

高 分 子 合 成

第 五 卷

〔美〕E. L. 威特贝克尔 编

科学出版社

54.57
410
5:2

高 分 子 合 成

第 五 卷

(美) E. L. 威特贝克尔 编

洪啸吟 冯汉保 译

科学出版社

内 容 简 介

《高分子合成》是一套连续出版的实验工具书。本卷收集了二十三种聚合物的制备方法和鉴定方法。每个方法都是经过严格实验、核对后才收入本书的。每一方法的实验步骤、注意事项以及单体的纯化和仪器的安装等都有详细说明。本书是高分子科学研究和生产技术人员都适用的一本工具书，也可作为大专院校师生高分子实验的参考书。

E. L. Wittbecker, Editor

MACROMOLECULAR SYNTHESIS Vol. 5

John Wiley, 1974

高 分 子 合 成

第 五 卷

〔美〕E. L. 威特贝克尔 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

1980年4月第一版 开本：787×1092 1/32

1980年4月第一次印刷 印张：3 3/4

印数：0001—6,100 字数：82,000

统一书号：13031·1235

本社书号：1716·13—4

定价：0.50 元

译 序

《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。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。翻译时除了对那些对国内读者意义不大的普通产品的销售厂商等已作适当删节外，一般只得照译，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，翻译时尽量采用通用的名称。在无适当的中文名称时，一般照原文直译。原书中若干明显错误，翻译时已作更正。为了便于实验，翻译时力求准确，但是由于译者水平所限，因此缺点和错误在所难免，请读者指正。

全书的翻译受到译者所在单位领导和群众的支持，并承冯新德教授和胡亚东同志的指导、校阅和审查，特此表示衷心的感谢。

原 序

《高分子合成》第五卷的出版,表明在提供数量不断增长
的经过复核的高分子化合物的合成方法方面又迈进了一步。
各种各样的聚合物的详细的合成和鉴定方法,对于在分子
领域工作的人,以及准备进入这一重要领域的人,都具有重要
的意义。本卷的合成方法可分为五类。其中为数最多的是关
于加聚和缩聚的方法;也有环化聚合和开环聚合的例子;还介
绍了天然高分子化合物改性的两个方法,即天然橡胶和纤维
的化学改性。本书介绍了从熟知的到新的和不常见的聚合
物,其中包括离子聚合物、杂环聚合物、光活性聚合物以及网
状的和具有催化作用的聚合物。

复核时,不能一下子就将提供的结果重复出来,仍然是一
个问题。这也再次告诉我们,强调提出详细的准确的说明,要
求全面地介绍试剂的纯度及聚合试验步骤,是十分必要的。
同样,关于鉴定,也应该有充分的介绍(例如,聚合物熔点是用
什么方法测定的)。

正如对一部新的丛书所料想的那样,大部分合成方法是
编辑部成员提供的,或者是由他们直接征稿得到的。我们热
切希望高分子化学家们能为本丛书供稿,提出适于复核和发
表的合成方法。我们也希望对今后各卷的内容提出建议。

E. L. 威特贝克尔

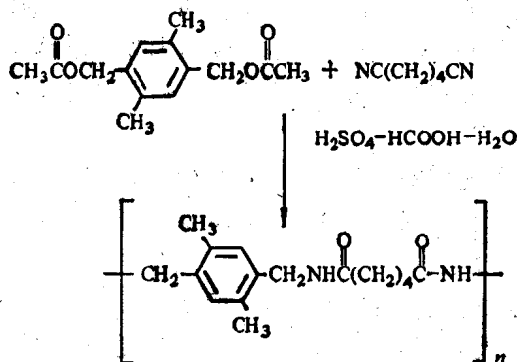
1974年6月

目 录

聚(己二酰 2, 5-二甲基对苯二甲胺)	(1)
用四乙基铝钠-异丙硫醇催化剂制聚丙烯腈	(4)
无定形的高分子量聚(环氧丙烷)	(8)
聚(苯基不对称三嗪)	(13)
聚(苯基噻啉)	(16)
氧化对苯二腈和 1, 4-二乙炔基苯共聚合: 1, 3-偶极 环化加成	(19)
硫代羧基氟的制备和聚合	(23)
氰乙基化纤维素	(33)
1, 3-斯夸酸聚酰胺	(37)
聚[4(5)-乙基咪唑]	(41)
聚(2-氰基丙烯酸甲酯)	(49)
N, N-二乙烯基苯胺聚合物	(53)
光活性聚苯并咪唑	(58)
共聚酰胺	(62)
机械化学聚合: 天然橡胶-甲基丙烯酸的镶嵌-接枝共 聚物	(64)
尼龙-5	(73)
聚(苯基磷酸烯丙酯)	(78)
聚[亚甲基双(4-苯撑)癸二酰胺]	(81)
聚[N-(1, 1-二甲基-3-羟丁基)丙烯酰胺]	(86)
聚(十六烷基乙烯基醚)	(90)
全同立构聚丙烯	(93)

N-乙烯基吡啶氟硼酸盐的制备与聚合	(101)
用磷酸化作用合成聚(间苯二甲酰-己二酰肼)	(104)
索引	(107)

聚(己二酰 2,5-二甲基对苯二甲胺)



提出者: Lester T. C. Lee^[1a] 和 Eli M. Pearce^[1b]

复核者: Glenn D. Cooper^[2]

实 验 步 骤

在一个1夸脱不锈钢掺合器(注1)里,加4.40克(17.6毫克分子)2,5-二甲基-1,4-双(乙酰氧甲基)苯(注2)和1.89克(17.5毫克分子)己二腈于70毫升氯仿(注3)中的溶液,进行高速搅拌.用10分钟将30毫升浓硫酸(80%) and 8毫升甲酸(98%)的溶液加入其中(注4),加料时溶液保持在30℃以下.搅拌混合物2小时,然后将其倒入150毫升冰-水混合物中,再搅拌60分钟(注5).在分液漏斗中将氯仿分离出去(注6),水层用稀碳酸钠溶液中和.沉淀出来的聚合物用烧结玻璃过滤器收集,并用蒸馏水洗至无盐(注7).在低于100℃的真空烘箱中干燥10小时,约得4.72克(83%)产品.

鉴 定

聚合物不溶于大部分常用的低沸点有机溶剂，但溶于甲酸、浓硫酸、三氟乙酸、苯酚和间甲酚。用 0.5% 的间甲酚溶液于 25℃ 测得聚合物的比浓粘度为 0.47 (分升/克)。

聚合物的红外光谱在 1535, 1640 和 3300 厘米⁻¹ 处有二级线性酰胺基的吸收谱带，在 2950 厘米⁻¹ 处有脂肪族基团的吸收谱带，在 1282 厘米⁻¹ 处有 1, 2, 4, 5 取代苯环的吸收谱带。

聚合物的熔融温度 (T_m) 是 283℃，玻璃化温度 (T_g) 是 78℃。两者都是用差热分析仪 (DuPont 900 型) 测定的，加热速度是 10℃/分。

聚合物的热稳定性用热重分析测定。在氮气氛下，用 Ainsworth 天平，样品为 10 毫克，加热速度是 10℃/分。聚合物在 300℃ 和 350℃ 分别失重 0.5% 和 3.5%。

附 注

1. 为了分散反应物，需要有高剪切作用的强搅拌。搅拌不充分将导致聚合物的分子量和产量降低。

2. 2, 5-二甲基-1, 4-双(乙酰氧甲基)苯是按 Rhoad 和 Flory 介绍的方法^[5]，用 2, 5-二甲基-1, 4-二(氯甲基)苯^[6]和醋酸银于冰醋酸中制备的。

3. 也能用其他有机溶剂，如 1, 2-二氯乙烷，二氯甲烷和硝基苯。

4. 在掺合器盖上挖一小孔，将滴液漏斗插进小孔，再通过滴液漏斗加溶液，这样较为方便。

5. 在倒入冰水混合物之前，也可先从溶液中将氯仿蒸出来。但在后一步除去它更为方便。

6. 也可用减压蒸馏除去全部氯仿。

7. 用有机溶剂如丙酮或乙醇，或这些溶剂与水的混合物可以洗涤得更好，因为它们有助于除去不溶于水的溶剂。搅拌也可加快洗涤。

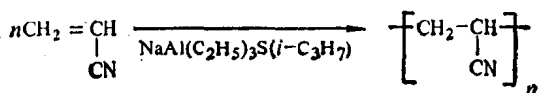
其他制备方法

用界面缩聚法制备聚(己二酰 2, 5-二甲基对苯二甲胺)在参考资料[3]中有介绍。这个方法的基础是 Ritter 反应^[4]。

参 考 资 料

- [1a] Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960.
- [1b] Camille Dreyfus Laboratory, Research Triangle Institute, P. O. Box 12194, Research Triangle Park, North Carolina 27709.
- [2] Plastics Department, General Electric Company, Selkirk, New York 12158.
- [3] L. T. C. Lee and E. M. Pearce, *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 557 (1971).
- [4] J. Ritter and P. Minceri, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 7048 (1948).
- [5] M. J. Rhoad and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2218 (1950).
- [6] J. V. Braun and J. Nelles, *Chem. Ber.*, **67B**, 1094 (1934).

用四乙基铝钠-异丙硫醇催化剂 制聚丙烯腈



提出者: R. Chiang, J. H. Rhodes 和 R. A. Evans^[1]

复核者: K. C. Kauffman^[2]

实 验 步 骤

A. 催化剂

催化剂的主要原料四乙基铝钠 (NaAlEt_4) 是由金属钠和 AlEt_3 反应制备的^[3] (注意! 注 1). 方法如下: 在一个洗净干燥的、带橡皮血清瓶塞的烧瓶(注 2)内, 装 0.668 克 (29.0×10^{-3} 克原子) 钠(切成细片或用分散体)和 2 毫升纯化过的脱气的甲苯(注 3). 搅拌此悬浮液, 用约 10 分钟时间, 逐步加入含 2.93 克 (25.6×10^{-3} 克分子) AlEt_3 的 17 毫升 AlEt_3 在甲苯中的溶液 (25%) (注 4). 在充分搅拌的情况下, 将混合物用 1 小时加热到 100°C . 用注射器将含 NaAlEt_4 的热溶液从未反应的钠和铝中分离出来, 在氮气氛下在 90°C 过滤到一根耐压管中, 耐压管是经改制的, 它有一细过滤支管^[4]. 冷却时, NaAlEt_4 从甲苯中结晶出来, 产率是 30—35%. 再用甲苯重结晶精制, 然后干燥. 在油浴中, 用封管法测得 NaAlEt_4 的针

状结晶的熔点是 $113-114^{\circ}\text{C}$ 。将熔体冷却后,生成较大的结晶,其熔点是 $125.4 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$,这与 Baker 和 Sisler 报告的数据相符^[5]。

活性催化剂 $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)$ 是用 2×10^{-3} 克分子的 NaAlEt_4 在 10 毫升甲苯中的溶液和等化学计量的异丙硫醇反应就地制备的。虽然这两种试剂所生成的化合物名义上含铝和硫是 1:1,但在实际上, NaAlEt_4 稍微过量一点更好。铝用 8-羟基喹啉测定,硫用放射性分析法测定。反应产物溶于约 10 毫升二甲基甲酰胺(注 5)中,直接用作聚合催化剂。

B. 聚合

用氮气充满一个干燥的反应烧瓶,然后加入 100 毫升 DMF 和 10 毫升 (0.15 克分子) 丙烯腈(注 6)。用一个干冰-甲醇浴将溶液冷至 -78°C ,用注射器取含 0.7×10^{-3} 克分子催化剂的上述溶液注入烧瓶,聚合反应立刻开始,这从粘度的增加观察到。让反应进行到生成透明的粘稠胶体为止(注 7),它通常需要 4 小时左右。在氮气氛下,加 5 毫升含有几滴甲醇和盐酸的 DMF 溶液去终止反应。将反应混合物倒入大大过量的甲醇中分离出聚合物(注 8)。过滤,用水彻底洗涤。在 60°C 的真空烘箱中干燥过夜。聚合物的产率是 90—100%。用 DMF 溶液在 25°C 测得的特性粘数是 1.5—2.5 分升/克(注 9)。

鉴 定

按上法制备的聚合物的特点是在有机溶剂中溶解度低,溶解温度高和结晶性高。例如,在碳酸二丙酯中测得的溶解温度是 165°C ,而用游离基聚合所得样品仅 125°C 。在高达 125°C 的碳酸丙二酯的稀溶液中,聚合物就可结晶出来,而游

离基聚合的样品, 在 100°C 以上都无结晶析出^[4]。用电子显微镜法, 测得在 100°C 的碳酸丙二酯中, 聚合物的线性生长速度比游离基聚合的聚丙烯腈高约 50 倍。在稀溶液中聚合物在紫外区既无荧光也无 265 和 275 毫微米的吸收峰, 而上述的两个吸收峰分别是游离基聚合的聚丙烯腈上腈基 β 位上的 $-\text{C}=\text{N}-$ 和酮基的吸收峰^[6]。聚合物的结构是纯一的, 没有分枝, 也没有腈乙基等杂结构。

附 注

1. 注意: 三乙基铝见空气立刻自燃, 即使使用其溶液, 也应小心处理。虽然 NaAlEt_4 和纯氧反应很激烈, 但氧用惰性气体稀释后, 反应就变得非常缓和了。

2. 烧瓶要烘烤干燥, 并在高真空中脱气, 用氮气吹洗, 然后保持氮气正压。全部转移操作都要在惰性气氛下进行。

3. Mallinckrodt 试剂级甲苯用浓硫酸洗几次直至硫酸不再变色。然后用稀 NaHCO_3 溶液和水洗, 用 MgSO_4 干燥, 并加 MgSO_4 蒸馏。

4. AlEt_3 (25% 的甲苯溶液) 从 Texas Alkyls 公司得到, 未作进一步处理。

5. 二甲基甲酰胺按 Thomas 和 Rochow 报告的方法^[7]进行严格的精制, 使用前将蒸馏过的 DMF 通过一根装有分子筛的柱子, 再直接流入烧瓶, 这样可以进一步予以干燥。分子筛是在 350°C 左右的炉子中加热过夜活化过的。

6. Monsanto 聚合级丙烯腈用苯进行共沸蒸馏以除去水分。蒸馏在氮气氛下进行, 并要加对苯二酚以防热聚合。收集中间馏分的丙烯腈, 并在 0°C 于暗处在氮气氛下贮存。

7. 如果全部试剂都经过仔细的纯化, 那么胶体是水白色的, 不带一点黄色。

8. 溶液常常因为太粘稠，而需在倒入甲醇前用 DMF 稀释。此步可方便地在 Waring 掺合器中进行。

9. 若单体在分子筛上干燥过，聚合物分子量明显地增加。

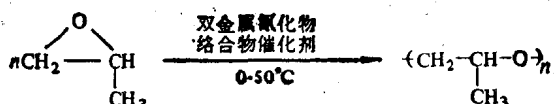
其他制备方法

本实验方法在参考资料 [4] 中有更详细的介绍。

参 考 资 料

- [1] Chemstrand Research Center, Inc., P. O. Box 731, Durham, North Carolina 27702.
- [2] Research Division, The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio 44316.
- [3] A. V. Grosse and J. M. Mavity, *J. Org. Chem.*, 5, 106 (1940).
- [4] R. Chiang, J. H. Rhodes, and R. A. Evans, *J. Polym. Sci.*, A-1, 4, 3089 (1966).
- [5] E. B. Baker and H. H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 5193 (1953).
- [6] J. Brandrup, J. R. Kirby, and L. H. Peebles, *Macromolecules*, 1, 59 (1968).
- [7] A. B. Thomas and E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1843 (1957).

无定形的高分子量聚(环氧丙烷)



提出者: R. J. Herold^[1]

复核者: K. E. Steller^[2]

实 验 步 骤

A. 催化剂制备^[3]

六氟基铬酸锌 · $x\text{ZnCl}_2$ · $y\text{Glyme}$ · $z\text{H}_2\text{O(I)}$ (注1) 将 4.05 克 (0.0125 克分子) 六氟基铬酸钾 (BDH 实验室试剂) 溶于 17.5 毫升水, 将水溶液通过 25 克阳离子交换树脂 (Rohm and Hass A-15), 流出液和 25 毫升冲洗树脂的水洗液立刻 (注意! 注2) 流入搅拌着的 2.55 克 (0.0188 克分子) 氯化锌 (注3) 和 5 毫升水配成的溶液中, 于是溶液中生成砖红色沉淀。将 25 毫升 Glyme (乙二醇二甲醚) 加入淤浆中, 搅拌 3 小时后, 将淤浆离心, 再在离心机上将沉淀交替地用 Glyme 水溶液分散和离心, 用 70 毫升的 30% Glyme 水溶液洗三次, 70 毫升的 90% Glyme 水溶液洗两次, 然后在室温于 1 毫米汞柱以下真空干燥过夜。用刮勺很容易将固体碾成细粉。分析结果: Zn, 24.7; Cr, 10.8; N, 15.5 (重量%)。

为了制备高活性的铁和钴催化剂, 将上述实验步骤修改如下:

六氟基钴酸锌(三价) · $x\text{ZnCl}_2$ · $y\text{Glyme}$ · $z\text{H}_2\text{O(II)}$ (a) 用

0.0125 克分子六氰基钴酸钾 (Shepherd 化学公司), 水量增加到 100 毫升; (b) 氯化锌增加到 3.82 克 (过量 50%)

六氰基铁酸锌(二和三价) $\cdot x\text{ZnCl}_2 \cdot y\text{Glyme} \cdot z\text{H}_2\text{O(III)}$.

(a) 用 0.0125 克分子六氰基铁酸钾溶于 42 毫升水, 不必通过离子交换树脂, 直接进行沉淀; (b) 氯化锌增加到 3.82 克 (过量 50%), 水量增加到 60 毫升; (c) Glyme 的第一次用量增加到 35 毫升; (d) 只搅拌 20 分钟; (e) 改为用 90% Glyme 洗二次, 用纯 Glyme 洗一次。

B. 聚合

在空气中称取所需量的上述某种催化剂粉末 (例如, III 约 0.02 克, II 0.005 克, I 0.05 克) (注意: 注 5, 注 6), 将其转移到一个 12 盎司带帽盖的硬质玻璃瓶 (注 7) 中。将瓶子盖好, 在 0.1 毫米汞柱下, 抽真空 1 小时 (注 8)。通过注射器针将贮于钢瓶中的无水环氧丙烷 (注 9) 50 克加入其中。通氮 (注 10) 使瓶内压力略高于大气压, 然后用一个有新的四氟乙烯衬垫的盖子迅速换下橡皮盖。在 30°C 恒温水浴中旋转瓶子, 进行聚合反应。按上述的催化剂浓度, 对于钴、铬和铁催化剂的产率分别是 >70%、>61%、>59%。

聚环氧丙烷很易氧化, 特别是在光照条件下。因此在让聚合物接触大气前, 必须先加抗氧化剂。其方法是将聚合物溶解或“浸泡”在含抗氧化剂的溶剂中。更方便的方法是在聚合反应前将某种抗氧化剂和催化剂一起加到反应物中 (注 11)。在室温贮存, 一般加 0.1% 的胺或酚类抗氧化剂就够了。在软质玻璃瓶中制备的聚合物, 可用热金属丝将瓶子弄裂, 然后取出, 而在硬质玻璃瓶中制备的聚合物, 要取出来一般需要先将其溶解, 然后倒在浅盘里, 置于真空烘箱中, 除去溶剂和剩余的单体。

鉴 定

用铁、钴和铬催化剂制备的聚合物,其代表性的特性粘数分别是 10—5.3、6.5—4.1、4.1—2.1 分升/克(注 12)。用铁催化剂制备的,特性粘数为 7.62 分升/克的聚合物的数均分子量是 131,000。这可作为特性粘数与分子量关系的一个参考数据(注 13)。用铁和钴催化剂制备的聚合物,其分子量分布非常宽。但用铁催化剂制备的聚合物的分子量分布是对称的,没有长尾巴,而用钴催化剂制备的聚合物的分子量分布曲线,则是双峰分布的,在两个峰间有一个平台。

按此方法制备的聚(环氧丙烷)在拉伸时回缩力很少。由铁和铬催化剂制备的聚合物微带黄色,而由钴催化剂制备的是无色的,但它们全是透明的(注 15)。由于这些聚合物都没有相应于结晶的聚(环氧丙烷)所具有的 X 射线衍射峰,而且它们可在 -20°C 的丙酮中溶解,因此可证明它们是无定形的(注 16)。

附 注

1. 铬的价数没有测定。铁和钴所注明的价数是按它们是在醚等有机化合物(见注 4)的存在下以该金属的三价氰化物络合物为原料来制备的这一情况来断定的。

2. 注意: 由于经交换生成的六氟基铬酸(三价)对热是不稳定的,并要析出氟氢酸,因此一定要与氯化锌立刻沉淀。

3. 如前面标明的,氯化锌存在于最终的催化剂组分中。用其他锌盐如硝酸盐、醋酸盐,甚至如溴化物和碘化物制备的催化剂都没有象氯化锌制备的催化剂的活性高。

4. Glyme (乙二醇二甲醚)是一大类有机络合剂中的一种,它们可以大大提高这些催化剂的活性。一般来说,水溶性