

高
分
子
譯
丛

聚 甲 醛

华东化工学院塑料教研组主編

上海市科学技术编译館

高 分 子 譯 丛

聚 甲 醛

华东化工学院塑料教研组主編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号) 上海

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印张 5 10/32 字数 150,000

1965年6月第1版 1965年6月第1次印刷

印数 1—3,000

编号 15·287 定价 (科七) 0.75 元

目 录

聚甲醛	(1)
一种工业用新塑料——聚缩醛	(25)
由三聚甲醛制备高分子量和高结晶度的聚甲醛	(38)
三聚甲醛聚合用引发剂	(51)
甲醛聚合	(66)
三聚甲醛升华聚合	(93)
三聚甲醛阳离子催化聚合	(101)
固态三聚甲醛的阳离子聚合	(113)
三聚甲醛聚合的一些动力学问题	(125)
聚甲醛的酸解	(130)
聚甲醛热分解的反应级数	(140)
聚甲醛热氧化分解动力学	(148)
甲酸在聚甲醛热氧化分解时的作用	(154)
聚甲醛二乙酸酯的分级与分子量分布	(160)

聚 甲 醛

W. Kern, H. Cherdron, V. Jaacks

摘 要

本文在簡短地敘述了發展過程之後，引述了某些作者在研究聚甲醛時得到的結果。在離子型引發劑和能引起鏈轉移反應的化合物存在下，甲醛或三聚甲醛聚合時得到具有穩定端基的聚合物。三聚甲醛或單體甲醛能夠和某些環狀化合物及乙烯基類化合物生成共聚物。

本文還敘述了早已熟知的和新的聚甲醛二水化物末端羥基基團反應。通過這些反應，能獲得熱穩定的和對化學試劑穩定的聚甲醛。最後敘述了聚甲醛的解聚作用。

一、引 言

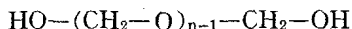
還在有關高分子化合物的第一篇報道中，Staudinger^[15]就報告了多聚甲醛是綫型鏈狀結構，并討論了它的分子大小。相繼進行的聚甲醛研究工作^[1~13]，就現在說來仍是高分子化學發展方面的最重要工作。與低分子量的多聚甲醛同時，Staudinger 還研究了高分子量的聚甲醛^[11]，它作為塑料有重要意義。在研究聚甲醛時，得到了許多高分子化合物化學中的經典概念。

下面概述了有關聚甲醛的研究工作。首先敘述了甲醛水溶液中得到的低分子量的聚甲醛，而後說明以無水甲醛或三聚甲醛聚合的產物。在最後一部分中引入了新的成果。

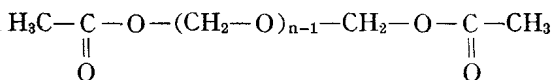
二、低聚甲醛和其他的低分子聚甲醛

Staudinger 和他的同事^[1~14]，研究了三種最重要的聚甲醛：

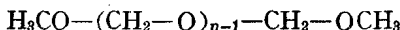
聚甲醛二水化物



聚甲醛二醋酸酯



聚甲醛二甲醚



它們具有同样的鏈結構，仅端基不同。这种差別，在它們的化学性质和热稳定性方面表現得极为显著。

1. 聚甲醛二水化物(多聚甲醛)

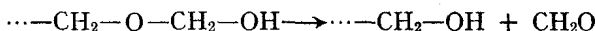
蒸发甲醛水溶液时，很容易得到多聚甲醛。这时发生了下述物理化学过程：

(1) 蒸去水分，主要以水化物形式(甲二醇)^[11,16~18]存在的甲醛的濃度增加；

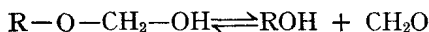
(2) 甲二醇縮合生成二聚物、三聚物等；这些彼此之間处于平衡状态的低聚物，同样可相互縮合。

因此，蒸发甲醛水溶液时，生成了极为不同的产物。在石英容器中，将甲醛的濃水溶液(在很純淨的水中)进行等溫蒸餾，获得純度极高的甲醛水溶液^[18]。在蒸餾这样的溶液时发现，甲二醇非催化的緩慢縮聚速度，决定于蒸去水分的速度，同时得到由很低分子量产物組成的凝胶。如果在这样的溶液中加入微量的酸，水的蒸餾速度就显著加快，則生成較大分子量的聚甲醛($n \sim 100$)。

容易由二水化物中热解析出甲醛的現象，可以末端基团具有半縮醛結構来进行解釋：



甲醛与一系列醇类^[19]如丁醇和环己醇生成的半縮醛类似地进行分解：



虽然聚甲醛二水化物容易分解，但用蒸餾純甲醛水溶液的方法，仍能成功地得到低聚甲醛的混合物。用丙酮重結晶后，所得低聚甲醛二水化物如

表 1 低聚甲醛二水化物^[11]

聚合度, n	甲 醛 含 量, %		熔 点, °C
	計 算 值	实 驗 值	
2~3	76.9 83.3	79.3	82~85
4	87.0	86.5	95~105(分解)
6	90.9	90.9	
8	93.0	92.9	115~120(分解)
12	95.2	95.0	

表 1 所示。

表 1 中所列的低聚物虽不可能都是純粹的物质, 但从最容易获得的八聚体的性质, 諸如它从热丙酮中的重結晶性, 在仔細工作时甚至从水中的重結晶性, 具有高的甲醛含量, 以及在純态时的稳定性可以断定, 低聚物的分子大小是比較均一的。应指出的是, 重結晶的低聚物比聚合物同系物的第一个成員——所設想的甲二醇更为稳定, 并且能制得更为純粹。

可惜的是, 至今从分析方面来讲, 半縮醛端基可看作是二水化物中結合的水含量, 它只能間接地由聚合物总重量与其中甲醛含量之差来确定。对低聚甲醛二醋酸酯來說, 倫琴射綫图很适合于用来确定鏈长, 但在半縮醛端基的情况下則不适合, 这可以用末端羟基所在的平面沒有从总結構中分出来解釋。由此可以明白, 为什么低聚物在实际上得到与高分子量聚甲醛同样的 Debye-Scherrer 图^[11]。

至今还不能由低聚甲醛半縮醛端基在保持鏈长度情况下轉化, 例如借乙酰化生成二醋酸酯, 而这种方法是很适宜的分子量化学測定方法。显然, 这样的反应对高分子量的聚甲醛二水化物(聚合度約为 1000)很容易进行, 这些聚甲醛是由单体甲醛或三聚甲醛聚合得到的; 这个事实将在下面討論。聚甲醛二水化物还可在室溫下, 从甲醛的濃水溶液中加入硫酸^[17](α -和 β -聚甲醛)或碱而获得^[7, 20]。这些聚合物的分子量高于由蒸发得到的多聚甲醛, 但其平均聚合度不超过 200。

2. 聚甲醛二醋酸酯

在氯化鋅存在下, 当多聚甲醛(1 克分子单体单位) 与 1 克分子醋酸酐作用时, Descudé 制得了一氧次甲基和二氧次甲基二醋酸酯^[21]。Staudinger 和 Lüthy^[1] 曾指出, 如果不存在氯化鋅时, 使用过量的聚甲醛可制得較高分子量的低聚物。反应時間比組份克分子比具有更重要的意义。Staudinger, Signer 和 Russidis^[3] 在 160~170°C 和較短的反应時間內制得聚合度小于 50 的聚甲醛二醋酸酯。用精餾方法可制得聚合度低于 5 的低聚物。在乙醚或氯仿中, 很仔細地进行分級結晶, 可获得聚合度为 6~22 的低聚物^[2~4]。Staudinger 和 Kern^[11] 用二甲苯或甲酰胺进行重結晶, 获得了分子量更高但分子为非均一性的产物。所得的某些二醋酸酯的組成列于表 2。

表 2 低聚甲醛二醋酸酯

聚合度, n	甲醛含量, %		酐含量, %		熔点, °C
	計算值	实验值	計算值	实验值	
1	22.7	22.9	77.3	77.2	-23
4	54.1	53.8	45.9	45.9	7
8	70.2	69.5	29.8	30.0	32~34
12	77.9	77.8	22.1	22.0	73~75
16	82.5	82.3	17.5	17.2	93~95
20	85.5	85.2	14.5	14.5	111~112
25*	88.1	87.7	11.9	11.7	135~145
35*	91.3	91.0	8.7	9.1	150~157

* 多分散性产物

为了鑑定这些物质, 除了分析数据外, 还测定了它的分子量和物理常数。Mie 和 Hengstenberg^[22] 的倫琴射綫图研究結果是最重要的, 它进一步证实了低聚甲醛二醋酸酯的綫型結構。綫型分子平行地分布在分子晶格中。发现了与化学鏈长相符合 (CH_2O 鏈节长度为 1.9Å, 两端乙酰基間鏈长包括分子鏈段为 ~8Å) 的干扰, 这种干扰現在叫做大周期。根据这些研究的結果, 低聚甲醛二醋酸酯在近 30 年內是最著名的聚合体同系物, 它可

与正石蜡烃比拟。这些结果对于用 Kekulé 学说的观点来阐明高分子物质分子结构是很重要的。

3. 聚甲醛二甲醚

鉴于这些结论对高分子化合物化学的重要性，对其他的聚合物同系物进行了类似的研究。在这种情况下，研究的目的主要不是分出和鉴定分子大小均一的低聚物，而是阐明在合成这些聚甲醛二甲醚时最大聚合度能达到多少。此后，发现具有酯基端基的纯二醋酸酯（聚合度为 50 左右），它与二水化物不同，保存几个月后仍没有甲醛的气味，重结晶时不变化，仅在 190°C 时（不加入稳定剂或抗氧剂的情况下）才有显著的分解现象^[11]。由于二甲醚的缩醛结构，可以期望它还有更高的稳定性。表 3 中列出了所得到的某些低聚甲醛二甲醚。

如果在 145°C 条件下，采用甲酰胺作 γ -聚甲醛中所包含的高分子量产物的溶剂，则可以成功地制得纯态的二甲醚^[11]。在这种溶剂中，具有羟基端基的聚甲醛（聚合度约 100）很快地分解；端基为甲氧基的分子是稳定的，用水进行沉淀后，很容易分离出来。表 3 中所列产物的分子量，可在樟脑中用冰点下降法来测定，而无须担心它们发生分解；这些结果证实了用端基测定法所得的数值（化学方法）。于 145°C 条件下在甲酰胺中的粘度测量，证明它符合于 Staudinger 粘度-分子量关系式。

表 3 低聚甲醛二甲醚

平均聚合度, n	甲醛含量, %		二甲醚含量, %		熔点, °C
	计算值	实验值	计算值	实验值	
6	79.64	79.7	20.36	18.5	31~34
15	90.74	90.5	9.26	—	109~111
23	93.70	92.7	6.30	5.5	140~143
33	95.50	94.8	4.50	4.1	152~156
50	97.02	97.1	2.98	2.9	161~163
80	98.11	98.0	1.89	1.9	165~170
100	98.50	98.4	1.50	1.5	170~180

在更早的工作中，由 γ -聚甲醛不能制得更高分子量的聚甲醛二甲醚，而現在將分散性很大的 γ -聚甲醛進行分級就可制得。逐漸冷卻 γ -聚甲醛的二甲基甲酰胺熱溶液時，得到各種級份，分子量最高級份的聚合度約為 500^[23]。Überreiter 對聚乙烯曾提出了類似的分級方法^[24]。

如所期望的那樣，二甲醚是很穩定的，貯存多年仍無甲醛氣味出現，它在酸的作用下分解，而對碱的作用是穩定的。酸解時生成甲醛和甲醇，該兩組份可用定量法測定（見表 3）。以前僅是定性地測定了產物的熱穩定性。它的熱穩定性很好，特別是在氮氣中排除了自氧化作用時更為優良。

三、甲醛和三聚甲醛聚合時所得到的 高分子量聚甲醛

1. 在 Freiburger 進行的工作簡述

如果在蒸發甲醛水溶液時，或者是在酸性^[17]或碱性^[20]催化劑存在下，僅能得到較低分子量的產物，那末，無水單體甲醛呈液態，或溶解在惰性溶劑中。於低溫下聚合時，則生成或多或少透明的、堅韌的固體或粉末狀產物^[11, 18, 25]。在高溫下發生軟化，可用它压制薄膜和抽制成纖維。根據還是在 1930 年得到的數據^[11, 18]可以作出結論，這些產物具有很高的分子量，所以稱為“Eu-聚甲醛”。用縮聚方法得到的聚甲醛（二水化物僅在密閉的容器中）熔化時，生成容易流動的低粘度液體，它在凝固時不生成堅硬的玻璃狀物或韌性薄膜，而是生成不透明的白色脆性物質。

聚合作用是在引發劑存在下發生的鏈反應。已經確定^[11]，聚合作用同樣可在溶劑如乙醚中進行，為了制取高分子量的產物，所採用的甲醛應當盡可能無水。因此，甲醛必須完全用玻璃容器進行預聚合，並且在低溫下至少進行兩次精餾，方可達到要求的純度。這是將單體甲醛與預聚合時生成的聚合物進行分離的最簡單方法^[25a]。採用三氯化硼或三甲基胺^[11]作為聚合反應的催化劑，反應按陽離子機理或陰離子機理進行。

與 Trautz 和 Ufer^[26]的報告相符合，表明純的氣態甲醛聚合傾向很不明顯，而少量的水分、微量的酸和碱，則可加速反應。最高分子量的產物，是在低溫下（ -80°C ）由無水甲醛聚合而得^[11]。它可由熔融性能予以確定，

当受热超过 200°C 时, 这样的产物生成高粘度的熔融液。

Kohlschütter^[5,9] 发现在真空中蒸馏三聚甲醛 (1, 3, 5-三氧环己烷) 时, 同样生成很高分子量的产物, 它的性质与单体甲醛制得的聚合物没有多大差别。高分子量的聚甲醛也和低聚物一样, 具有线型链状结构, 不可能设想它有分枝结构。

进一步研究高分子量 Eu-聚甲醛, 遇到了某些困难。已经确定, 这些聚合物虽也具有分解为甲醛的倾向, 但其热稳定性比具有半缩醛端基的低分子量产物更高。因此, 提出了这样的假设, 即聚合物热稳定性的提高, 是由于具有很高的分子量, 还可利用具有稳定的端基来解释。这种端基的生成, 是由于聚合时发生的, 现在被称为“链传递”的反应所致。低聚物和低分子量聚甲醛的半缩醛端基与酯酐的取代反应实现以后, 出现了这样的假想, 即这个反应对高分子量的产物也是可以进行的, 而且, 可能使聚合物获得稳定作用。对高分子量聚甲醛缺乏合适的溶剂, 以致难于进行这些研究。十年以后方才有人继续进行了研究^[19, 27~53]。

2. 塑料生产用的聚甲醛的发展

这里不叙述所发展的制备方法和评述文献, 而仅重点地进行一些讨论。

(一) 溶剂和聚合物的分子量

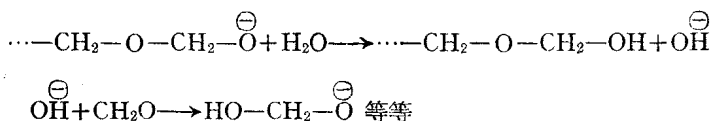
找出很高分子量的聚甲醛的溶剂, 是很重要的进展^[31]。酚的衍生物, 特别是酚的卤素衍生物, 在 100°C 左右可溶解聚甲醛, 这种溶液 (1%) 在冷到 60°C 时生成凝胶。但到目前为止, 仍然没有找到能在常温下溶解聚甲醛的溶剂; 这说明聚甲醛对各种溶剂的稳定性是很高的, 而这一点在工艺方面是很重要的。二甲基甲酰胺、二甲亚砆、苯胺、 γ -丁内酯、硝基苯、环己醇和某些其他的溶剂, 仅在 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ 方才溶解高分子量的聚甲醛。大分子中含有醚端基或酯端基的聚甲醛溶解过程中, 其性能在适当时间内没有显著变化。在这样的溶剂中, 可以进行聚合物性能的研究。可用粘度法和渗透压法测定在 $20000\sim 100000$ (聚合度 $700\sim 3300$) 范围内的分子量。

用渗透压法测得的分子量数值, 与根据端基分析数据所得的分子量数值很相符合^[28], 分子量分布很狭窄。

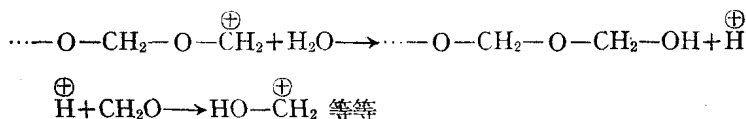
(二) 单体甲醛的净化

在通常条件下,单体甲醛聚合得到的聚合物,升高温度时很易解聚,即单体环节自链端开始脱离。可以假定,在阳离子和阴离子的聚合机理条件下,微量水可引起链传递反应,由此得到具有半缩醛端基、分子量较低的聚甲醛。

阴离子聚合机理:



阳离子聚合机理:



因此,采用完全无水的单体甲醛是很重要的,为此将它进行两阶段干燥是适宜的。在第一阶段,用下列方法制得无水的甲醛:

- 将悬浮在石蜡油中的多聚甲醛,在低压下进行热分解^[34];
- 在 140°C 条件下,将环己基半缩醛(环己基半缩醛由 60% 的甲醛水溶液和环己醇在真空中脱水制得)进行热解^[19];
- 多次精馏甲醛水溶液^[35];
- 于 220°C 在固态酸性催化剂作用下分解三聚甲醛蒸汽(三聚甲醛由蒸馏含有 2% 硫酸的 60% 甲醛水溶液制得)^[48]。

这样制得的相当无水的甲醛,在很多情况下必须进行第二步干燥和净化,其可采用诸如预聚合等方法实现。该方法是故意使单体聚合到 20%,则预聚物中含有的水和其他杂质可被除去,未反应的甲醛纯度得到提高。

气态甲醛的预聚合反应,可于 -10°C 条件下在容器壁和填料上发生^[37];在用有机溶剂(例如在 20°C 用环己醇^[37]或在较高温度,即 120°C 用多缩乙二醇二烷基醚)洗涤甲醛时,同样发生部分聚合作用^[38]。最后,预聚合作用还可以在低温下,在聚合所用的溶剂中进行,这时,预聚合所得的产物应在正式聚合前分离除去^[39]。

(三) 在生产条件下进行的聚合反应, 溶剂

純的甲醛應含有低於 0.1% 的水分，在稀薄的惰性有機溶劑中進行聚合。由於反應熱很高，進行本體聚合是危險的。得到的聚合物在反應介質中完全不溶解，而以細粉末狀沉淀析出，可用過濾或離心分離方法使之與溶劑分離。工業上最有價值的產物，應在聚合反應快速進行的條件下得到。聚合物製備方法如下：

a. 在 30°C 將乾燥的气態甲醛和乾燥的氮氣攪拌通入含有引發劑的溶劑中；此方法可以連續生產；

b. 在 -60°C 向無水甲醛的稀溶液加入引發劑。

大多數碳氫化合物如丙烷、庚烷、石油醚、環己烷、十氫化萘、苯、甲苯、二甲苯以及醚類（二甲醚，二乙醚）和氯代烴如二氯甲烷等，均可用作溶劑。也有人建議採用非離子性分散劑（0.2~2%），如用高分子量醇與多縮乙二醇生成的醚^[40]，則獲得分散度很窄的聚合物，易於進行端基穩定處理。

（四）聚合反應的引發劑

单体甲醛在 -80°C 可自動聚合，催化劑的加入不是絕對必需的，但為了更好地控制聚合過程，可適當採用之。

可用作引發劑的有：

a. 胺類，最好是叔胺類（甲醛量的 0.2% 左右）：三正丁基胺，十八烷基二甲胺，二苯胺，嗎啉，聯氨等。採用這些引發劑，可以獲得很高分子量的產物^[41]；

b. 磷、胂、銻類（甲醛量的 0.05% 左右）：三苯基磷，三丁基磷，三萘基胂，三乙基銻。三苯基磷比三苯基胺和別的胺類更加活潑有效；

c. 周期表中第八族金屬的羰基化合物（甲醛量的 0.005% 左右）：鐵、鈷或鎳的羰基化合物；

d. 鎢型化合物（1 升反應介質中加 1~2 毫克）：四正丁基碘化鎢，二甲基二（十八烷基）醋酸鎢，四丁基碘化鎢，三丁基碘化鎢^[44]；

e. 金屬有機化合物， R_nM 型的醇銜和鹽類（ M 是金屬或過渡元素； R 是烷基，芳基，烷氧基，酰基；甲醛量的 0.05%）：苯基鋰，癸醇鈉，甲基碘化鎂，氫化鈣，三異丙醇鋁，二甲基鎢，三苯基鎢，二苯基汞，二苯基錫（用二苯基錫制得具有最高分子量的聚合物）^[45]。

可以想象，在胺、磷、金屬有機化合物，醇銜和羧酸鹽的存在下，反應按

阴离子机理进行,但在某些情况下,反应机理尚不清楚。

(五) 在聚合反应中引起鏈傳遞的物质及其分子量

单体甲醛聚合时,加入相应数量的水、甲醇、甲酸^[46]、乙酐、乙酸乙酯^[47]和其他物质,可获得具有一定平均分子量的聚合物。

根据加工性能的要求,分子量为 30000~50000 的产品最重要。具有这样分子量范围的聚甲醛,最适合于注塑成型,并且具有很好的机械性能。

(六) 半缩醛端基的取代反应

为了防止聚合物在成型加工所必须的高温条件下发生分解(沿端基解聚),必须以热稳定的端基来取代不稳定的半缩醛端基。在工业上,是进行乙酰化^[27,28],但用别的方法也可达到同样的效果。

(七) 聚甲醛的性质

由单体甲醛制得的高分子量聚甲醛,是结晶聚合物,具有比较狭窄的熔点范围(175~180°C)^[29],结晶度为 75% 时的密度为 1.425 克/厘米³^[33]。Hengstenberg^[2] 和 Sauter^[9,10,22] 曾确定,聚甲醛结晶时生成六角形的晶格,这些结果已为红外光谱所证实^[54]。基本晶胞中的聚合链,构成具有九个 CH₂O 基本链节的螺旋线,在适当的条件下生成球晶,其大小取决于结晶温度。

聚甲醛具有很好的机械性能和工艺性能^[33]。因此,它有可能用于以前主要使用金属的部门。

四、三聚甲醛的聚合

如上所述,三聚甲醛聚合时,同样会生成聚甲醛^[5,8,49,55,55a,56]。三聚甲醛比单体甲醛稳定;它很容易纯化,较宜于用作原料。因为它的活泼性小于甲醛,所以聚合反应易控制,并且重现性良好。因此,三聚甲醛适合进行动力学研究。由于这一原因,三聚甲醛的聚合反应在最近得到了更详细的研究。

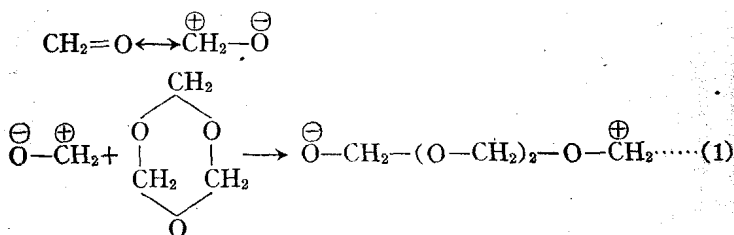
1. 真空中升华时三聚甲醛的聚合

在水泵确立的真空中,无水三聚甲醛升华时^[5,8,34]发现少量三聚甲醛自动聚合,生成高分子量的和稳定的聚甲醛。以普通方法纯化的三聚甲

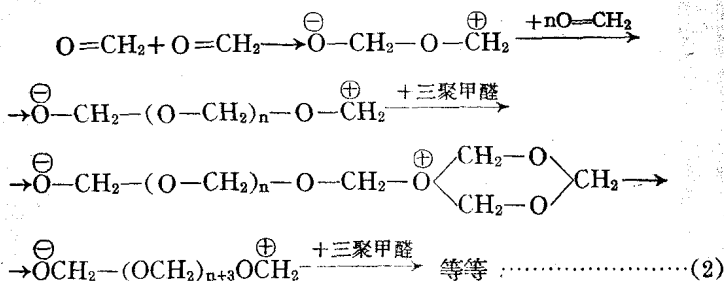
醛,同样可以发生升华聚合反应。

为了证实单体三聚甲醛的自动聚合,其中加入金属钠进行蒸馏。微量的游离甲醛,用在真空中升华,并让其蒸汽通过一层氧化银粉末和钠金属丝团的方法除去^[56]。用这种方法获得的纯三聚甲醛,进一步反复进行真空升华时,不再生成聚甲醛。但在引入微量的气态单体甲醛后,再进行真空升华,则又会发生部分聚合现象。因此,升华聚合不是因三聚甲醛自动开环而引起,而是由于单体甲醛的存在所致^[56]。

为了解释这一事实,可以假定:由于单体甲醛具有强极性,而使三聚甲醛按下列反应式(1)开环并离子化。



然而,熔融状态的或在惰性无水溶剂中溶解的三聚甲醛,在单体甲醛存在下,于较高温度长时间也不聚合的事实,与这样的解释相矛盾。三聚甲醛升华聚合的其他可能的解释,是根据 Kohlschütter^[5,8] 的资料。根据该资料,无水的气态甲醛,很容易在三聚甲醛结晶表面上聚合,此时,可能生成具有阳离子端基的低聚甲醛,因而引起三聚甲醛按阳离子机理聚合。



因为增长的聚合链很容易脱出甲醛,所以甲醛不仅不消失,反而重新生

成。由于这个緣故，微量的甲醛能引起大量的純三聚甲醛聚合。

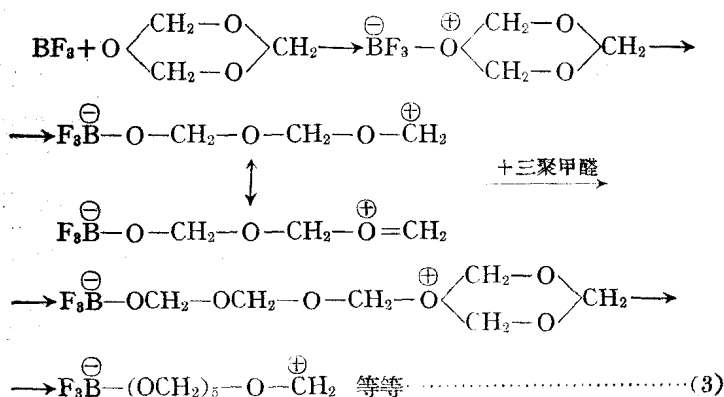
2. 三聚甲醛在阳离子型引发剂存在下的聚合反应

如果說含有甲醛的三聚甲醛在真空升华时，聚合反应进行得很慢并且不完全的話，那末在阳离子型引发剂存在下，純三聚甲醛的聚合反应，将迅速而定量地进行。最适宜的引发剂是：三氟化硼，三氟化硼的乙醚絡合物^[56]，芳基重氮氟硼酸盐，三氟化鋇^[49]和傅立得尔-克拉夫茨催化剂以及元素碘^[61a]。过氯酸和过氯酸乙酰特別活潑^[59]；采用后者为催化剂时，动力学鏈长达 10^6 。在适当条件下，主要是注意隔絕水分，便很易由三聚甲醛制得分子量約为 40000 的聚合物。

在 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ ，三聚甲醛可在熔融状态进行聚合，但在惰性有机溶剂中进行得較緩和，并且重現性較好，可利用硝基苯、环己烷、二氯甲烷^[56, 58, 59]作为溶剂。

3. 三聚甲醛聚合动力学，誘导期

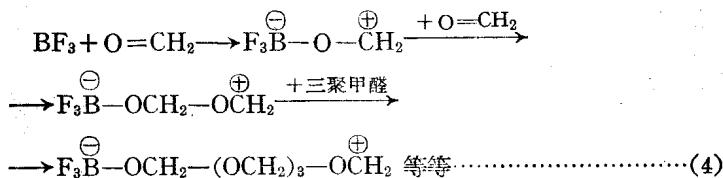
曾經研究了三聚甲醛-二氯甲烷-三氟化硼系統中，三聚甲醛的阳离子聚合动力学主要特征^[56, 57]。与不饱和烴类的阳离子聚合不同，三聚甲醛在氟化硼存在下聚合时，不需要离子化的助催化剂；看来，三聚甲醛鏈可在路易士酸的直接作用下开环：



在所有引发剂存在下，三聚甲醛聚合时发现誘导期。誘导期内不生成聚甲醛，而是釋出单体甲醛。当甲醛濃度达到一定的平衡数值时，就开始聚合过程。平衡濃度的数值由反应溫度决定(例如在 30°C 为 2 克甲醛/升)，并在以后的三聚甲醛聚合时保持恒定。

許多事实确定，在聚合过程中，不仅单体分子接到增长鏈端上去，而且可能有少量单体重新被釋出(見苯乙烯聚合时的限額平衡^[60])。由三聚甲醛同氟化硼生成的低聚甲醛阳离子，首先很快地分解为单体甲醛。聚甲醛阳离子在不含有单体甲醛的介质中是不稳定的。三聚甲醛聚合时，只有在单体甲醛与聚甲醛阳离子达到动态平衡的情况下，聚合鏈增长才有可能。达到平衡濃度时，单体甲醛增长到聚甲醛阳离子上的速度，与分解釋出的速度相等。如果向三聚甲醛溶液中加入和平衡濃度相当量的游离甲醛，那末，三聚甲醛在阳离子引发剂存在下的聚合反应，将沒有誘导期。

在誘导期和三聚甲醛聚合反应开始时，发现聚合速度有加速現象(三聚甲醛消耗)，这主要可解釋为：三聚甲醛与三氟化硼聚合时，缺乏有效的鏈終止反应。因此，在聚合过程中，增长的聚合物阳离子数目和相应的聚合总速度均增加。誘导期反应速度特別迅速的其他原因，可能是由于发生了第二个引发反应(4)，而在該反应中有单体甲醛参加：

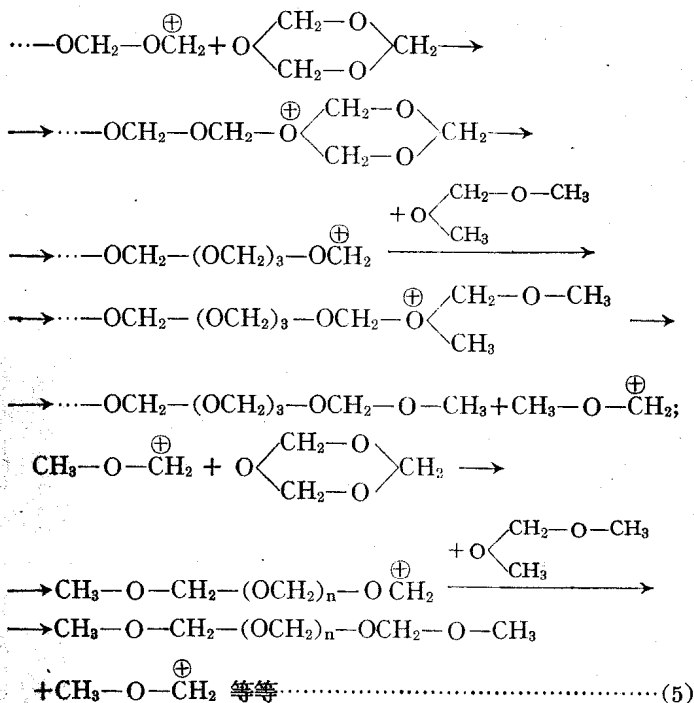


可以設想，这个引发反应在誘导期内，随着单体濃度的增加，其意义越来越重要。

4. 三聚甲醛聚合时的鏈傳遞反应，聚甲醛的热稳定和化学稳定

由三聚甲醛制得的聚甲醛和由单体甲醛制得的聚甲醛一样，具有低的热稳定性。沒有进行端基稳定处理(如乙酰化)时，产物加热到高于 150°C 便很快分解，放出单体的甲醛。然而，使用相应的引起鏈傳遞反应的化合物，

可在三聚甲醛聚合过程中制得具有烷氧基或乙酰氧基端基的聚合物，即直接获得了热稳定的产物^[56,58]。如果与具有反应活性的醚（例如苄基醚，二丙烯基醚，二异丙基醚）或缩醛（例如二甲醇缩甲醛，二乙醇缩甲醛）进行链传递，那末，将按下式获得具有醚端基的聚甲醛。



根据 Baader 的资料^[58]，三聚甲醛在硝基苯溶剂中在 25°C 下聚合时，二甲醇缩甲醛的链传递常数为 1.2。

用羧酸酯时，则生成的聚甲醛具有一个醚端基和一个酯端基。三聚甲醛在酯酐存在下聚合时，可直接得到聚甲醛二酯酸酯^[56]。在链端具有酯基的聚甲醛与具有醚端基的比较，其缺点是对碱的作用不稳定。应用此方法制取较低分子量的聚甲醛二醚或二酯时，热稳定的产物收率很高，例如，当三聚甲醛加有 1.5 克分子% 二甲醇缩甲醛，在硝基苯中用过氯酸作引发剂