性能良好可以做塑料、膜片及纖維的聚合物。

純甲醛極易聚合,但是微量的杂质即能影响聚合物的分子量不能增大。因此如何得到完全不含杂质(尤其是水)的甲醛是聚甲醛工作的关键問題。解决聚甲醛的聚合須从三方面考虑:(1)超純甲醛單体的制备,(2)适当的聚合条件,能够得到分子量高的聚合体,(3)聚合体的后处理,增加聚合体的热稳定性。

我們在單体純化方面采用了下列步骤:



用上法制得的 α -聚甲醛已經不含甲醇,經過洗滌并在真空干燥箱中干燥至恒重,貯于五氧化二磷的干燥器中。这种純化的 α -聚甲醛含水份在 0.2% 以下,可以用来分解产生甲醛。

聚合反应是在惰性溶剂中进行的。我們試用了苯,甲苯,高沸点石油醚,戊烷,庚烷,四氯化碳等做为溶剂,从产物的热稳定性及产率看来甲苯是比較好的溶剂。甲苯用水,酸,碱洗滌数次,分餾,先用氯化鈣干燥,然后在金屬鈉中蒸餾,备用。

聚合反应的催化剂主要采用了第五族元素的烷基化合物,包括三丁基胺,三乙基胺,二甲基乙醇胺,三乙醇胺,三甲基溴化十六胺,甲基丙烯酸十二酯与甲基丙烯酸二甲基乙醇胺酯的低分

子共聚物 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \quad | \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ | \qquad \qquad \quad | \\ \text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right)_n$ 及三苯基磷等。初步实验証明这些催化剂对于

聚合反应的影响差不多,我們采用了三丁基胺为催化剂。其他催化剂尚待进一步研究。

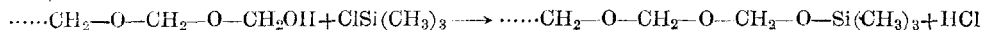
α -聚甲醛經過加热裂解产生純甲醛,由超純无水的氮气帶引甲醛气通过 -15°C 的 U 形管,除掉原料中的一部分有碍聚合反应的物质,然后通入溶有三丁基胺的甲苯溶液中,急驟攪拌。由于聚甲醛与甲苯的折光指数相近,最后得到的聚甲醛在甲苯中的分散体系是半透明状。經過过滤得到白色粉末状聚合体。

由于甲醛極活泼,易聚合,但受杂质甚至受多余的甲醛的影响而生成分子量不高的聚合体,因此严格控制反应条件是很重要的問題。氮气的速度, α -聚甲醛裂解速度,甲醛气通入反应瓶的方法以及聚合体的后处理等都是特別需要考虑的問題。

下面是比較好的聚合条件:

α -聚甲醛	100 份
甲苯	800 份
三丁基胺	0.2 份
聚合溫度	25°C

由于聚甲醛分子中含有端部的羟基， $\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$ ，而聚合物的裂解反应可能是从端部羟基开始的，因此设法将聚合物分子中端部羟基遮蔽掉即有可能避免或减少裂解反应发生。在分子中把羟基遮掉的方法很多，可以用酸作用生成酯，这是较常用的一种方法。我們試用了三甲基氯硅烷与聚合体作用：



目前虽然还没有得出稳定的实验结果，但估计这是稳定聚合体的有效方法，将要深入研究。

衡量聚甲醛质量的最主要方法之一是测量聚合体的热分解速度亦即热稳定性。聚甲醛的热分解是一级反应：

$$-\frac{dw}{dt} = Kw$$

在 222°C 时聚甲醛的分解反应速度常数 K 是热稳定性的指标。我們用上述方法得到聚合体的热稳定性 K 值已接近 2。得到的聚合体可以用加压成型法制成塑料和膜片，可以在苯酚溶液中进行湿紡成絲。塑料具有極好的韧性和强度，不溶于一般有机溶剂中。

参 考 文 献