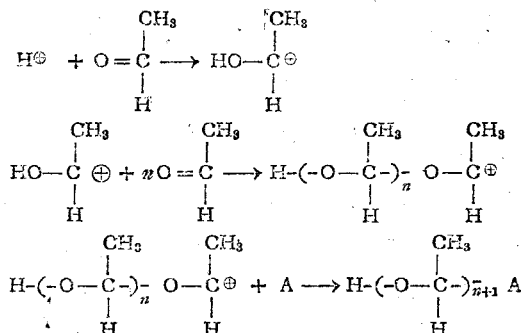


聚 乙 醛

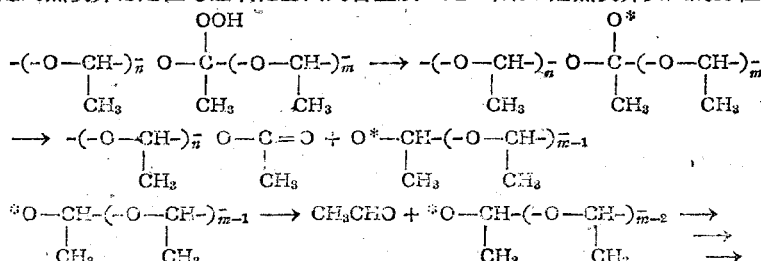
乙醛可以由乙炔和乙醇来制备,因而由乙醛来合成高分子材料,是一个值得研究的途径。

M. Letort^[1] 及其共同工作者最早研究了乙醛的聚合反应。M. Letort 找到了合成高分子量聚乙醛的方法,即所谓结晶聚合法,使乙醛冷冻至凝固点(-123.3°C)以下,乙醛即能聚合成分子量为800,000~3,000,000的聚乙醛。研究表明,聚合引发剂为乙醛自动氧化反应生成的过氧化乙酸。聚乙醛的产量可以由凝固速度和引发剂浓度来加以控制。

过氧化苯甲酸可代替过氧化乙酸做引发剂。极微量水分和乙醇是一种共触媒,有增进聚合反应的作用。水分和乙醇在较高浓度时,即转变为阻聚剂。 BF_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, TiCl_4 , SnCl_4 和各种酸类化合物都曾试用为聚合引发剂,其中以 BF_3 的引发效能最高。乙醛聚合反应的历程如下:



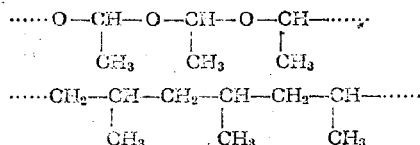
用 M. Letort 法制得的聚乙醛是一种棕黄色橡胶状弹性体,物理机械性能良好,可以和天然橡胶比美。其缺点为热裂介稳定性不好,因为聚乙醛分子链中含有过氧化基团,大约每 1000~4000 个链节中含有一个过氧化基团。聚乙醛的热裂介稳定性与过氧化基团的含量成正比^[2],聚乙醛热裂介反应的历程如下:



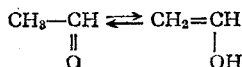
M. Letort 法制聚乙醛的另一缺点为聚合温度太低,生产技术上困难较大。E. F. Degering 和 T. Stodt^[3] 曾在高温下进行过乙醛聚合反应的研究,但所得聚乙醛分子量不够大。

古川淳二^[4]及其共同工作者最近研究成功了在较高温度下进行乙醛的聚合反应,所得聚乙醛为白色弹性体热裂介稳定性良好,分子量高达二百多万,产率大于 50%。所用引发剂为 Al_2O_3 , 聚合温度为 $-60 \sim -70^{\circ}$ 。由于古川淳二的研究成功,聚乙醛橡胶的生产已指日可待。据说聚乙醛橡胶比所有已知合成橡胶都要便宜一半以上。

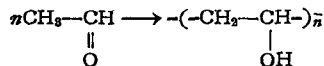
上述有关高分子量聚乙醛的研究,主要注意力是集中在聚乙醛橡胶方面。H. Mark^[5] 曾研究了有规立构聚乙醛的合成,聚合温度为 $-40 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 。聚乙醛的分子构型和聚丙烯是相近的,因而有规立构聚乙醛可能具有某些特殊的性能。



此外,乙醛的分子构型乃是乙烯醇的互变异构体。



由于乙烯醇不稳定,因而通常制备聚乙烯醇是由聚乙酸乙烯酯水解而得。但是有可能找到一个条件,使乙醛聚合为聚乙烯醇。



如果由乙醛合成高分子量聚乙烯醇的研究能够得到成功,再使聚乙烯醇与乙醛进行不同程度的缩合,制成聚乙烯醇缩乙醛。则乙醛即可合成为各种不同用途的塑料、纤维、薄膜和涂料。这一方面的工作是很有意义的。

当然,除了乙醛以外,丙醛、丁醛等醛类衍生物,也应该可以合成为性能优良,有实用意义的高聚物^[6]。可以预料,在不久的将来,聚缩醛 $\text{—}(\text{O—CH—})_n\text{—}$ 将不再是一种很难制备,并且极不稳定,以至于是一种无用的高聚物。

$\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}$

聚缩醛在改进了制备方法,提高了稳定性以后,由于机械性能优良,原料来源丰富,将成为一类特别重要的高聚物,而不再象过去那样被人忽视了。

参 考 文 献

- [1] M. Letort, Compt. rend., **215** 58,608 (1943), **202** 767 (1936), **224** 50 (1947), **231** 519 (1950), **240** 86 (1955), **241** 651, 1765 (1956), J. Chim. Phys., **48** 594(1951), Brit., 696105 (1953).
- [2] F. A. Bovey, R.C. Wands., J. Polymer Sci., **14** 113 (1954), G. Delzenne, G. Smets., Makromol. Chem. **18/19**. 82 (1956).
- [3] Ed. F. Degering, T. Stondt., J. Polymer. Sci., **7** 653 (1951).
- [4] 古川淳二., Makromol. Chem. **33** 32 (1959).
- [5] Modern Plastic **35** No.5, 153 (1958).
- [6] Chem. Age., No. 2093, 182 (1959. Aug. 22).