

化 学 译 丛

聚 甲 醛

科 学 出 版 社

化 学 译 丛

聚 甲 醛

科 学 出 版 社

1 9 6 1

內 容 簡 介

本书选譯了关于聚甲醛研究的論文十四篇。聚甲醛是性能优越的新型塑料，其合成与性能的研究均为最近几年来完成的。由本书不仅可以看出聚甲醛研究工作的新成就，而且还可以了解一个新型高分子化合物的誕生及其研究过程的全貌。本书对于高分子化学研究工作者具有很大参考价值。

化 学 譯 丛

聚 甲 醛

张 德 祿 等 譯

*

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1961 年 11 月 第 一 版

书号：2416 字数：98,000

1961 年 11 月 第一次印刷

开本：850×1168 1/32

(京) 0001—6,500

印张：3 13/16

定价：0.58 元

目 录

热稳定的高分子量聚甲醛·····	
C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald, J. O. Punderson (1)	
制备热稳定聚甲醛专利的概述·····Г. НОСОВ (9)	
甲醛的聚合反应动力学·····Z. Macháček, J. Mejzlík, J. Páček (14)	
高分子量聚甲醛的分子结构·····T. A. Koch, P. E. Lindvig (20)	
甲醛聚合物的红外光谱与结构·····	
·····A. R. Philpotts, D. O. Evans, N. Sheppard (29)	
聚甲醛的红外光谱与结构·····A. Novak, E. Whalley (36)	
聚甲醛红外光谱测定用薄膜的制备·····	
·····田所宏行, 安本隆也, 森本五良, 村桥俊介 (45)	
聚甲醛(缩醛树脂)的微细结构及其对力学性质的影响·····	
·····C. F. Hammer, T. A. Koch, J. F. Whitney (48)	
聚甲醛的分子构型·····	
·····田所宏行, 安本隆也, 村桥俊介, 仁田勇 (65)	
从溶液中生长的聚甲醛(缩醛树脂)晶体·····	
·····P. H. Geil, Jr., N. K. J. Symons, R. G. Scott (69)	
高聚物从熔融体中生长的多面体结构·····P. H. Geil (74)	
高分子量聚甲醛的物理性质·····	
·····W. H. Linton, H. H. Goodman (79)	
溶剂对高分子量聚甲醛的效应·····	
·····R. G. Alsop, J. O. Punderson, G. F. Leverett (89)	
聚甲醛的分解作用·····W. Kern, H. Cherdron (104)	

热稳定的高分子量聚甲醛

C. E. Schweitzer R. N. MacDonald J. O. Punderson

J. Appl. Polymer Sci., 1 (1959), 158—163.

引 言

背 景

聚合状的甲醛在1859年^[1]由 Бутлеров 首先制备以来,曾为那些研究甲醛化学的人们所接触到。甲醛的典型聚合物,包括 Бутлеров 所观察到的白色固体,都是低分子量的物质。它们在150℃左右熔融和很快地分解,并容易溶解于稀的酸和碱。它们是粉末状的,不具备现今表徵载重塑料的一些力学性质。甲醛聚合物的结构一直很模糊,直到1920年 Staudinger 和他的同工作者进行了完整的研究以后才确定聚合物是由聚氧亚甲基单元的分链所组成^[2]。

在那些研究过程中, Staudinger 制得聚合物的分子量远超过典型聚合物的。他以纯化过的液体甲醛(在约-21℃时沸腾)在-80℃进行本体聚合来实现的,产生一种坚韧的、透明或半透明的固体,与那时所谓真胶体(eucolloids)相似。由于这样的相似性,他称这聚合物为优-聚氧亚甲基(eu-polyoxymethylene)。

当他将纯化过的甲醛溶于惰性溶剂,再在高温聚合,则得到分子量较低的聚合物。他称这些为“溶液”聚合物,同时他还注意到它们没有成膜性。因此是显著地不同于优-聚合物。并且也注意到它们在这一点上同由惰性介质中制备得到的聚合物也有所不同。

对他的研究目的来说这是不幸的,即优-聚氧亚甲基和“溶液”

聚合物都不溶于冷的溶剂中。况且,当加热溶剂时它们就分解,所以不可能测定它们的真正分子量。他确信优-聚氧亚甲基是一很长的綫型分子,保持了他过去曾建立的关于低分子量的典型聚合物的同一结构。另外,他认为“溶液”聚合物的分子量是介乎优-聚氧亚甲基与典型聚合物之間。在这些实验室的分子量测定工作中已确定这点是正确的,这将在以后加以说明。

甲醛聚合物是由綫型分子組成而不属另一更迭可能性,即巨环分子的这一事实。后一结构势必要求分子的末端是官能团,这些官能团与外来分子的反应或从生长的末端的重排所得来。因为 Staudinger 已証明端基是以羟基占絕大多数,所以甲醛聚合物被称聚氧亚甲基乙二醇,它们具有下面一般的结构。



相互間的差別在于聚合度。

暫不顾这个结构上的相似性,这里还需着重強調,优-聚氧亚甲基的性质同那些典型低分子量同系物以及“溶液”聚合物有着重大的差別。薄膜状的优-聚氧亚甲基既坚韧又柔順,若拉成絲,可制成具有相当强度和有限弹性的纖維。然而象低分子量的同系物一样,优-聚氧亚甲基同样是不耐热的。緩和地加热促进解聚反应,在熔融点,热分解很快使物品完全变脆,因而力学性能全部消失。

最近的发展情况

在最近十八年的不同時間,从这些实验室所进行的研究工作中已找到将甲醛聚合成具有高的热稳定性的高分子量聚合物的途径^[3]。再者,如此高分子量和罕有的热稳定性的聚合物已制成,它们的条、膜、纖維和其他物理状态的力学性能已充分呈显出来。定性地說,这些性能为高的模量、高的热畸变温度、优越的坚韧度、罕有的耐溶剂性、低的功率损失和在潮湿情况下优良的劲度保持性。关于定量的报导将在下面的几篇中介绍^[4,5]。

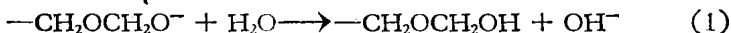
聚合反应

从 Staudinger, Trautz 和 Ufer^[6]以及后来 J. F. Walker^[7]和 Carruthers 同 Norrish^[8]的工作中显然看出甲醛的聚合反应是离子引发的。在这些实验室的研究中已全部证实这是正确的。甲醛很容易被带入聚合反应中的给电子试剂或吸电子试剂所攻击，因此可以找到活泼引发剂的范围就很广。这些引发剂*包括普通的酸和碱^[2]、有机酸类^[8]、Lewis 酸类^[2]、胺类^[2,3,7]、有机金属化合物^[9]、磷类、硅类、锑类和周期表 VB 属中其他元素的有关化合物^[10]，甚至象那些铁、钴和镍的羧络物^[11]。

Staudinger 曾注意到在 -80°C 时，氧会阻止聚合物在液体甲醛中的生成。他的对氧的影响的见解似乎同上面介绍的离子型引发的证据相符合。他主张氧是一个有效的阻聚剂，因为它占据了反应容器玻璃壁上的活泼位置，因而妨碍聚合反应的引发作用。甲醛受游离基引发剂作用而聚合的证据是不足的。

在 Staudinger 提出的关于甲醛聚合反应的机理中，他认为链式反应，因此生长链一个随着一个地加到甲醛单元上。他认为当某些外来分子同生长的链端相互作用时，链的生长就停止，因为，“不然，线型分子将长至无限长。”在这些实验室中已证实他的观点基本上是正确的，但有一重要的修正：当生长的链端同一外来分子——即是在系统中的杂质——相互作用时，分子链的生长确是终止了；然而一个离子和一个中性外来分子相互作用则产生一个新的离子，这个新离子又随即引发一个新的分子链。如此，链的生长又继续，一个引发剂分子产生了大量的聚合物分子^[12]。

在聚合过程中，同水分子的链传递可被下列反应所描述：



在第(1)步中，生长链同水起反应结束分子链的生长，同时释放出

* 原书此处有表 1 与文中重复，故删去——编者注。

一个羧离子。生长鏈乃由給电子試剂引发甲醛,而随后接上单体单元所生成的。第(2)步說明一个新鏈的引发作用,第(3)步表示单体的迭加使产生一新聚合鏈。如此,可看出聚合物的分子量将同存在于聚合反应系統中鏈传递剂的数目和品种有关。

在这些实验室中进行的典型聚合反应叙述如下:适宜于聚合反应的甲醛单体是从碱沉淀过的甲醛低聚合物制得。这聚合物曾用蒸馏水仔細洗过,并在 80°C 的真空烘箱中干燥数小时。經干燥的聚合物加热至 150—160°C 进行热分解,产生的甲醛单体通过四个冷却到 -15°C 的冷阱。在这情况下,有些預聚合反应就在冷阱中进行,因此从单体气流中除去了某些不需要的杂质。如此得到的真正无水单体被通入快速攪拌的惰性液体介质的表面上。介质中含有引发剂。这介质,例如庚烷,經充分干燥后放置放在一个洁淨和干燥的聚合反应容器中。为了保证聚合反应系統的特別干燥,在加入单体以前先将大約 10% 的惰性介质加热蒸发除去容器内的微量水气。引发剂可以是三苯基膦化氢,它約占介质质量的 20ppm (即百万分之二十)。二苯基胺可加到浓度約为 100ppm,用以稳定分离后的聚合物。繼續聚合反应直到介质中含有約 20% 的固体。停止单体的繼續流入,聚合物用过滤法分离,先用新制的庚烷然后用純丙酮洗滌。聚合物最后在 80°C 的真空烘箱中干燥。

热稳定性試驗^[3]

两种有效的試驗用来测定甲醛聚合物的热稳定性,一种是 k 值試驗, k 是在 222°C 測定热裂解时的近似一級反应速度常数。另一种是坚韧度試驗,即热老化試驗,測定聚合物在 105°C 烘箱中老化七日后的坚韧度*。

k 值試驗用的仪器概略地表示在图 1, 它是仿效 Naylor 和 Anderson^[13] 应用在其他聚合物方面的技术。在 k 值試驗时,聚合物在一玻璃球中加热,該玻璃球的一端由一毛細管与大气相通。玻璃球自一灵敏天平臂悬挂到蒸气浴中。用水楊酸甲酯作为回流液

* 此处原文中有表 2 与文中重复,故删去——編者注。

体使聚合物的温度保持在 222°C 左右。从聚合物試样的重量损失可以测定热分解速率。由于分解純属一級反应,因而以未分解物的重量百分数的对数与時間作图可得到一直綫,从此直綫就可测定反应速度常数 k 。

在坚韧度試驗中,以一片3—7密耳厚度(1密耳=1/1000吋)的压模成形的薄片在 105°C 老化7天。在这以后,将薄膜沿一綫对折 180° 。然后沿同一綫倒折迭 360° 使完成一周。这片薄膜在破裂前所能忍受的折迭周数就称为

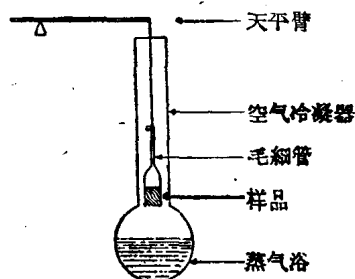


图1. k 值試驗的仪器

“坚韧度”。这是一种相当简单但又十分有效的試驗。聚合物的分子量,如下一篇报告中所叙述的,可在二甲基甲酰胺中测定^[4]。

比較热稳定性試驗結果,显示在这些研究中制得的聚合物比之从文献方法所制得者更为稳定。結果簡列于下表。这种热稳定性的差別被归結为在聚合鏈中存在或缺乏弱鍵所致^[3]。

比較热稳定性

聚 合 物	η 濃度	$k_{222^{\circ}\text{C}}$ %/分	坚 韧 度
本体, -80°C ^a	0.90	5.8	0
溶液*	1.2	4.9	0
样品 9, 文献 3	1.7	0.67	>100
样品 11, 文献 3	1.4	0.83	>100
样品 21, 文献 3	1.2	0.42	>100

* S. H. Jenkins, Jr., 私人通訊。

新聚合物的分子量較高,聚合反应快和聚合系統的高度純洁是一种似乎更简单而可能更合理的解释。如假定分解主要产生在从鏈尾的被解开,則显而易见分子量最高的聚合物应最为稳定。它們具有从鏈尾失去甲醛的机会最少。由此看来, k 和坚韧度两者都部分依赖于聚合物的分子量。

前面已指出,聚合物的分子量取决于鏈传递剂在聚合系統中

的浓度。因而甲醛单体和聚合系统的绝对纯洁度对分子量是极为重要。聚合反应的方式亦属同样重要，必须使单体很快地聚合。在聚合系统中，高浓度的甲醛会促进副反应，活泼的链传递剂就由此形成。因而，如聚合反应不迅速，即使是高度纯化的甲醛样品亦会遭受自沾污，因此产生出乎意料的低分子量聚合物。

第二个可能会影响热稳定性的变数是催化解聚反应。引发剂除了有效地促进聚合反应亦会有效地促进解聚反应。所以剩余的引发剂，特别是较强的酸和碱，将在很大程度上加速热分解反应。这意味着一个原先已在分子量的临界线上的高分子，由于被催化剂所沾污，可能会通不过一个或两个在上面所提到的热试验。由此看来，分子量的临界线和催化解聚反应提供关于从文献方法制得的聚合物不能显示良好的热稳定性的一个可能的但不必是完全的解释。

在 -80°C 本体聚合得到的聚合物的热不稳定性必须在不同的基础上来解释。因为这些聚合物的分子量还相当高，同时不象会保留适当量的残余催化剂，所以可推测它们会具有良好的热稳定性。很不幸的，直到现在对于为什么它们缺少热稳定性的各种猜测理由还未得到令人充分信服的论证。事实还是如此，我们始终未能制得具有一定热稳定性的本体聚合物。要解释这行为需要更进一步的研究。

后稳定作用

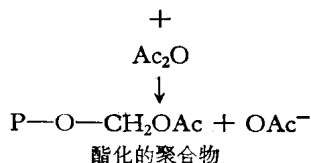
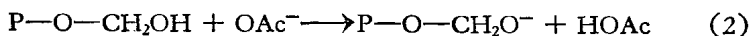
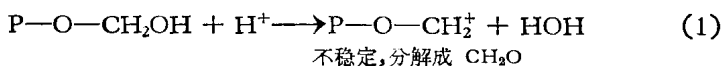
虽然这些研究工作中制得聚合物的热稳定性极为优越，很明显的，进一步的改进将有助于完全了解它们潜在的物理和化学性质。

Staudinger 已指出含有约 20 个氧亚甲基单元而分子量很低的聚氧亚甲基二乙酯比相应的聚氧亚甲基乙二醇更为耐热。然而，含有 50 个以上氧亚甲基单元的二乙酯已证明是热不稳定的。含有 1000 个或以上的氧亚甲基单元的真正高分子量的聚氧亚甲基乙二醇，过去未能将它转化到相应的高分子量的酯。这个重要步

驟已在这些研究中实现了。

酯化反应的詳細情况可見諸专利文献^[15],不在这里討論,仅綜述某些有趣之点。例如,已找到多种酸酐——烴族或芳香族的——可以被采用。因此酯化反应可以不局限于应用一特殊的酸酐。反应被胺类和碱金属的溶解盐所催化。酯化阶段的产率是与酸的浓度成反比,这种酸是以杂质存在于酸酐中。例如,当乙酸在乙酸酐中的浓度由1%升到10%,則被酯化聚合物的产率将由98%降至84%。最后,反应温度也与使用的特殊的酸酐和催化剂稍許有关。温度在130°到200°C間都可使用。并且,聚合物亦不一定需要能溶解于酯化反应的介质中。

酯化反应被認為是按下面的方式进行的:



这里乙酸酐用作酯化剂,乙酸鈉作为催化剂,而乙酸酯阳离子才是真正的催化剂。在反应(1)中,高聚物的损失被認為是由 H^+ 攻击末端烴基所致。 H^+ 的浓度依赖于乙酸在系統中的浓度。由此生成的阴离子是不稳定的,很快被解鏈反应所分解并释放出甲醛。在另一方面,鏈端受乙酸酯阳离子所攻击生成一个新的阳离子,它随即又攻击酸酐而产生酯化反应和酸阳离子的再生作用。这些反应亦可能是同时进行的。

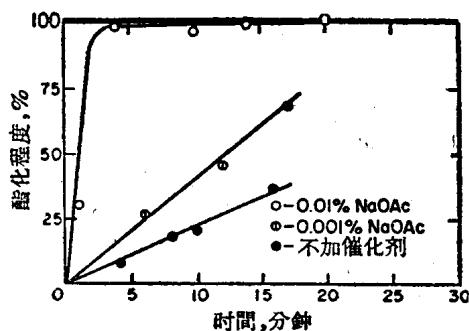


图2. 催化剂浓度和酯化反应的关系

图 2 表示一种碱催化剂对酯化速率的影响。在乙酸酐中乙酸鈉被用作催化剂。反应温度为 139°C, 亦即是乙酸酐的沸点。可注意到乙酸鈉催化剂的浓度仅为乙酸酐的 0.01%, 而反应在 5 分钟内已基本完成。催化剂的浓度减少 10 倍, 则速率急剧下降, 在不加催化剂的情况下反应又稍降低。

酯化聚甲醛的物理和化学性质将在下面两篇报告中^[4, 5]叙述。分子结构和微细结构在另外几篇报告中^[14, 16]论述。我们建议用属名“缩醛树脂 (acetal resin)”来描述由重复氧亚甲基单元所组成的高聚物。

参 考 文 献

- [1] A. Butlerov, *Ann.*, **111** (1859), 242.
- [2] H. Staudinger, "Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose", Springer, Berlin, 1932.
- [3] R. N. MacDonald, U. S. Patent 2,768,994 to E. I. du Pont de Nemours and Company (10/30/56).
- [4] W. H. Linton and H. H. Goodman, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1** (1959), 179. 見本书 79 頁.
- [5] R. G. Alsup, J. O. Punderson and G. F. Leverett, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1** (1959), 185. 見本书 89 頁.
- [6] M. Trautz and E. Ufer, *J. prakt. Chem.*, **113** (1926), 105.
- [7] J. F. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 2821.
- [8] J. E. Carruthers and R. G. W. Norrish, *Trans. Faraday Soc.*, **32**(1936), 195.
- [9] W. F. Langsdorf and G. S. Stamatoff, Brit. Patent, 766,629 to E. I. du Pont de Nemours and Company (5/15/57).
- [10] R. N. MacDonald, Brit. Patent. 742,135 to E. I. du Pont de Nemours and Company (4/11/56).
- [11] F. C. Starr, U. S. Patent 2,734,889 to E. I. du Pont de Nemours and Company (2/14/56).
- [12] Belg. Patent 556, 300 to E. I. du Pont de Nemours and Company (4/15/57).
- [13] M. A. Naylor and A. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954), 2962.
- [14] T. A. Koch and P. E. Lindvig, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1** (1959), 164. 見本书 20 頁.
- [15] Brit. Patent 770,717 to E. I. du Pont de Nemours and Company (7/10/57); French Patent 1,131,939 to E. I. du Pont de Nemours and Company (10/29/56).
- [16] C. F. Hammer, T. A. Koch and J. F. Whitney, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1** (1959), 169. 見本书 48 頁.

[張德鈺 譯]

制备热稳定聚甲醛专利的概述

Г. Носов

Химия и технология полимеров, 3 (1960), 94—97.

引 言

众所周知,甲醛很容易聚合。甲醛的各种固态聚合物,已有很好的研究。但从前制得的产物,因热时不稳定,没有一个能适合于加工成物件的。

不久以前才有了制造适于加工成型的热塑材料的方法。此法是将仔细纯化后的气态甲醛,在对甲醛不活泼的液态介质中,于引发剂存在下聚合。

制成的聚合物是白色,于约 180° 熔融而不分解,可以用普通方法加工。从机械性能看,稳定甲醛聚合物接近聚酰胺,可以在许多地方代替聚酰胺。

现在对这个新的热塑材料所以发生兴趣,是由于它的原料价廉易得。

一、气态甲醛的制备与纯化

按照大多数的专利,聚合用的气态甲醛是从 α -聚氧亚甲基或聚甲醛解聚制成^[1-5,9-17]。有的专利中分解羟氧基甲醇制气态甲醛。羟氧基甲醇由气态甲醛或 30—60% 的甲醛水溶液与醇类作用而成^[6,7]。

制得的气态甲醛必须纯化,除去水及其他杂质。纯化含 1% 杂质(水、甲醇、甲酸、甲酸甲酯、二甲氧基甲烷、二氧化碳)甲醛的方法,可归纳成四类:

(1) 将气体通过冷却到比甲醛凝結温度略高的冷阱^[1,2,4,5,9-13,15-17];

(2) 使甲醛在溶剂中无引发剂存在下部分聚合, 此部分甲醛聚合时将杂质吸去^[3,11,14];

(3) 用醇吸收甲醛生成羟基甲醇, 将它纯化后热分解成比原来純的甲醛^[6,7,11];

(4) 用聚乙二醇的醚将杂质自气态甲醛中洗掉^[8]。

关于甲醛聚合的大多数的专利中, 用气态甲醛通过一系列(2—12个)冷却到0—15°的捕集器来纯化甲醛。有些专利^[4,11]指出甲醛中含水应低于0.5—0.1%; 其他杂质的含量沒有指出。

有些专利中纯化气态甲醛时, 将其第一部分于溶液中部分聚合, 除去生成的聚合物, 然后再进行聚合^[3,14]。也有将气态甲醛吹泡通过溶剂的^[3,11]。

上述的一些方法的实质是部分聚合, 在冷阱壁上或溶剂中生成的甲醛聚合物部分地与杂质相结合。

在专利^[6,7]中, 纯化甲醛时, 先与醇类(环己醇、苯甲醇等)生成羟基甲醇, 用氮气将羟基甲醇中的二氧化碳及二甲氧甲烷赶走, 再减压蒸馏除去其他杂质。加热时羟基甲醇即放出甲醛。

按照专利^[7], 由分解环己氧基甲醇制成的气态甲醛, 含有下列杂质(重量%):

水	0.05—0.15
甲醇	0.2—0.4
二甲氧甲烷	<0.015
甲酸	0—0.02
甲酸甲酯	0.02—0.04
二氧化碳	<0.1
环己醇	0.1—0.15

将此法与气体通过冷却的冷阱联合使用, 杂质含量可进一步降低。

又一专利^[8]中, 将气态甲醛在洗气塔中, 于100—140°用聚乙二醇的甲基醚或乙基醚洗涤。如此纯化的气态甲醛, 水含量可从9.9%降低到0.018%; 甲酸含量从0.17%降到0.025%。

二、稳定聚合物的制备

关于制备甲醛的稳定聚合物,有許多专利^[1-5,9-17],主要属于杜邦公司。所有这些专利可归结成:将纯化后含水少于0.1% (如一些专利所指出的^[3,4,11])的甲醛通入对甲醛不活泼的有机溶剂中。溶剂中加入聚合引发剂及抗氧化剂(主要是二苯胺)。生成的聚合物不溶于普通溶剂中,而成悬浮状态。

作引发剂的化合物,种类很多:胺及季胺碱^[1,3,10,12-15]、膦、锑化物、肼^[1-3,12,16,17]、钙、镁、铋、锡等金属有机化合物^[5,12,17]、金属羰络物^[11,17]、有机酸盐(硬脂酸盐、松香酸盐等)^[12]、硫醇盐^[12]、含叔胺基的低分子量聚合物^[4,17]及非离子型分散剂^[1,10]。

上述的化合物都是离子型聚合的典型引发剂。特别应当提及的是所谓非离子型分散剂。按专利中所述,这些物质是高沸点的高分子量聚乙二醇的有机酸酯。从化学性质看,这些酯不应该是活泼的引发剂。大概这时的活性中心不是酯本身,而是蒸馏剩余物中不可避免的有机酸的碱金属盐。

所有的专利都强调聚合必须在无氧存在下进行。

为了检验制得聚合物的性质,提出了下面几个标准:

(1) 粘度:聚合物在对氯苯酚或二甲基甲酰胺中0.5%溶液的粘度。

(2) 膜试验:由聚合物压成膜,在105°保持7天,试验其双折迭数。测定膜破裂前能耐受的折迭次数。

(3) 热稳定性:用测定一级反应的速度常数 K 表示。 K 按下式计算:

$$-\frac{d\omega}{dt} = K \cdot \omega$$

t ——反应时间, ω ——时间 t 后未分解的样品重, K ——222°或202°时热分解反应的速度常数。

有兴趣的是一个专利^[13]叙述了聚合反应的机理及决定聚合物分子量的因素。在这个专利中指出,在有少量特别试剂-链传递剂

(水、甲醇及甲酸)存在下, 制备预定分子量的甲醛聚合物的条件。专利中确定了在制备预定分子量的聚合物时, 这些物质在聚合反应体系中应存在的量。聚合物的平均分子量与试剂-链传递剂的克分子浓度关系如下式:

$$\frac{30}{\bar{M}_n} = \frac{1.34X_1A_1}{M_{H_2O}} + \frac{0.66X_2A_2}{M_{CH_3OH}} + \frac{28X_3A_3}{M_{HCOOH}}$$

$\bar{M}_n$ ——预定的数均分子量, X ——试剂-链传递剂在反应介质中的克分子浓度, M ——反应介质中甲醛的克分子浓度, 单位与 X 同, A ——与聚合物一同离开反应区或从其他途径离开反应区的试剂-链传递剂的校正系数。

在連續过程中 X 及 M 是常数, 在間歇过程中是变数。

A 值可按下式計算:

$$A = \frac{1}{1 + \frac{5500\omega M}{F(C\omega + M)}}$$

$C = 1.34(H_2O) = 0.66(CH_3OH) = 28(HCOOH)$, ω ——沉淀出的固态聚合物重量, M ——甲醛在溶剂中的溶解度, 以甲醛与溶剂的重量比(克)表示, F ——溶剂进入反应器的速度(克/分)。

还应当提及, 根据杜邦公司的一个专利, 三聚甲醛与含氟催化剂共热可以制得甲醛的稳定聚合物。此类催化剂如铝、镓、铋的氟化物^[24]。

三、甲醛聚合物的稳定化

許多专利^[18-23]是关于甲醛聚合物的稳定化, 更正确些是提高它在 222°C 时生成的单体甲醛可自由跑掉情况下的稳定性。

提出了許多可用作稳定剂的化合物: 在有机碱(氮杂苯)存在下的有机酸酐或有机酸的碱金属盐^[18, 21], 胍及酰胍的取代物^[19], 苯酚及萘酚的取代物^[20]。有两个专利^[22, 23]指出許多稳定剂, 并将它們分成四类: (1)取代的胍及酰胍; (2)伯及叔芳胺; (3)取代的苯酚及萘酚; (4)脲、硫脲及其衍生物。

有一个专利^[23]简单地提及了用烯酮-2及异腈酸酯作稳定剂的可能性。

在专利^[20,22,23]中指出,稳定剂可在聚合过程中加入或加入制成的聚合物中。

专利^[19,20]中讨论到什么因素决定高分子分解的问题,提出了下面的分解作用的机理:(1)氫原子与氧或其他游离基作用而氧化;(2)因氫离子或其他离子作用发生水解,此时也同时发生象第一种情况的氧化作用;(3)高分子聚合物端基的脱掉。

参 考 文 献

- [1] 美国专利 2,768,994 30/X 1956.
- [2] 美国专利 2,828,286 25/III 1958.
- [3] 美国专利 2,841,570 1/VII 1958.
- [4] 美国专利 2,844,561 22/VII 1958.
- [5] 美国专利 2,848,437 5/VIII 1958.
- [6] 法国专利 1,108,793 17/I 1956.
- [7] 美国专利 2,848,500 19/VIII 1958.
- [8] 美国专利 2,780,652 5/II 1957.
- [9] 英国专利 744,336 24/VI 1956.
- [10] 英国专利 753,299 5/I 1957.
- [11] 英国专利 766,524 23/I 1957.
- [12] 英国专利 766,629 23/I 1957.
- [13] 英国专利 796,862 18/VI 1958.
- [14] 德国专利 1,000,152 13/VI 1957.
- [15] 法国专利 1,088,385 10/III 1955.
- [16] 法国专利 1,090,028 7/VIII 1956.
- [17] 以色列专利 10,383 5月 1958. C. A. 52 No. 17, 15127, 1958.
- [18] 英国专利 770,717-20/III 1957.
- [19] 美国专利 2,810,708 22/X 1957.
- [20] 美国专利 2,871,220 27/I 1959.
- [21] 以色列专利 10,384 1月 1958. C. A. 52 No. 17, 15127, 1958.
- [22] 以色列专利 10,397 1月 1958. C. A. 52 No. 17, 15127, 1958.
- [23] 英国专利 748,856 9/V 1956.
- [24] 美国专利 2,795,571 4月 1957. C. A. 51 No. 22, 18699, 1957.

[賀 溥 譯]