

· 现代高分子科学丛书 ·

吴大诚 主编

膨胀聚合反应及其应用

潘才元 著



四川教育出版社

现代高分子科学丛书

膨胀聚合反应及其应用

潘才元 著

四川教育出版社

一九八八年·成都

责任编辑 杨亚雄
封面设计 谭云松
版面设计 刘江

现代高分子科学丛书

吴大诚 主编

膨胀聚合反应及其应用

潘才元 著

四川教育出版社出版
(成都盐道街三号)

四川新华印刷厂排版

四川省新华书店发行

成都印刷一厂印刷

开本850×1168毫米1/32 印张12.125 插页2 字数300千

1988年4月第一版 1988年4月第一次印刷

印数: 1—760册

ISBN7-5408-0024-0/G·25

定价 4.06元

内容提要

膨胀聚合反应是开环聚合反应的一个重要分支，具有一般聚合反应所没有的特点，即在聚合过程中产生体积膨胀，从而赋予聚合物特异的性质，这引起了高分子研究人员及工业界的极大兴趣。近年来，无论在理论上或应用上都取得了很大进展。

本书重点介绍膨胀聚合反应的基本原理，包括体积收缩效应、阳离子开环聚合反应和各种膨胀效应等。详细叙述了膨胀单体的设计思想和合成方法、聚合反应机理、共聚合反应、聚合物的结构和性能。特别介绍了最近几年发展起来的自由基开环聚合反应，包括影响自由基开环聚合反应的各种因素、电子转移络合物等特殊共聚反应以及膨胀聚合反应在复合材料、医用高分子材料、高强度粘合剂、合成生物降解高分子和聚合物的改性等方面的应用。

本书可供从事开环聚合反应研究、高分子材料应用的研究者、工程技术人员阅读。也可作为高分子专业的师生、特别适宜于用作研究生的教学参考书。

序

Herman Staudinger是本世纪最富有独创精神的化学家之一，由于他坚韧不拔的努力，高分子化学终于在20年代后期作为一门独立学科而诞生了。尔后，愈来愈多的合成化学家、物理化学家和物理学家参加了高分子科学的研究工作，逐渐形成了包括高分子化学、物理化学和物理学的完整知识体系。在过去的半个多世纪中，出现了一代伟大的开拓者，除公认的奠基者Staudinger之外，其中的杰出代表还有Carothers、Natta、Kirkwood、Kramers、Kuhn、Debye和Flory。今天，十分遗憾，上面提及姓名的各位大师都已逝世，他们的同龄人中，健在者也已经停止研究工作。由这些先驱所建立的高分子科学已经发展到比较完善的程度，可以称之为经典高分子科学 (Classical Polymer Science)，其内容已经充分反映在国内外繁多的教材和专著中。

高分子材料工业自30年代后期开始跃进，天然高分子在生命现象中的重要性，都是高分子科学发展的动力和源泉。目前，这些领域的研究并非山穷水尽；相反，仍然有许多挑战性问题摆在科学界面

前。这些问题中，有一些用经典理论并不能很好解释，甚至完全不能解释。例如，高分子物理化学中最有影响、目前仍然流行的Flory-Huggins晶格模型就是一种“经典”的平均场理论。借鉴于固体物理学中对临界现象和相变研究的发展历史，可以肯定，“近代”理论的兴起并取代“经典”理论是一种必然的趋势。在分子科学的其他分支领域中，也有这种趋势，只是在近代与经典理论之间的界限很难如此明确划分。或许，唯一可以肯定的仅仅是：近代高分子科学(Modern Polymer Science)的大厦已经破土动工。

这套丛书不可能对近代高分子科学作完整介绍，仅约请中国科学院化学研究所、生物学部、复旦大学、中国科学技术大学和成都科技大学数位中年科学家和教授，执笔撰写，介绍近代高分子科学的部分主要内容，涉及到高分子流体的动力学和分子理论、高分子的断裂、天然大分子的晶体结构、高分子合金、聚合物中的孤子、高分子的分离、开环聚合与体积膨胀、高分子液晶以及高分子科学中的计算机模拟。本丛书仍然涉及到众多不同领域，作者的专业背景不尽相同，写作风格也因人而异。每位作者在各自专门领域中显然有更大的发言权，他们对于选材的取舍拥有充分的自由，主编者对此不作过多限制。值得提出的是，本丛书作者中有些自1979

年开始陆续在国外进修并学成归国，有些目前仍在海外工作，各书中介绍的基础理论和最近发展，就是他们多年来潜心研究的心得，包括一部分他们自己的最新成果。本丛书适于高分子专业及相邻学科的大学高年级学生、研究生、教师以及科学工作者和工程技术人员学习参考。

在本丛书即将陆续发排付印之际，主编者愿借此机会，向具有精深学术造诣并表现友好合作精神的各位作者，向为出版丛书而付出辛勤劳动的四川教育出版社的同志，表示衷心的感谢。

当然，与其他任何书籍一样，这套丛书中的各本著作，其缺点和错误也绝不能幸免，尤其当论及一些最新结果时，论点的正确与否还有待时间的考验。但是，阅读手稿的经验使我深信，本丛书的读者从这里肯定可以更快了解到近代高分子科学中一些飞速发展的前沿。

吴大诚

1985年9月23日

前 言

膨胀聚合反应是指在聚合过程中能产生体积膨胀的一类聚合反应。能进行这一聚合反应的单体称为膨胀单体。这是在70年代中期才发现并发展起来的。由于它能消除普通高分子单体在固化过程（或聚合过程）中产生的缺点——体积收缩，因而满足了许多应用的要求。近十年来，无论在理论上和应用上发展都极为迅速。

膨胀聚合反应是开环聚合反应的一个重要分支，是螺环和双环原酸酯等进行阳离子或自由基开环聚合反应造成分子尺寸增大的结果。所以，首先在第一章中简要介绍开环聚合反应的基本概念，如开环聚合反应的机理、动力学、聚合物的结构和构象等。第二章讨论了膨胀聚合反应的原理，影响膨胀聚合反应的各种因素，以及膨胀单体的设计思想。第三章详细叙述了阳离子膨胀聚合反应，包括螺环和双环原酸酯、螺环原碳酸酯的合成方法、单体的结构和双开环聚合活性、聚合反应的立体选择性、聚合物的结构和构型、共聚合反应和膨胀聚合效应等。第四章讨论了最近才发展起来的自由基开环聚合反应，研究了这一反应的基础理论、单体的合成、聚合反应机理、电子转移络合物等特殊共聚反应、聚合物的结构和应用性能等。其中有些单体如不饱和环缩醛等并不能进行膨胀聚合反应，但这是自由基开环聚合反应的基础，所以作为本书的内容，详细讨论。第五章介绍了膨胀聚合反应在复合材料、高强度粘合剂、医用高分子材料和生物降解高分子材料的合成等方面的应用。

膨胀聚合反应是近10年来才发展起来的，各种理论尚不成熟。至今国内外还没有一本专著反映膨胀聚合反应的研究成果和应用前景。作者根据收集到的文献（不包括85年底以后的文献）和部分尚未发表的资料整理成这本书。由于作者水平有限，书中一定有许多错误之处，恳请读者批评指正。如果这本书能对我国开环聚合反应的研究和高分子材料在各个领域的应用作出一点贡献的话，作者就感到十分高兴了。

在这本书的整个编写过程中，马里兰大学的Bailey教授提供了许多发表和尚未发表的资料；得到了马里兰大学steve Chen博士，成都科技大学吴大诚教授的热情鼓励和帮助；研究生郭征、吕绍祥帮助绘制了部分插图；还得到了中国科学技术大学应用化学系的领导、同事们的支持；国家科学基金会支持了作者进行膨胀聚合反应的研究工作，在此一并表示深切的感谢。

目 录

序

前 言 (xiii)

第一章 开环聚合反应的基本概念..... (1)

1.1 聚合过程中的体积收缩 (2)

1.2 体积收缩效应 (5)

1.2.1 收缩应力 (5)

1.2.2 其它效应 (8)

1.3 热力学 (9)

1.3.1 环大小与聚合活性 (9)

1.3.2 杂原子对聚合性能的影响 (9)

1.3.3 取代基的空间排列与聚合活性 (11)

1.4 环状单体的聚合 (13)

1.4.1 环醚 (14)

1.4.1a 阴离子聚合 (14)

1.4.1b 阳离子聚合 (16)

1.4.2 环状缩醛 (22)

1.4.2a 三聚甲醛 (22)

1.4.2b 1,3-二氧环烷 (23)

1.4.2c 双环缩醛 (25)

1.5 聚合物的构象和构型 (26)

1.5.1 单环聚醚 (26)

1.5.2 双环聚醚 (27)

1.5.3 聚缩醛 (29)

1.6 聚合反应动力学 (32)

1.6.1 聚合反应速率 (32)

1.6.2 高分子增长链活性基 (33)

1.6.3 聚合度 (38)

1.6.4 温度对聚合反应速率和聚合度的系关 (40)

1.6.4a 温度对聚合反应速率的影响 (40)

1.6.4b	温度与聚合度的关系	(40)
1.6.4c	温度和平衡单体浓度的关系	(42)
1.7	共聚合反应	(42)
1.7.1	具有相同官能团单体之间的共聚合反应	(43)
1.7.2	具有不同官能团单体之间的共聚合反应	(46)
1.7.3	嵌段共聚物	(48)
第二章	膨胀聚合反应	(62)
2.1	膨胀聚合反应的范围	(63)
2.1.1	膨胀聚合反应的理论考虑	(64)
2.1.2	膨胀聚合反应的范围	(65)
2.2	单体和聚合物的结构与膨胀聚合反应	(66)
2.2.1	单体和聚合物的存在状态	(68)
2.2.2	取代基	(69)
2.2.3	高分子的链结构	(71)
2.2.4	聚合反应温度	(73)
2.3	交联与膨胀聚合反应	(74)
2.3.1	单体的合成	(77)
2.3.2	聚合反应	(78)
2.3.3	膨胀交联聚合反应	(82)
2.4	聚合反应机理与体积膨胀效应	(84)
第三章	阳离子开环聚合反应	(94)
3.1	螺环原酸酯 (Spiro Ortho Ester)	(94)
3.1.1	单体的制备	(94)
3.1.1a	羰基与氧化烯烃的反应	(94)
3.1.1b	不饱和缩醛的加成反应	(97)
3.1.2	阳离子引发剂	(102)
3.1.2a	路易斯酸	(102)
3.1.2b	碳阳离子	(104)
3.1.2c	铯离子	(104)
3.1.2d	强质子酸	(105)
3.1.3	聚合反应	(106)

3.1.3a	引发反应	(107)
3.1.3b	链增长反应	(109)
3.1.3c	终止反应	(114)
3.1.4	聚合反应动力学	(117)
3.1.5	均聚物的性质及膨胀效应	(119)
3.1.5a	均聚物的性质	(119)
3.1.5b	体积膨胀	(120)
3.1.6	共聚合反应及聚合物性质	(122)
3.1.6a	共聚合反应	(122)
3.1.6b	交联反应	(123)
3.1.6c	体积膨胀	(125)
3.1.6d	高分子合金	(126)
3.2	双环原酸酯	(127)
3.2.1	单体的合成	(128)
3.2.1a	原酸酯的制备方法	(128)
3.2.1b	交换反应	(129)
3.2.1c	双环原酸酯上官能团的反应	(131)
3.2.1d	亚胺肟的盐与三元醇的反应	(140)
3.2.1e	羧酸与三元醇的反应	(144)
3.2.1f	从三元醇出发	(145)
3.2.2	聚合反应	(146)
3.2.2a	聚合反应机理	(146)
3.2.2b	增长反应的立体选择性	(151)
3.2.3	聚合物的结构和性能	(159)
3.2.3a	聚合物的构象	(159)
3.2.3b	聚合物的性质	(160)
3.2.3c	膨胀聚合反应	(161)
3.2.4	共聚合反应	(163)
3.2.4a	阳离子共聚合反应的可能性	(163)
3.2.4b	烯类双环原酸肟的共聚合反应	(164)
3.2.5	交联反应	(165)
3.2.5a	交联剂的合成方法	(166)

3.2.5b	交联反应与体积变化	(168)
3.3	螺环原碳酸酯	(169)
3.3.1	单体的制备	(170)
3.3.1a	三正丁基锡酯与二硫化碳反应	(170)
3.3.1b	烷氧基砷化合物与二硫化碳反应	(175)
3.3.1c	酚-铜(I)络合物与四氯化碳反应	(181)
3.3.1d	酯交换反应	(184)
3.3.1e	硫代光气法	(184)
3.3.1f	二元醇钠与硝基甲烷反应	(185)
3.3.2	聚合反应	(186)
3.3.2a	聚合反应机理	(186)
3.3.2b	单体的聚合活性	(199)
3.3.3	膨胀聚合反应	(201)
3.3.3a	单体与聚合物的物理性质与膨胀聚合反应	(201)
3.3.3b	环大小与膨胀聚合反应	(202)
3.3.4	交联反应	(204)
3.3.4a	交联剂的合成	(204)
3.3.4b	交联反应及体积膨胀	(206)
3.4	双环内酯	(206)
第四章	自由基开环聚合反应	(220)
4.1	自由基开环聚合反应的理论考虑	(221)
4.1.1	环张力与开环聚合活性	(221)
4.1.2	自由基的相对稳定性与开环聚合活性	(222)
4.1.3	生成物的稳定性与开环聚合活性	(226)
4.1.4	生成键的相对稳定性与聚合反应活性	(227)
4.2	自由基的形成和引发剂	(229)
4.2.1	热分解引发剂	(230)
4.2.2	氧化还原引发剂	(233)
4.2.3	光引发聚合	(235)
4.2.4	引发效率	(237)
4.3	α -亚甲基环醚的合成和聚合反应	(237)

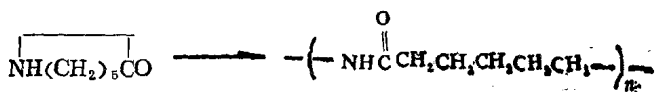
4.3.1	单体的合成	(238)
4.3.1a	α -亚甲基环氧丁烷的合成	(238)
4.3.1b	2-亚甲基四氢咪唑及其取代衍生物的合成	(240)
4.3.1c	2-亚甲基四氢吡喃及其取代衍生物的合成	(243)
4.3.2	开环聚合反应	(244)
4.3.2a	聚合反应机理	(244)
4.3.2b	单体的聚合活性和开环聚合活性	(249)
4.4	不饱和环缩醛	(250)
4.4.1	单体的合成	(250)
4.4.1a	酯交换—脱卤化氢法	(250)
4.4.1b	醇—醛或酮缩合—脱卤化氢法	(256)
4.4.2	聚合反应	(261)
4.4.2a	2-亚甲基-1,3-二氧环烷及其衍生物的聚合反应	(261)
4.4.2b	4-亚甲基-1,3-二氧环烷及其衍生物的聚合反应	(275)
4.4.3	聚合反应条件与开环聚合反应	(278)
4.4.3a	温度与开环聚合反应	(278)
4.4.3b	单体的起始浓度与开环聚合	(280)
4.4.3c	引发剂与开环聚合反应	(280)
4.4.4	共聚合反应	(280)
4.4.4a	共聚合反应	(280)
4.4.4b	复合物与共聚反应	(284)
4.4.4c	电子转移络合物与共聚反应	(285)
4.4.4d	共聚物的性质和用途	(287)
4.5	不饱和螺环原酸酯	(289)
4.5.1	单体的合成	(289)
4.5.2	聚合反应	(291)
4.5.2a	聚合反应机理	(291)
4.5.2b	聚合反应动力学	(300)
4.5.3	共聚反应	(305)
4.5.4	聚合物的结构和性质	(309)
4.5.4a	聚合物的结构	(319)
4.5.4b	聚合物的性质	(310)

4.6	不饱和螺环原碳酸酯	(311)
4.6.1	单体的合成	(311)
4.6.1a	二丁基氧化锡酯和二硫化碳的反应	(311)
4.6.1b	交换反应	(315)
4.6.2	聚合反应	(315)
4.6.3	3,9-二亚甲基-1,5,7,11-四氧螺[5,5]十一烷 的聚合反应	(320)
4.6.3a	聚合反应机理	(320)
4.6.3b	体积膨胀效应	(321)
4.6.4	共聚合反应	(322)
4.6.4a	聚合活性与聚合反应机理	(322)
4.6.4b	共聚物的结构和性质	(323)
第五章	膨胀聚合反应的应用	(334)
5.1	高强度复合材料	(334)
5.1.1	改进聚合物基体的性能	(335)
5.1.2	碳纤维复合材料的改性	(336)
5.2	合成带有功能团的低聚物 (oligomer)	(338)
5.2.1	末端带羟基和羧基的低聚物	(339)
5.2.2	末端带羟基和双键的低聚物	(340)
5.2.3	两端带硫醇基和羧基的低聚物	(341)
5.2.4	两端带胺基和羧基的低聚物	(342)
5.3	医用高分子材料	(343)
5.3.1	补牙材料	(344)
5.3.2	在药物方面的应用	(345)
5.3.2a	高分子材料的合成	(347)
5.3.2b	缓释药物的制备	(348)
5.3.2c	药物的缓释机理	(349)
5.4	特殊用粘合剂	(352)
5.4.1	无体积收缩胶粘剂	(352)
5.4.2	提高内聚破坏的胶接强度	(354)
5.5	合成新的生物降解高分子	(356)

5.5.1	酯键类高分子·····	(556)
5.5.2	碳-碳键和酯键的高分子·····	(357)
5.6	高分子的改性·····	(361)
5.6.1	改进纤维的热机械性能·····	(361)
5.6.2	阻燃高分子材料·····	(363)

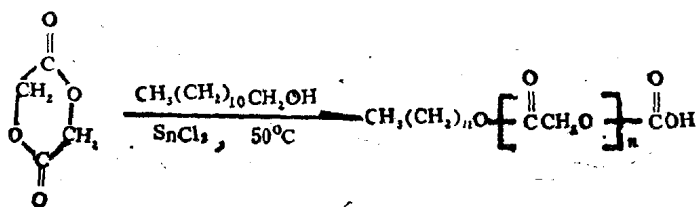
第一章 开环聚合反应的基本概念

在 高 分 子 领 域 中，除 了 大 家 熟 悉 的 逐 步 和 链 式 聚 合 反 应 外，最 近 二 十 几 年 来，对 环 状 单 体 的 开 环 聚 合 反 应 进 行 了 大 量 的 研 究 工 作。其 中 有 一 些 单 体 得 到 了 工 业 应 用。如 用 酸 催 化 己 内 酰 胺 进 行 的 开 环 聚 合 反 应，生 成 了 大 家 熟 知 的 尼 龙-6（反 应 式 1.1）。



(1.1)

二 缩 乙 醇 酸 内 酯 在 二 氯 化 锡 和 十 二 醇 存 在 下，进 行 了 开 环 聚 合 反 应（反 应 式 1.2），得 到 高 度 结 晶 的 线 性 聚 合 物。商 品 牌 号 为 Dexon。通 常 分 子 量 为 30000 左 右，熔 点 为 208°C，可 作 纤 维。它 不 仅 强 度 好，而 且 能 被 生 物 体 吸 收。可 代 替 肠 线，广 泛 用 在 外 科 手 术 上。



(1.2)

环 状 单 体 和 聚 合 物 的 工 业 应 用，促 进 了 开 聚 合 反 应 的 理 论 研 究。新 的 单 体 不 断 出 现，一 些 聚 合 反 应 的 特 点 逐 步 为 人 们 认 识 和 利 用。例 如 开 环 聚 合 反 应 过 程 中，体 积 收 缩 要 比 相 应 的 链 式 或 逐 步 聚 合 反 应 小。许 多 应 用 要 求 单 体 在 聚 合 过 程 中 无 体 积 收 缩 或 略 有 膨 胀，这 就 推 动 了 探 索 新 的 单 体 和 研 究 这 类 聚 合 反 应 的 特 点 及