

聚合与解聚合反应

[日]水谷久一等 著 李福綿 译

上海科学技术出版社

54.573
145

高分子实验学讲座

第 10 册

聚合与解聚合反应

〔日〕水谷久一等 著
李 福 綿 译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书译自日文“高分子实验学讲座”第10册“聚合及解聚合反应”一书。此书共分聚合反应、共聚合反应、聚合催化剂、乳化剂、调节剂、聚合终止剂、交联剂及解聚合等八章。书中除介绍聚合反应的基本实验方法及注意事项外，还简扼地叙述有关的理论知识。对于聚合反应所用辅助剂的制备、精制、分析方法等也作了介绍，并且对高聚物解聚合的实验方法就光、热、超声波解聚合作了介绍。本书可供从事于高分子方面的科学研究工作者、工程技术人员及高等院校有关专业的师生参考。

高分子实验学讲座 10

重合と解重合反応

水谷久一 等

共立出版株式会社・1957年

*

高分子实验学讲座——第10册

聚合与解聚合反应

李福绵 译

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可證出093号

上海市印刷四厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印张 9 24/32 排版字数 252,000

1964年11月第1版 1964年11月第1次印刷

印数 1—5,000

统一书号 13119·585 定价(科六) 1.50元

譯 序

本书是“高分子实验学讲座”的第10册，每一章节都是由在该方面有专长和有经验者执笔，所以在一些实验细节上有其独到之处。本书除介绍聚合与解聚合反应的实验操作外，还结合实验述及有关理论及验证理论时实验上的注意事项等，所以作为课堂讲授及充实理论和实际联系方面有其一定的参考价值。本书第一章中的“非均相体系催化聚合”一节因该书写得稍早，而在这方面近年来又发展得较快，所以，该节所写的理论介绍似不够全面，读者可以参考最近有关这方面的综述，以资弥补。其他章节中，虽也有一些类似情况，但总的看来本书仍然是一本较好的基本实验书。

正如原序所说，原书的名词有用语不一之处，译者仍照原书所用名词翻译，未予统一，但在适当地方加了译注。

由于译者的水平所限，译文中一定会有不妥之处，希望能够得到读者的指正。在本书的翻译过程中得到不少同志的关心，在此谨表谢意。

李 福 锦 1964年1月

36598/25

原 序

高分子科学正在迅速地发展,其成果和生产技术的紧密联系,对人们的日常生活起了很大的影响。目前,对于高分子理论、实验技术及研究方法等逐渐有了精细的划分,内容也日益丰富。这些都是非常可喜的事,然而,我们却赶不上这样的飞速进展。目前,尚不知有多少种实验方法,如何选择,并且在做实验时得不到适当的参考。

在这种情况下,从事于高分子的研究颇为不易。这是因为除上述原因外,尚需扩大研究的领域,建立新的理论,合成新的物质,并为新的工业奠定基础。

本讲座不仅为当前参加高分子理论、实验技术及研究工作者的指导,也为将来在高分子理论及技术开辟新领域的人有所用事,因此动员了各方面的权威,就其亲身体会汇集成书。然而,将天然及所有合成高分子巨细不遗地罗列在内并将新的进展都即时编入这是不可能的,为弥补这些缺陷,特另编第14册以资完善。至于很多执笔者的叙述体例、用语等难于统一,也是一些缺点。本书有不妥之处尚请读者指正,以便今后修订。

象这样庞大内容的有关高分子的实验书尚属少见,今能够完成深感欣慰。这是由于执笔者、编辑干事、出版社的热心协助所致,谨表示谢意。

高分子实验学讲座 神原 周
编辑主任委员

1957年9月9日

第 10 册 序

本书是将已出版第 9 册中的单体进行聚合以及解聚所得聚合物的必要实验方法汇集而成。众所周知,关于聚合方法(第一章)是有很多的,最理想的情况是将上述实验书中所列单体的各种聚合方法都罗列在内,但因篇幅所限不能满足这一点。关于最近才知的聚合方法,例如全同立构(非均相体系催化剂)、辐射聚合等新方法,由各权威者就深入研究并具有丰富经验的单体作了仔细的解释。在第二章中只讨论了共聚合,至于嵌段及接枝聚合虽也可归纳于本章,但为方便起见都编在第一章内。第三章到第七章是以能够充分得到象聚合实验所用催化剂等辅助剂的必要知识为目的。第八章中记述了用热、光、超声波的解聚合实验方法。

本书的十多位执笔者中,因有很多位要急于外出及忙于工作,使原稿之间不能十分协调,虽有编辑干事补写空缺的短文(如本体聚合)及将辐射解聚合一项目纳入另一册中等的变动,但本册内容都是以各执笔者的丰富宝贵的经验为基础,由确实、谨慎的文章及图面组成,在所有的篇幅内都作了充分的讲述,所以目前看来,作为有关聚合及解聚合的实验书还是有权威性的。由于执笔者间的相互联系不够,或稍有重复,各章节之间的内容也有深浅不一及用语不统一之处,这些都应归之于编辑干事的水平及工作不到之处。本书不仅适合研究工作者、技术工作者的参考,还可作为实验室的常用书而被广泛利用。最后,编辑干事的工作有未尽到之处,谨在此表示歉意。

目 录

譯序

原序

第 10 册序

第一章 聚合反应	1
1.1 总論	1
1.1.1 聚合反应的历史.....	1
1.1.2 聚合反应的分类.....	3
1.1.3 聚合的阶段反应.....	3
1.1.4 聚合反应的問題.....	5
1.2 本体聚合	8
1.2.1 概述.....	8
1.2.2 一般注意事項.....	9
1.2.3 灌漿聚合.....	10
1.2.4 噴霧聚合.....	10
1.3 溶液聚合	11
1.3.1 实验方法.....	12
1.3.2 溶剂对引发剂分解的影响.....	18
1.3.3 溶剂对游离基聚合机理的影响——鏈轉移.....	21
1.3.4 溶剂对离子型聚合机理的影响.....	29
1.3.5 非均相体系聚合.....	32
1.4 悬浊聚合	33
1.4.1 悬浊聚合的特征.....	34
1.4.2 悬浊稳定剂.....	35
1.4.3 稳定化的輔助剂.....	38
1.4.4 粒子的大小.....	39
1.4.5 粒子的形状.....	42
1.4.6 攪拌.....	43

1.4.7	液比	43
1.4.8	聚合引发剂	44
1.5	乳液聚合	45
1.5.1	实验室聚合法	47
1.5.2	聚合容器及辅助器具	48
1.5.3	聚合操作法	50
1.5.4	特殊的聚合配方及操作	53
1.5.5	聚合物的后处理	56
1.5.6	胶乳的试验法	57
1.5.7	反应次数及速度常数	61
1.6	离子型聚合	63
1.6.1	离子型聚合的特性	63
1.6.2	阳离子聚合	65
1.6.3	阴离子聚合	75
1.6.4	离子共聚	78
1.7	接枝聚合及嵌段聚合	81
1.7.1	接枝聚合物的制备法	82
1.7.2	嵌段聚合物的制备法	91
1.7.3	接枝及嵌段聚合物的分离	95
1.8	非均相催化剂引致的聚合	98
1.8.1	概述	98
1.8.2	非均相催化聚合的机理	100
1.8.3	聚合动力学	102
1.8.4	实验例	104
1.9	辐射聚合	112
1.9.1	剂量的化学测定法	112
1.9.2	G 值的测定	115
1.9.3	辐射聚合的实验例	123
第二章	共聚合反应	129
2.1	共聚合理论式	129
2.1.1	共聚合组成式	129
2.1.2	共聚合的全速度式	130

2.2	共聚合反应的操作	131
2.2.1	共聚合用反应容器	131
2.2.2	单体的定量量取	132
2.2.3	共聚合反应进行程度的判断	133
2.2.4	非均相反应时的注意事项	134
2.2.5	乳液共聚合时的注意事项	134
2.3	共聚物的分离、精制操作	135
2.3.1	冻结苯法	136
2.3.2	重沉淀法	136
2.4	共聚物组成的分析	137
2.4.1	化学方法	137
2.4.2	物理方法	138
2.5	竞聚率(MRR)的测定法	140
2.5.1	直线交叉法	141
2.5.2	曲线试误法	142
2.5.3	简易法	142
2.5.4	积分式法	143
2.5.5	樱田的方法	144
2.5.6	MRR 的误差范围	145
2.6	Q, e 值的计算	146
2.7	全速度时的 ϕ 值计算	147
2.8	违背共聚合理论式的现象	148
2.8.1	Barb 等的实验	148
2.8.2	鈴木等的实验	149
2.8.3	久保内等的实验	150
2.8.4	Joshi 的研究	150
第三章	聚合催化剂	152
3.1	游离基聚合的引发剂	152
3.1.1	游离基聚合引发剂的种类及其组合	153
3.1.2	游离基聚合引发剂的合成法	157
3.1.3	游离基聚合引发剂的精制及分析	160
3.1.4	游离基聚合引发剂的分解及分解速度的测定	164

3.2	离子聚合的催化剂	166
3.2.1	离子聚合催化剂的种类	166
3.2.2	离子聚合催化剂的合成与精制	167
3.2.3	特殊的聚合催化剂体系	168
第四章	乳化剂	172
4.1	脂肪酸皂和松香皂	172
4.1.1	分析法	172
4.1.2	精制法与制法	173
4.1.3	各論	174
4.2	合成阴离子型乳化剂	175
4.2.1	分析法	175
4.2.2	精制法	176
4.2.3	各論	177
4.3	非离子型乳化剂	179
4.3.1	分析法	179
4.3.2	精制法	184
4.3.3	各論	184
4.4	阳离子型及两性乳化剂	186
4.4.1	分析法	186
4.4.2	精制法	186
4.4.3	各論	186
第五章	調節剂	189
5.1	聚合調節剂的种类	189
5.1.1	硫醇类	189
5.1.2	二硫化物	189
5.1.3	重氮硫醚类	190
5.1.4	卤化物	190
5.2	調節剂的效率	190
5.2.1	鏈轉移常數(C)的測定	191
5.2.2	硫醇消耗速度的測定	192
5.2.3	硫醇类的調節效率	194
5.3	制造合成橡胶所用的調節剂	195

5.3.1 硫醇的消耗速度	197
5.3.2 GR-S 标准配方的硫醇消耗速度和生成聚合物聚合度的关系	197
5.4 均一聚合时的调节剂	199
5.5 制造调聚物时的调节剂	199
5.5.1 调聚剂	199
5.5.2 引发剂及聚合条件	200
5.5.3 调聚反应的实验例	200
第六章 聚合终止剂	202
6.1 游离基聚合的终止剂种类	203
6.2 聚合终止剂的效率	205
6.2.1 诱导期	205
6.2.2 终止剂的链转移常数的求法	206
6.3 终止反应机理的解析法	209
6.4 终止剂在乙烯类聚合研究上的应用	211
6.4.1 游离基聚合或离子聚合的判別	211
6.4.2 引发反应速度(R_i)的确定	211
6.4.3 其他	212
第七章 交联剂	214
7.1 概述	214
7.1.1 交联及交联剂	214
7.1.2 交联的条件	215
7.1.3 交联分子的形式	216
7.2 不饱和和高分子物质的交联剂	217
7.2.1 硫黄体系交联剂(硫化剂)	217
7.2.2 有机交联剂(硫化剂)	217
7.3 二乙烯基、二丙烯基体系交联剂	223
7.4 一般高分子物质的交联剂	224
7.4.1 醛,二醛类	224
7.4.2 尿素体系, 尿素衍生物	226
7.4.3 二元醇类	227

7.4.4	有机酸	227
7.4.5	异氰酸酯	228
7.4.6	胺类	229
7.4.7	环氧化合物	230
7.4.8	无机化合物	231
7.4.9	有机金属化合物	232
第八章	解聚合	234
8.1	热解聚	234
8.1.1	一般注意事項	235
8.1.2	反应生成物的分析	237
8.1.3	热分解后的样品的测定	240
8.1.4	动力学的方法	241
8.1.5	实验结果的整理	246
8.2	用热天平进行高分子物质的热分解反应	248
8.2.1	关于热分解曲线	250
8.2.2	关于动力学的研究	254
8.3	光解聚	258
8.3.1	概述	258
8.3.2	光化学初期现象和高分子物质	259
8.3.3	解聚合的特征	261
8.3.4	光解聚	263
8.3.5	光解聚和高分子物质的微细结构	269
8.3.6	实验方法	269
8.4	超声波解聚	275
8.4.1	概述	275
8.4.2	实验方法	278
8.4.3	影响超声波解聚的条件	281
8.4.4	超声波解聚的力学机理	294
8.4.5	超声波解聚合的应用	296

第一章 聚合反应

1.1 总 論

1.1.1 聚合反应的历史

“聚合”的历史可以追溯到1839年苯乙烯的发现，也就是 E. Simon^[1]发现加热苯乙烯可使之固化并解释为氧化反应。1845年，J. Blyth 及 A. W. Hofmann^[2]虽然强调指出此反应不是氧化反应，但离“聚合物”的概念还很远。到1909年，H. Stobbe 及 G. Posnjak^[3]发现在热、空气及光的作用下都可使之固化，并确认(1)生成物没有双键；(2)组成为 C_8H_8 ，和原料苯乙烯相同；(3)在高温下分解并能再生为苯乙烯。从而把今日所称的聚苯乙烯命名为介苯乙烯 (meta-styrene)。而将介苯乙烯改称为聚苯乙烯 (polystyrene) 还是在很久后即1929年 H. Staudinger 和 R. Signer^[4]等的研究工作以后的事情。

在论文题目中出现“聚合”一词是1920年以后的事，在1926年 H. Staudinger 的论文中^[5]，将双键加成反应所引起的聚合称为“真聚合反应” (echte Polymerization)，以区别氢原子转移的加成反应为“假聚合反应” (unechte Polymerization)。当时将介苯乙烯的生成归类于前者，但是，1928年 G. S. Whitby 和 M. Katz^[6]用溴测定出在聚萘中有双键残存从而反对了这种想法。在此时期已知聚合温度高则聚合度低，氢醌能阻止聚合以及用 $SnCl_4$ 也可以引起聚合的事实。使用的单体种类也在增多，如美国的 H. W. Storkweather 和 G. B. Taylor^[7] 等用膨胀计探讨了乙酸乙烯酯的聚合。1931年，Staudinger 和 L. Lautenschläger^[8] 共同研究了自氧化和聚合的关系，但详细情况不够清楚。在1932年 H. Stau-

dinger 的著作“高分子有机化合物, 橡胶和纤维素”一书中记载的苯乙烯聚合方法有五种: (1) 在室温及氮气下放置一年可得分子量为 60 万的聚苯乙烯; (2) 在氮气下加热到 260°C 可得分子量为 18,700 的聚合物; (3) 在苯溶液中加入 SnCl_4 可得聚合度为 100 的聚合物; (4) 用佛罗里达白土能使之聚合; (5) 用光照射可得聚苯乙烯。

将聚合反应看作“链锁反应”是始于 Staudinger 和 W. Frost^[10] 的论文。G. V. Schulz^[10] 提出“链锁反应的动力学”(第一篇)(纯苯乙烯的热聚合)是在 1936 年的事情。同年, Staudinger^[11] 在慕尼黑的德国化学会上的演讲中收集过有关丁二烯聚合时的支化问题及苯乙烯-二乙烯苯共聚物的溶胀问题。在此时期, H. Mark, H. Dostal^[12], R. Raff^[13] 等导入了动力学的概念, 美国的 P. J. Flory^[14] 导入了链转移的概念。H. W. Melville^[15] 在光聚合时使用旋转光闸法求出了活性聚合分子的平均寿命。到了 1941 年, W. Kern^[16] 通过有机分析方法研究出苯乙烯可被醌类阻聚的反应。

G. Williams^[17] 用四氯化锡所做的苯乙烯离子型聚合, O. O. Price^[18] 所做的旋光性单体聚合, F. T. Wall^[19] 所做的共聚合研究等使人感到今天的一些课题是在推陈出新。

1940 年的中期, 有 M. G. Evans^[20] 等的氧化还原聚合的研究, I. M. Kolthoff^[21] 清楚了乳液聚合的聚合温度和聚丁二烯的 1, 2-加成的比例关系, P. Plesch^[22] 开始了阳离子聚合的研究, O. E. Schildknecht^[23] 报告了乙烯基醚类的阳离子多相聚合。Flory 和 F. S. Leutner^[24] 共同发现了聚乙烯醇具有 1, 2-二醇的结构以及 A. A. Morton^[25] 等用特殊的阴离子催化剂合成超高分子的苯乙烯和丁二烯, 这些都是 1947 年的事。K. Ziegler^[26] 报告用烷基锂使乙烯在低温下聚合是在 1950 年, 而详细清楚反应条件却是在 1955 年^[27]。同年, G. Natta^[28] 发现了全同立构聚苯乙烯, 在第二年合成成功与天然橡胶相同结构的聚异戊二烯^[29]。

用离子聚合得到甲醛^[30]、环氧乙烷^[31]的高聚物, 用金属锂^[32]使

甲基丙烯酸甲酯的聚合合成出全同立构聚合物是 1958 年的事情。

1.1.2 聚合反应的分类

高分子合成反应大致可分为逐步反应和鏈鎖反应。在逐步反应中有象生成甲醛树脂的加成縮合反应，生成耐綸那样的縮聚反应以及象生成聚氨基甲酸酯那样的聚加成反应 (Polyaddition Reaction)。鏈鎖反应有游离基聚合和离子型聚合之分，游离基聚合的生长反应是經過游离基阶段而进行的，离子型聚合是經過阳离子或阴离子的离子阶段而进行的。一般地說，在游离基聚合时因和氧等游离基捕集剂或苯醌等阻聚剂反应，聚合能被終止或阻緩，而离子聚合却极易受少量水的影响及溶剂的介电常数的影响。大多数游离基聚合的聚合速度多和引发剂濃度的 $1/2$ 次方成比例而多数离子聚合和一次方成比例。由这些特征可区别出是游离基还是离子聚合。但在游离基聚合中也有出現聚合速度和引发剂濃度一次方成比例及离子聚合受氧影响很大的例外情况。最近，很多研究是观察等量苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯混合物在聚合初期的共聚物組成来加以判明，如为 50:50 左右时是游离基聚合，近于 0:100 时是为阴离子聚合，近于 100:0 时是为阳离子聚合。但是，最近以定向聚合为目的的离子聚合是使用具有共价鍵性較强的有机金属鍵的离子催化剂在介电常数低的溶剂中进行聚合的，譬如使用金属鋰的阴离子共聚合中^[33]也可以得到苯乙烯 40:甲基丙烯酸甲酯 60 的共聚物，因此用它来判別也不一定确切。实际上，象甲醛^[30]或环氧乙烷^[31]等的聚合机理都还没有判明，因此区别游离基聚合和离子聚合常常是很困难的。

1.1.3 聚合的阶段反应

鏈鎖反应可按引发、生长、終止及轉移四个阶段反应来討論。苯乙烯等在无引发剂下可以热聚合^[34]，但其他单体在純的状况下是否一定都能热聚合是有疑問的^[35]。苯乙烯等的无引发剂热聚合的引发机理也是不清楚的。沒有見到只有单体的离子型引发的例

子。游离基聚合引发剂在热或光下进行游离基分解生成富于反应性的游离基而进行引发反应。因此,引发反应决定于引发剂的分解速度及引发剂游离基和单体的反应性。引发剂的分解可由未分解引发剂浓度的定量或捕集生成的游离基来定量^[30]。对于引发剂分子结构和分解的难易^[37]以及生成游离基的反应性的关系也有所研究。有些引发剂因溶剂而发生诱导分解,对于引发效率低的单体聚合时分解引发速度因溶剂而变化很大^[38]。离子聚合的催化剂在很多情况下是由单体、溶剂、共存物质和引发剂的复合物离子对所构成,单体在离子对間結合而形成生长的反应点。例如阳离子聚合催化剂的 SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等的引发能力按酸强度的顺序而增大。由于溶剂的介电常数差别致使溶剂化不同,因而引发能力也在变化^[39]。在游离基聚合中常推定游离基的生成速度或平衡下的游离基定常浓度,而在离子聚合中不推定离子对的定常浓度。对于前者可绝对地测定出阶段反应,而后者多不做这些工作。游离基聚合引发反应的活化能大,但选择低温分解的引发剂则聚合可在低温下进行。利用氧化还原体系,以低活化能的游离基分解反应来引发聚合反应的称做氧化还原引发剂^[40]。这对活化能低的离子聚合就无意义,但为提高反应性能例如对于阴离子催化剂的碱,常混合酸性的类似阳离子化合物的作为络合物来使用^[41]。有时,象在低介电常数介质中,使用有机锂化合物的阴离子聚合的引发机理也带有近于游离基反应的性质^[42]。

游离基聚合的生长反应是由单体游离基和中性单体分子的反应性所决定,除温度条件外不能使其改变。极度降低温度不仅能抑止副反应,也有可能规定单体侧链的排列方向^[42]。离子聚合中的离子对常和生长末端結合,改变催化剂则因离子对的改变也有可能规定生长反应。综合考虑单体种类,催化剂的离子对,单体侧链的相互作用,离子对的性质及低温等,采用离子聚合就可进行定向聚合或全同立构聚合^[43]。对于一些单体的全同立构聚合,也可在低温下以游离基聚合进行^[42]。

游离基聚合的终止是生长游离基間的二分子反应所导致

的^[39],有生长鏈結合終止和氫轉移歧化終止两种情况,如全部終止中的結合終止的比例函数用 α 表示則苯乙烯聚合时的 α 近于1,而甲基丙烯酸甲酯聚合时的 α 近于零。因单体的游离基反应性和活潑氫的存在,使 α 在0到1之間变化很大^[38]。它們的活性游离基的失活化都是二次反应,所以聚合速度和引发剂濃度的 $1/2$ 次方成比例,当反应体系带有高粘性时,难于移动的长鏈游离基的运动被抑止,生长游离基的一分子終止将占有支配地位,因而聚合速度和引发剂濃度的一次方成比例。在乳液聚合、沉淀聚合以及固相聚合中这些都有所表现。在离子聚合时由于生长活性端的离子符号相同,不发生二分子相碰的終止,多认为是和引发反应相反的自发終止机理。但是,很多离子聚合的終止机构不詳。自发終止的失活化比溶剂或杂质的影响要小,如能选择适当溶剂則离子聚合也易实现寿命比較长的反应体系^[40]。

游离基聚合如果在具有活潑氫的溶剂中进行則会发生氫的轉移,游离基活性由生长鏈轉移到溶剂上。溶剂脫氫所生成的游离基的反应性和原来的生长游离基相同时,聚合速度不改变,只能使生成高分子的平均聚合度降低^[41],这是純粹的鏈轉移反应,在很多情况下反应速度是有变化的(大多数是降低)。如以具有活潑氫的高分子代替溶剂时,鏈轉移后就发生以高分子为引发剂的单体聚合,这样就得到嵌段或接枝共聚物。在离子聚合中对单体及溶剂也发生鏈轉移反应^[42]。鏈轉移反应是导致异种結合及支化的原因,这一点是需加注意的。一般鏈轉移反应的活化能比主反应的生长反应要高,故降低温度可予防止。

1.1.4 聚合反应的問題

首先是合成新的单体作为合成新高分子物质的原料的問題。例如在乙烯类化合物中,有丙烯酸甲酯的 α -氫用氰基取代所合成出的富于反应性的化合物 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{ON})\text{COOCH}_3$, 对称性而又易于反应的碳酸次亚乙烯基酯^[42]

