

高 分 子 合 成

第 一 卷

C. G. 奥弗贝格 主编

科学出版社

59.57
702
:1

高 分 子 合 成

第 一 卷

C. G. 奥弗贝格 主编

洪啸吟 冯汉保译

化学工业出版社

1974

内 容 简 介

《高分子合成》是一套连续出版的实验工具书。第一卷收集了十九种聚合物的制备方法和鉴定方法。其中每个方法都是经过严格实验、核对后才收入本书的。每一制备方法的实验步骤、注意事项以及单体的纯化和仪器安装等均有详细说明。本书是高分子科学研究和生产技术人员的一本工具书，也可作为大专院校师生高分子实验的参考书。

C. G. OVERBERGER, Editor

MACROMOLECULAR SYNTHESSES Vol. 1

John Wiley and Sons, Inc.

New York and London(1963)

高 分 子 合 成

第 一 卷

C. G. 奥弗贝格 主编

洪啸吟 冯汉保译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1974 年 2 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1974 年 2 月 第一次印刷 印张: 2 3/4

印数: 0001—10,000 字数: 58,000

统一书号: 13031·187

本社书号: 321·13

定价: 0.30 元

译 序

史无前例的无产阶级文化大革命推动着我国社会主义革命和建设事业的迅速发展。我国高分子科学领域内也呈现一派蓬勃发展的大好形势。为了配合高分子工业、科研和教学工作的需要,遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导,我们翻译了《高分子合成》一书,供有关同志参考。

高分子化学发展十分迅速,聚合物品种和合成方法层出不穷,但是有关高分子化学方面的工具书却远不象有机化学那样丰富。很多方法分散在大量的专利文献和研究报告中,寻找很困难;另外,影响高分子合成成败的因素非常复杂,很多方法往往不易重复。这种情况不仅对于新进入高分子领域的人是一个难题,对于有经验的工作者也是一个负担。《高分子合成》一书就是为解决这种困难而编辑的。

《高分子合成》是仿照《有机合成》的格式编写的,每个方法都是经过反复核对后才被收入的,方法中的实验手续、仪器、药品、注意事项和鉴定等都有较详细的叙述,因此容易重复。这在有关高分子合成的参考书中是一个很大的优点。另外,原书是一种连续的出版物,新型聚合物和新的合成方法可以不断地得到补充。

书中介绍的仪器和药品很多是采用公司的牌号或商品名称,其规格、标准与我国国内的不尽相同,翻译时只得照译。但在实验时,应因地制宜地按国内情况选择合适的代用品,不必按原书要求照搬。

书中的化合物名称,翻译时参考了有关资料,尽量采用通

用的名称,例如 polyoxymethene 不取聚氧化亚甲基或聚氧化甲烯,而取聚甲醛。在无合适中文名称时,一般照原文直译。原书中的若干明显错误,译时已作更正,若无必要,即不一一注明。为了便于同志们实验,我们翻译时力求准确,在文字上则未作更多的修饰。由于译者水平所限,缺点和错误在所难免,请同志们批评指正。

全书的翻译承胡亚东同志和冯新德教授指导,并予以校阅和审查,特此表示衷心感谢。

原 序

聚合物化学作为一门科学,即对高分子物质认识的科学,还是较新近的事。这方面开拓性的工作是在1920年到1930年间进行的。但是,1930年以前有机化学中还没有高分子的制备和鉴定,其主要原因是高分子的化学性质不了解,也不能用传统有机化学的鉴定方法来鉴定高分子。

尽管当时还有许多有机化学家抱着陈旧的偏见,认为用传统方法不能鉴定的非晶态的产物是没有意义的,但是,没多久,由于高分子的性质在工业上有重大意义,因此大大促进了这方面的研究,也促进了制备方法和鉴定方法的产生。

大约1950年以后,有了种种新的方法和改进方法,证明不用传统的方法也可以制备和鉴定高分子的混合物。因而,许多在学院或工业研究实验室里从事有机聚合物研究的人,感到需要有一套关于高分子合成的丛书,以作为聚合和鉴定方法的详细指导。同时,也感到这些操作方法应该按照著名的《有机合成》那样严格复核,以便学生和研究工作者重复。

这套丛书的目的之一,是为学生提供有机实验课程中聚合物制备的可靠方法,因为现有的有机实验课本中还几乎没有这方面的内容。另外,我们感到,工业实验室里的人员如果没有高分子研究的基础,要从专利文献中找到足够详尽的聚合物制备的资料,有时很困难。因而我们希望这套丛书能对希望进入高分子化学领域的工业机构有所帮助,作为这些机构中没有高分子合成和鉴定经验的化学工作者的助手。

这套丛书的筹备得到最近出版的 W. R. 苏任生和 T. W.

坎姆贝尔著的《高分子化学制备方法》(W. R. Sorenson, T. W. Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry)一书的很多帮助。我们要着重介绍给读者的是它的第二章“聚合物的制备、加工和鉴定”。这一章非常清楚地阐述了在许多制备中所用的鉴定方法。这本书对本丛书帮助很大。

本丛书第一卷的制备方法大部分是由编辑部成员提供的。现在我们希望各科技单位能够提供大批来稿。本丛书拟收集各种类型的单体和聚合物的制备。也打算把生物高分子,如多肽、多糖、核酸等编进来。由于方便,第一卷的制备方法复核实验绝大部分是在布鲁克林理工学院进行的。其中有些代表了旧的制备方法,有些代表了新的制备方法。今后,新旧制备方法仍将混编在一起,以期能够全面代表各种类型的单体和聚合物。我们将收录一切有用的制备方法,并希望个个操作都易于重复,个个鉴定方法都写得很清楚。

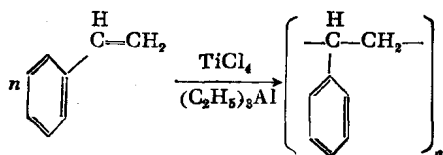
C. G. 奥弗贝格

1963年6月

目 录

结晶的聚苯乙烯·····	(1)
无规的聚苯乙烯·····	(4)
双酚A型聚碳酸酯·····	(9)
界面缩聚法制备聚(癸二酰己二胺)·····	(13)
聚对苯二甲酸乙二酯·····	(17)
聚甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合物·····	(22)
全同立构聚丙烯酸异丙酯·····	(24)
间同立构聚丙烯酸异丙酯·····	(29)
聚丙烯酸酐·····	(36)
乙烯-马来酸酐共聚物·····	(40)
聚(马来酸共邻苯二甲酸1,2-丙二醇酯)·····	(44)
空气催化氧化法制1,9-壬二硫醇的聚二硫化物·····	(49)
在醛介质中制备结晶的聚氯乙烯·····	(53)
立体定向的聚三氟醋酸乙烯酯和聚乙烯醇·····	(56)
聚(N-己基-尼龙-1)·····	(60)
聚(2,5-二甲基己二烯-2,4)·····	(63)
聚[己二(氨基甲酸)-1,4-丁二酯]·····	(65)
聚[亚甲基-双(4-苯基氨基甲酸)乙二酯]·····	(69)
聚(2,6-二甲基-对苯醚)·····	(71)
索引·····	(75)

结晶的聚苯乙烯



提出者: R. J. Kern^[1]

复核者: C. G. Overberger 和 E. Davidson^[2]

实验步骤

注意: 三乙基铝极易燃烧。

于一升的四口烧瓶上装机械搅拌、温度计和通氮系统。搅拌轴要通过一个真空密封轴承, 轴上有一个不锈钢的叶片或一个 1.125 吋聚四氟乙烯的薄片, 聚四氟乙烯的薄片要刚好擦着瓶底。整个装置在 120°C 烘烤 1 小时, 然后在 30 分钟冷却过程中通入纯氮(注 1)清洗(注 2)。用医用注射器将 0.9 毫升(1.55 克、8 毫克分子)的四氯化钛加进去。将烧瓶的底部冷却到零度左右, 由于三乙基铝和水的反应特别危险, 所以要用一个干冰-二甲氧基乙烷的冷却浴。将 3.3 毫升(2.7 克, 24 毫克分子)三乙基铝和 5 毫升己烷配成的溶液, 经过一个小的压力平衡漏斗, 用 20 分钟的时间徐徐滴入, 并缓慢地搅拌(40—60 转/分)。加完后, 把冷却浴撤走, 在室温下继续搅拌 30 分钟, 从压力平衡漏斗中加入 400 毫升的苯乙烯(注 3)。然后将温度升至 50°C, 搅拌提高到 120 转/分。黑色混

合物很快就结成颗粒，而且越来越粘稠（粥状）。让聚合反应一直进行到形成颗粒状的凝胶并无明显自由活动的液体（注4）时为止。这个过程需要2—4小时。

把加热器撤走之后，一边搅拌一边小心地将甲醇滴加进去，由于过量三乙基铝分解会放出大量的气体和热量，在这种分解尚未结束之前，决不允许甲醇有局部的集聚。待400毫升的甲醇加完以后，再继续搅拌10多分钟。从黑色液体里把固体过滤出来，并在布氏漏斗上用400毫升含有2毫升36%盐酸的丙酮洗涤，然后再加400毫升丙酮使成浆状物（注5）。过滤并在漏斗上抽至近干，然后再加到新蒸的甲基乙基酮中迴流搅拌2小时，将产物过滤并先后用丙酮和蒸馏水进行洗涤，并烘干（注6）。产量30—50克，熔点233—236°C。

附 注

1. 要使用预先纯化（或灯泡级）的氮气，含水或含氧量应少于10 p.p.m.

2. 最好是反复进行抽空、充氮。

3. 苯乙烯的含水量不应超过10 p.p.m.。蒸馏并弃去相当于总量 $\frac{1}{3}$ 的初馏份，然后收集，即可达到要求（50°C/14毫米）。应将苯乙烯直接蒸入一个预先烘干的加液漏斗中。

4. 聚合可进行到任意一种程度。当转化率较高时，产物变得很粘稠，因而后处理不易进行。反应的混合物里勿超过8—12%（重量百分数）的固体，如果再多，在实验室的玻璃器皿中就不易处理了。

5. 建议将固体倒入盛丙酮的掺合器（waring blender）中搅打。

6. 可在空气中，140°C以下干燥。

其他制备方法

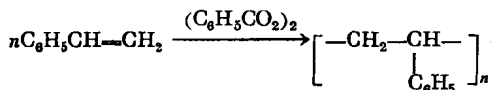
结晶的苯乙烯也可以用非均相^[3-5]和均相^[6]的有机碱金属化合物来制备。

参 考 资 料

- [1] Monsanto Chemical Company, Dayton 7, Ohio.
- [2] Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn 1, N. Y.
- [3] Williams, Vandenberg, Dunham and, Dulmage, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1716 (1957).
- [4] Williams, Laakso, and Dulmage, *J. Org. Chem.*, **23**, 638 (1958).
- [5] Smith, *J. Polymer Sci.*, **38**, 259 (1959).
- [6] Kern, *Nature*, **187**, 410 (1960).

无规的聚苯乙烯

A. 用过氧化物催化的本体聚合



提出者: C. G. Overberger^[1]

复核者: H. Friedman^[1]

实验步骤

在一个玻璃聚合管里(注1)装入25.00毫升(22.68克)新蒸馏过的苯乙烯(注2)和0.5克过氧化苯甲酰。聚合管接一个三通活塞,活塞的其他两个口分别接着真空泵和充氮的气球,然后将聚合管排气,并且在真空中密封(注3)。

封管在55—60°C之间加热66小时(2.75天)使单体聚合。

反应完了,用一个小锤子(注4)敲开玻璃管,除去碎玻璃,即可取出聚合物。

在室温下将聚合物溶于300毫升的苯中,溶解时要搅拌,将得到的溶液(注5)滴加到激烈搅拌着的3升的甲醇中(注6),使聚合物沉淀下来。然后通过一个粗的玻璃砂漏斗过滤,以收集聚合物。为了进一步纯化,还要将聚合物在苯中溶解,并在甲醇中再沉淀。在60°C的真空烘箱中干燥过夜后,得

聚合物 22.5 克, 在 29.4°C , 0.5% 的苯溶液中的对数比浓粘度 $\eta_{\text{inh}} = 0.37 - 0.38$ 。

附 注

1. 聚合管下部长 12 厘米、直径 2.5 厘米, 上部收缩颈长 15 厘米。

2. 为了除去单体中的阻聚剂和其他杂质, 必须在减压下蒸馏苯乙烯, 将 5 % 的前馏分弃去, 收集中间馏分。另一方法是用 5 % 的氢氧化钠水溶液洗苯乙烯, 并用无水硫酸钙干燥。

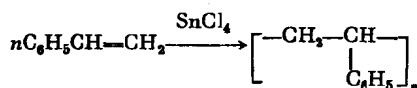
3. 将装有反应物的聚合管放在干冰-丙酮浴中冷冻并抽真空。在通氮之后, 把单体温热, 然后再冷冻, 再抽真空。这样的操作要重复几次。在封管之前要把单体再冷冻, 并将聚合管抽真空。

4. 为了防止由于破裂和爆炸而引起玻璃飞溅, 需要用毛巾将聚合管包好。

5. 用一个粗玻璃砂漏斗过滤溶液, 将它与粉末状的颗粒分开。

6. 为了保证聚合物沉淀完全, 非溶剂的用量应是溶剂体积的 10 倍。

B. 阳离子催化的溶液聚合



提出者: C. G. Overberger^[1]

复核者: H. Friedman^[1]

实 验 步 骤

催化剂: 吸取 20 毫升 c.p. 级的四氯化碳(注 2) 置入一个

在烘箱里彻底干燥了的 2 盎司*带螺帽的瓶子里(注 1),然后仔细称重。

用 5 毫升医用注射器吸取 0.6 毫升(1.32 克)(注 3)的四氯化锡立刻注射到 2 盎司的瓶子里(不要打开螺帽)。需要将瓶子再称一次,以便确定加入催化剂的精确量。加入足够量的四氯化碳使催化剂溶液的浓度达到 2.14%(重量)。将瓶盖盖紧,浸在一个盛碎冰的烧杯里待用(注 4)。

单体:吸取 6.5 毫升新蒸过的苯乙烯(见 A 中注 2)置入一个彻底干燥了的 4 盎司带螺帽的瓶子里(注 5)。用移液管吸取 20 毫升四氯化碳和 25.5 毫升硝基苯(注 6)加到单体中去,把 4 盎司的瓶子的螺帽盖紧,并摇动一会。将此瓶子和上述装催化剂溶液的瓶子放在同一个冰浴里。

约 10 分钟之后,两个瓶子里的物料都可冷却到 0°C , 用注射器吸取 4 毫升催化剂溶液,注入 4 盎司瓶子里的单体中(注 7),在冰浴中静置 5 小时。然后将此溶液加入 500 毫升激烈搅拌着的甲醇中(见 A 中注 6)使聚合物沉淀下来。用细玻璃砂漏斗过滤,收集聚苯乙烯。

为了进一步纯化聚合物,需用 50 毫升甲基乙基酮再溶解,而后用 500 毫升甲醇将其再沉淀,此纯化操作要重复两次。

在真空干燥器中干燥过夜(注 8, 9),得聚合物重 5 克,在 29.2°C , 0.5% 的苯溶液中的对数比浓粘度 $\eta_{inh} = 0.19 - 0.20$ 。

附 注

1. 瓶子的螺帽上要穿个孔,并放两个橡皮垫圈,下边靠

* 1 盎司 = 28.35 克——译者注。

瓶口的垫圈用硫化橡胶(和溶剂不发生化学作用),上边的垫圈用自动密封橡胶。

2. 如果四氯化碳不马上使用,需加无水氯化钙贮存。

3. 四氯化锡催化剂要贮存在一个带有螺帽的瓶子里,螺帽里也要装两个橡皮垫圈(如注1所述)。如果催化剂被污染了,就必须纯化,纯化的方法是加五氧化二磷后加热迴流1—2小时,然后减压蒸馏。

4. 制备本聚合反应所用催化剂的更详细的实验步骤见参考资料^[2]。

5. 4 盎斯瓶子的螺帽里也要装二个橡皮垫圈,上边的垫圈也应用自动密封橡胶做成。

6. 如果所用的硝基苯不是刚开封的化学纯的试剂,就必须按标准的实验步骤纯化^[3]。

7. 聚合的混合物是10.0克分子%的苯乙烯溶液。溶剂是四氯化碳和硝基苯等克分子混合物,其中含有0.1克分子%四氯化锡。因此,单体与催化剂的克分子比是100:1。

8. 将石蜡的碎片和五氧化二磷放在干燥器里,以吸附聚合物上的溶剂,干燥器要减压至0.5毫米汞柱。

9. 必须将聚合物留在过滤它的玻璃砂漏斗里干燥;在漏斗的顶上要用一片薄胶片盖紧,如果不这样做,聚合物干燥时形成的极细的粉末就容易飞扬到整个干燥器里。

其他制备方法

聚苯乙烯也可用悬浮聚合或珠状聚合^[4]、乳液聚合^[5]、溶液聚合^[6]和热聚合^[7]来制备。

参 考 资 料

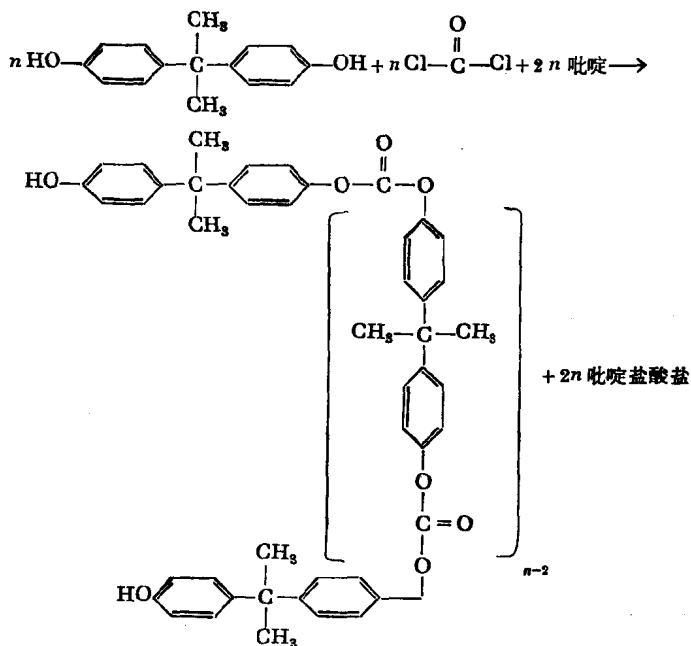
[1] Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn 1, N. Y.

[2] George, Mark, and Wechsler, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3691(1950).

- [3] Vogel, *Practical Organic Chemistry*, third edition, Longmans, Green and Co., New York, 1959, p. 175.
- [4] Hohenslein(polytechnic Institute of Brooklyn),U. S. Pat.2,524,627 (1950) [*C. A.*, **45**, 903 (1951)] .
- [5] Combined Intelligence Objectives Sub-Committee Report 79—85 (Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers*, John Wiley and Sons, Inc., 1952, p. 16).
- [6] Hunt (E. I. du Pont de Nemours & Co.), U. S. Pat. 2,471,959 (1949) [*C. A.*, **43**, 6002 (1949)].
- [7] Dow Chemical Company, Product Bulletin, "The Polymerization of Styrene."

双酚 A 型聚碳酸酯

(对,对'-异丙叉双酚型聚碳酸酯)



提出者: D. W. Fox^[1]

复核者: C. G. Overberger 和 B. Avchen^[2]

实验步骤

注意: 反应必须在通风橱里进行。

在一个 500 毫升的四口烧瓶(或树脂釜)上, 安装一个搅