

高 分 子 合 成

第 四 卷

〔美〕 W. J. 贝利 编

科学出版社

高 分 子 合 成

第 四 卷

[美] W. J. 贝利 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。本卷收集了四十一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均有详细说明。本书是高分子科学研究和生产技术人员适用的一本工具书，也可作为大专院校师生高分子实验的参考书。

W. J. Bailey, Editor

MACROMOLECULAR SYNTHESSES Vol. 4

John Wiley, 1972

高 分 子 合 成

第 四 卷

[美] W. J. 贝利 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

*

1978 年 11 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1978 年 11 月第一次印刷 印张: 6 1/4

印数: 0001—15,000 字数: 141,000

统一书号: 13031·885

本社书号: 1256·13-4

定 价: 0.78 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药品，不必按原书要求。

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，特别是很多实验并未亲自实践过，因之缺点和错误在所难免，请读者批评指正。

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

原 序

《高分子合成》第四卷出版后,这套丛书已经叙述了124种聚合物的实验室合成和鉴定的方法,其中包括生物高分子、少见的新研究的聚合物以及工业上重要的聚合物材料。我们曾努力收集各种重要的聚合工艺或方法,以便读者能仿照这些方法来制备许多类似的聚合物材料。我们希望由于这套丛书中所采用的实验步骤经过非常详细的叙述和仔细的核对,就丛书的整体而言应比各孤立部分的加和更有价值。

如前几卷所指出的,即使叙述得最详细的合成方法,在重复时也经常会碰到很多的困难。这是因为,原料和试剂纯度的微小变化或实验条件的改变经常会对聚合物产品产生深远的影响。在有机合成中,如果按规定的路线进行反应、分离和纯化产物,从而得到了要求的产率,那么这个制备方法就是成功的。然而在高分子合成中就不同了,即使按照反应和分离的操作步骤可以得到文献报道的产率,而产物的分子量、分子量分布、立体化学、支化、甚至组成也可能有不同。正因如此,对于聚合物合成必须有较有机合成更详尽的指导方法,而最后产品也需要更加深入详细地鉴定。

根据编者编辑《高分子合成》前四卷的经验,很少有几篇制备方法是提出者自动提出来供核对和发表的,大部分稿件都是在编辑部直接请求下提供的。因此我们殷切盼望有更多的高分子工作者将他们熟悉的聚合工艺或聚合物合成方法介绍给我们。如果不能提出一个完整的制备方法,而提出以后各卷中应编入的制备方法或工艺的建议,我们也是欢迎的。

W. J. 贝利

1972年2月

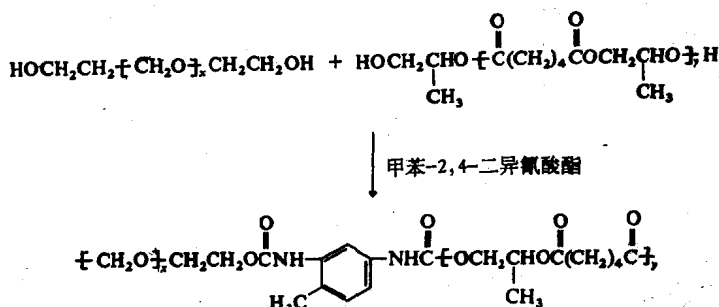
目 录

由聚甲醛和聚(己二酸丙二醇酯)制备氨基甲酸酯	
镶嵌共聚物.....	(1)
聚(1,3-环己二烯).....	(7)
α -甲基苯乙烯的阴离子聚合: α, ω -聚(α -甲基苯	
乙烯)二羧酸	(9)
缩水甘油乙烯基醚[1-(烯氧基)-2,3环氧丙烷].....	(14)
聚(2,5-二苯乙烯吡嗪).....	(18)
α -苯乙基异腈的聚合.....	(21)
甲基丙烯酸甲酯与聚氧化乙烯的镶嵌共聚物.....	(27)
聚(对苯二甲酸酚酞酯).....	(30)
苯乙烯与环氧乙烷的镶嵌共聚物.....	(36)
全同立构聚丁烯-1 的制备	(42)
聚[2,2'-(间苯二氧)二乙醇-双酚 A 碳酸酯].....	(47)
高分子量的无规和全同立构聚环氧氯丙烷.....	(50)
全同立构聚(缩水甘油苯基醚).....	(57)
聚(双酚 A-4,4'-联苯二磺酸酯).....	(60)
双酚 A-聚硫代碳酸酯	(63)
聚二甲基硅氧烷胶.....	(66)
环状二硫化物的制备和聚合.....	(70)
二甲基烯酮与丙酮的交替共聚物.....	(73)
分子量可预计的窄分布的聚苯乙烯.....	(76)
异氰酸乙烯酯聚合物.....	(85)
N-苄氧羰基-S-苄基-L-半胱氨酰-L-脯氨酰-L-	

白氨酸甘氨酸胺的固相合成	(90)
对甲苯磺酰氨基甲酸纤维素酯	(95)
共轭双烯-马来酸酐的交替共聚物	(99)
聚(N-苯基氨基甲酸乙二酯)	(105)
聚(1,3-苯二磺酰己二胺)	(110)
用低温溶液聚合制备交替的聚(反式-2,5-二甲基 哌嗪-4,4'-亚甲基二苯基脲)	(115)
聚(邻苯二甲醛)	(119)
烯胺聚酰胺	(122)
聚-N-(β -丙酰胺基)丙烯酰胺	(126)
苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯交替共聚物	(129)
聚(9-乙烷基腺嘌呤)	(133)
氯乙烯-偏氯乙烯共聚物	(137)
聚(1,2-二甲基-5-乙烷基吡啶盐)	(141)
三氟亚硝基甲烷-四氟乙烯共聚物	(146)
制备立体定向的聚糖, [1 $\rightarrow$ 6]- α -D-吡喃葡聚糖	(150)
由亚甲基双(异硫氰酸-4-苯酯)和 N, N'-二氨基 哌嗪制聚氨基硫脲	(156)
聚(丙烯酸二茂铁甲酯)	(160)
聚原碳酸酯	(166)
具单一重复结构的聚(对苯二甲撑四硫)和有关的 多硫聚合物	(170)
π -(丙烯酸苯甲醇酯)-三羰基铬的聚合	(174)
用阳离子游离基引发剂——六氯锑酸三(对溴苯基) 亚铵盐制聚(N-乙基吡唑)	(182)
索引	(186)

由聚甲醛和聚(己二酸丙二醇酯)

制备氨基甲酸酯镶嵌共聚物

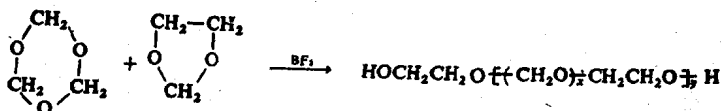


提出者: T. W. Brooks, C. Bledsoe 和 J. Rodriguez^[1]

复核者: G. Statton 和 T. Ryan^[2]

实验步骤

A. 三氧六环和二氧五环的共聚合(注 1)



在一个 1 夸脱*的棕色瓶上装一个两孔橡皮塞,在橡皮塞

* 1 加仑的 1/4, 约合 1.14 升——译者注

上插入两根短玻璃管。一根套上一个橡皮膜，而另一根则与氮气源及减压阀相连，使瓶内的反应物保持在干燥的氮气下。将反应瓶用火烤或用烘箱干燥后，装入 210 毫升无水环己烷(注 2)，51.3 克(0.57 克分子)三氧六环(注 3)和 2.22 克(0.03 克分子)二氧五环(注 4)。然后将瓶子浸入 55°C 的恒温油浴中。用电磁搅拌棒在氮气保护下搅拌反应物。当三氧六环全部溶解后，用一根小的医用注射器通过橡皮膜注入 0.30 克新蒸出的三氟化硼-乙醚复合物。在 55°C 聚合 20 小时，在反应过程中细的白色共聚物将沉淀出来。最后将反应混合物冷至室温，并加入 100 毫升 5% 三乙醇胺的甲醇溶液。过滤收集聚合物，用甲醇洗三次，每次 50 毫升。将聚合物加入到 250 毫升 1% 的三乙醇胺水溶液中搅成淤浆，并将混合物在 100°C 加热 1 小时(注 5)。然后将淤浆过滤并用甲醇彻底冲洗，在 40°C 真空干燥约 8 小时。共聚物产量为 26—32 克(50—60%)，共聚物的对数比浓粘度为 0.3—0.5(60°C，含 2% α -蒎烯的对氯苯酚，共聚物浓度 0.5 克/分升)。

B. 聚(己二酸丙二醇酯)

在一个 500 毫升的三口烧瓶上，装有搅拌器、一根插到反应混合物液面以下的氮气入口管、一个直蒸馏头和冷凝器。在烧瓶内装入 292 克(2.0 克分子)己二酸、159.5 克(2.1 克分子)丙二醇(注 6)和 0.5 克乙酰丙酮锌。在 140°C 油浴上加热搅拌混合物，同时让氮气流缓缓地通过熔融物，直至全部水被蒸出，瓶中物质的酸值达到 1 或更低后，将温度升至 200°C，压力也逐渐减至 1 毫米汞柱左右。由于相互酯化的进行，开始时丙二醇迅速被蒸出，后来就变慢了。相互酯化一直进行到粘稠的浆状聚酯的对数比浓粘度达到 0.13—0.16 (苯中，30°C)为止。这时相应的数均分子量为 3000—3700 (注

7)。产物是一种淡黄色至棕色的浆状物。

C. 聚(甲醛-己二酸丙二醇酯)镶嵌共聚物

下述方法是用来制备约含 30 克分子% 的氧甲撑单元和 65 克分子% 的己二酸丙二醇酯单元的氨基甲酸酯型镶嵌共聚物的。如果要制备具有较高百分数的氧甲撑单元和较低百分数的己二酸丙二醇酯单元的镶嵌共聚物, 只要对预聚物和二异氰酸酯的用量比进行适当的调节, 仍可按本方法进行。

在一个 50 毫升半微量的树脂釜上, 装有搅拌器、冷凝器、氮气入口管和一个橡皮血清瓶塞, 釜中加入 1.5 克聚甲醛(数均分子量, 6000)(注 8)和 9.3 克聚(己二酸丙二醇酯)(数均分子量, 3000)。将釜置于 180°C 的恒温油浴上加热, 熔化了了的预聚物在氮气下搅拌 30 分钟。用干燥的注射器或微量移液管, 将 0.52 克甲苯-2,4-二异氰酸酯一下子加入搅拌着的熔化物中。将粘稠物再搅拌 2—4 小时, 在此过程中粘度显著增加, 以致使反应物沿搅拌器聚集, 这说明反应中发生了链的偶合。这时将反应混合物冷至室温, 用小刀将橡皮状物质从搅拌器上和釜内刮出来。称重以测定反应中失重程度(注 9)。将镶嵌共聚物的粗品切成小块, 用热丙酮在索氏提取器中提取 24 小时。将提取后的剩余物在 60°C 下真空干燥 8—12 小时, 重新称重以确定被提取物质的量。根据反应和提取中失去的重量, 并忽略氨基甲酸酯的单元, 从物料平衡可以计算出镶嵌共聚物的最终近似组成(注 10)。在反应过程中失重一般是全部物料的 2—10%, 而提取失重可在 15—70% 间变化, 这是由于在总物料中预聚物的相对量不同, 也可能是预聚物分子量测定的精确度不同而引起的。

附 注

1. 由于聚甲醛均聚物本身对热的不稳定性,在与二异氰酸酯端键起反应以得到镶嵌共聚物时,必须用较稳定的甲醛-环氧乙烷共聚物。

2. 工业级环己烷,用加氢化钙蒸馏法干燥后即可使用。

3. 商品三氧六环应从二氯甲烷中重结晶两次。

4. 伊斯曼的 1,3-二氧五环,沸点 $74-75^{\circ}\text{C}$,可直接使用。

5. 这步处理是为了消除聚甲醛末端链段,使聚合物主要以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为端基,由这步处理引起的失重约为 5%。

6. U.S.P. 的 1,2-丙二醇,沸点 189°C ,经纯化后才可使用,先和金属钠(1 克/100 毫升)反应,然后在氮气下回流 1 小时,最后在氮气下蒸馏。

7. 因为用通常的端基滴定方法,很难得到确实的聚己二酸丙二醇酯的分子量数据,最好是用工业蒸汽压渗透压计测定分子量。如果没有这种仪器,则这里指出的对数比浓粘度的范围为进行镶嵌共聚合所需的分子量提供了一个近似值。根据经验,这个近似值对于确定进行端键反应所需的相应试剂量已经足够了。

8. 聚甲醛的数均分子量可按经验式 $\eta_{inh}=4.13 \times 10^{-4} \cdot M_w^{0.724}$,由对数比浓粘度计算。计算得到的是重均分子量,因为聚合物分子量具有最大的几率分布,所以将其除以 2 即得数均分子量^[3]。

9. 二异氰酸酯端键反应时的失重是由聚甲醛的分解引起的。失重的情况按所用聚甲醛的量约在 2—10% 间变化。

10. 按照操作中所用的量,根据预聚物重复单元的化学式量,即 $-\text{CH}_2\text{O}-(30)$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$

(186), 来计算所得之镶嵌共聚物中应近似含有聚甲醛 30 克分子%, 聚己二酸丙二醇酯 65 克分子%。

鉴 定

溶解度: 镶嵌共聚物可溶于二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷、甲酸、对氯苯酚和六氟丙酮的倍半水合物。

粘度测定: 以含 2% α -萘烯的对氯苯酚为溶剂, 浓度为 0.5 克/100 毫升溶剂, 在 60°C 测定的镶嵌共聚物对数比浓粘度应为 1.2—1.8。

热性能: 镶嵌共聚物的差热分析在 -29—32°C; 152—159°C 和 177—200°C, 分别表现出吸热效应。这三个温度分别是聚己二酸丙二醇酯的玻璃化温度, 聚甲醛的结晶熔融温度和共聚物的热分解温度。可在聚四氟乙烯片于 170°C 熔压成薄片; 试片亦可在同样温度下, 在具有四氟乙烯膜衬里或用其他脱膜剂的模具中压模而成。

其他制备方法

以甲醛及其环状齐聚物(如三氧六环)的聚合和共聚合为题的专利数量很多。在 Furakawa 和 Saegusa 的专论^[4]中对大量的此方面工作作了评述。Walling, Brown 和 Bartz 首先利用三氟化硼引发三氧六环和烯化氧或环状缩醛, 如二氧五环, 共聚合来制备热稳定的聚甲醛^[5]。这是美国 Gelanese 公司出售的热稳定的商品缩醛树脂 Gelcon 的基础。在实验室里用这个方法制备少量此种共聚物可能是最方便的。前面所介绍的三氧六环和二氧五环共聚合操作基本上是 Inoue 方法^[6]的修改形式。

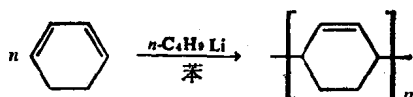
由低分子量的聚甲醛和聚酯, 如聚(己二酸乙二醇酯), 制备氨基甲酸酯弹性体已经有过报道^[7]。含有乙烯基聚合

物^[8-10]、氧化烯聚合物^[8,11,12]、醛聚合物^[8]、烷基异氰酸酯的聚合物^[8]以及聚酰胺^[13]的聚甲醛镶嵌共聚物也都有过报道。

参 考 资 料

- [1] PCR, Inc. [formerly Peninsular Chem Research, Inc. (subsidiary of Calgon Corporation)], Gainesville, Florida 32601.
- [2] ARCO Chemical Company, Glenolden, Pennsylvania 19036.
- [3] H. J. Wagner and K.F. Wissbrun, *Makromol. Chem.*, **81**, 14 (1965).
- [4] J. Furakawa and T. Saegusa, *Polymerization of Aldehydes and Oxides*, Wiley-Interscience, New York, 1963.
- [5] C. T. Walling, F. Brown and K. W. Bartz (Celanese Corporation of America), U. S. Patent 3,027,352 (March 22, 1962) [*C. A.*, **57**, 4887 c(1962)].
- [6] M. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2225 (1964).
- [7] Farben-fabriken Bayer A.-G., Neth. Appl. 6,512,142 (March 18, 1966) [*C. A.*, **65**, 5642 a(1966)].
- [8] E. J. Kirkland and W. J. Roberts (Celanese Corporation of America), Belg. Patent, 636,370(December 16, 1963) [*C. A.*, **63**, 6590 f(1965)].
- [9] K. Noro, H. Kawazura, T. Moriyama and S. Yoshioka, *Makromol. Chem.*, **83**, 35(1965).
- [10] T. J. Dolce, D. F. Stuetz and W. J. Roberts (Celanese Corporation of America), U. S. Patent 3,281,499(October 25, 1966) [*C. A.*, **61**, 7136 c(1964)].
- [11] Farbwerke Hoechst A.-G., Neth. Appl. 6,408,971 (February 9, 1965)[*C. A.*, **63**, 3076 g(1965)].
- [12] E. I. du Pont de Nemours & Company, Brit. Patent 807,589 (January 21, 1959)[*C. A.*, **55**, 2199d(1961)].
- [13] K. D. Kiss (Diamond Alkali Company), U. S. Patent 3,299,005(January 17, 1967)[*C. A.*, **66**, 55966 n(1967)].

聚(1,3-环己二烯)



提出者: P. E. Cassidy^[1] 和 C. S. Marvel^[2]

复核者: H. J. Harwood, E. Thall 和 C. A. Soman^[3]

实验步骤

将 5.0 毫升无水苯(注 2)和 4.4 克 (0.055 克分子)1,3-环己二烯(注 3)注入盖好的、干燥的、经纯氮(注 1)清洗过的 25 毫升注射瓶中。用注射器加入(注 5)1.0 毫升 1.5 M 的正丁基锂溶液(注 4)，断续地用手摇动混合物，17 小时后，反应混合物变成淡黄色的粘稠物。

120 小时之后将黄色粘稠的溶液慢慢地倒入 250 毫升迅速搅拌着的含有微量抗氧剂 N-苯基-2-萘胺的甲醇溶液中。然后在掺合器中用甲醇洗涤所得之白色纤维状聚合物，经真空干燥后得 4.1 克 (93%) 产品，其对数比浓粘度为 0.29 (苯中，30°C)(注 6)。

附 注

1. 纯化装置由菲泽溶液、硫酸和粒状氢氧化钠组成。
2. 苯经加钠蒸馏后，加钠储存。

3. 1,3-环己二烯的制备已经有过介绍^[4]。这里的单体是由 Chemical Samples 公司得到的,纯度 98%。双烯容易发生歧化,与空氧接触形成过氧化物,因此应该在氮气保护下冷藏。

4. 使用商品正丁基锂己烷溶液。

5. 在大量制备时,催化剂一次加入会引起放热反应,使产率降低。

6. 与对数比浓粘度 0.20 相应的分子量约为 17,000。

其他制备方法

1,3-环己二烯聚合物也曾用齐格勒催化剂和阳离子引发剂制备过^[6-8]。其产品经溴化和脱溴化氢可得聚对苯撑^[5-8]。

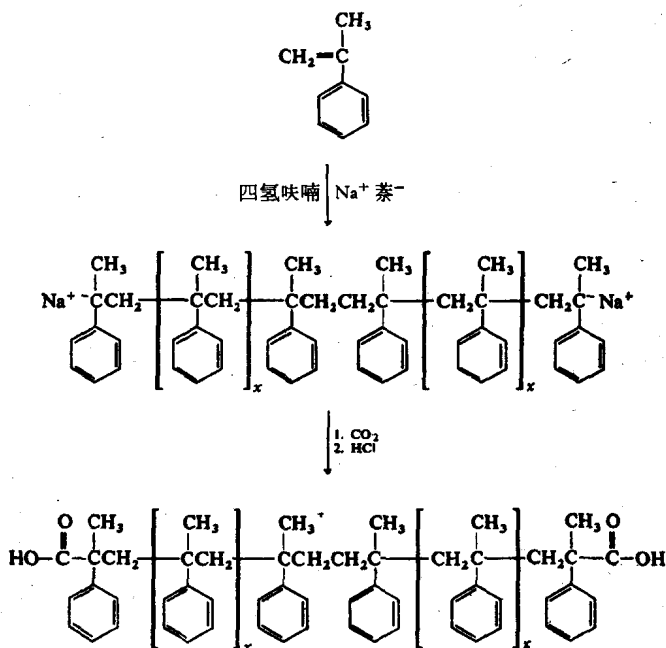
Dawans 和 LeFebvre^[8]曾用核磁共振(N. M.R)和红外光谱分析鉴定了聚 1,3-环己二烯,提出了聚合是由链转移和歧化终止的,因而得到的端基是环己二烯基和苯基。他们也报道了存在 1,2-和 1,4-重复单元的证据。

参 考 资 料

- [1] Department of Chemistry, Southwest Texas State University, San Marcos, Texas 78666.
- [2] Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721.
- [3] Institute of Polymer Science, The University of Akron, Akron, Ohio 44304.
- [4] J.P. Schaefer and L. Endres, *Organic Syntheses*, **47**,31(1967).
- [5] P. E. Cassidy, C. S. Marvel and S. Ray, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1553(1965).
- [6] D. A. Frey, M. Hasegawa and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 2057(1963).
- [7] C. S. Marvel and G. E. Hartzell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**,448 (1959).
- [8] F. Dawans and G. LeFebvre, *J. Polym. Sci.*, **A2**,3277(1964).

α -甲基苯乙烯的阴离子聚合:

α, ω -聚(α -甲基苯乙烯)二羧酸



提出者: L. C. Anand, A. Takahashi 和 N. G. Gaylord^[1]

复核者: J. C. Falk, G. Matula 和 J. E. Burroughs^[2]

实验步骤

在一个 5 升三口烧瓶上,装有机械搅拌器、气体入口管和

出口管及一个血清瓶塞,烧瓶在 120°C 烘箱中干燥后,趁热用纯氩(注1)冲洗。当烧瓶冷至室温后,在氩气氛下将3升纯化了的四氢呋喃(注2)和600毫升 α -甲基苯乙烯(注3)加入其中。当反应混合物冷至 -30 至 -40°C 并停止通氩气后,用医用注射器穿过血清瓶塞注入萘钠的四氢呋喃溶液(注4),直至反应混合物的红色不退。穿过血清瓶塞迅速地再注入170毫升萘钠溶液。缓慢地搅拌混合物,同时通氩气,以防止进入外来的杂质。

在 -30 至 -40°C ,于1小时内,暗红色的液体变粘,并达到平衡转化。这时用医用注射器吸出5毫升反应混合物,用甲醇沉淀,然后干燥,并在 25°C 以甲苯为溶剂测定与 c 对应的 η_{sp}/c 值。与100毫升甲苯中含0.2克聚合物的浓度相对应的值为0.20,相应的粘均分子量为50,000(注5)。

为了使分子量达到70,000—80,000,另取500毫升 α -甲基苯乙烯,用萘钠溶液滴至红色不退,再将其加入反应混合物中。在 -30 至 -40°C 经45分钟后,吸出5毫升样品,在甲苯中于 25°C 测定粘均分子量, $[\eta]$ 为0.275,相应的分子量为72,000(注6和7)。

为了制备以羧基为末端基的聚合物,往烧瓶里通氩气时,取下血清瓶塞,将一个二氧化碳的钢瓶(注8)倒转过来,将阀门插入烧瓶的开口颈内,尽快地将粉末状二氧化碳加入瓶中,直至反应物的红色完全退掉为止。将1升0.2N的盐酸加入混合物中,搅拌30分钟,然后将混合物注入6升甲醇中,过滤收集固体,并用甲醇洗涤几次。将聚合物溶于1500毫升苯中,然后再注入6升甲醇中再沉淀,过滤收集,并在 40°C ,1毫米汞柱压力的真空烘箱中干燥。产量为900克(91%)。

取5克聚合物样品溶于苯,并用氢氧化钾-甲醇溶液滴定。假定聚合物是双官能度的,计算其数均分子量为70,000。