

科學譯叢

——化學：第2種——

高分子化合物
在合成方面的成就

中國科學院出版

1576

科學譯叢

——化學：第2種——

高分子化合物 在合成方面的成就

科爾沙克 作
格理波娃
馬特維娃
陳培德 譯

中國科學院出版

1954年1月

高分子化合物在合成方面的成就

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Коршак, И. А.
Грибова, Н. Г. Матвеева 原著

陳 培 德 翻 譯

中 國 科 學 院 出 版

北 京 新 華 印 刷 廠 印 刷

新 華 書 店 發 行

(譯) 54009

1954年3月第 一 版

(京)0001—4,200

1954年3月第一次印刷

字數·79,000

定價：6,400 元

本書內容提要

本書係總結近四年（1948—1951）內高分子化合物在合成方面的成就。作者主要根據各國高分子化學研究工作者在雜誌上所發表的論文和一些專論，加以整理和扼要說明，書末並附有文獻 811 篇，以供讀者作進一步的探索。

作者把高分子化合物分為兩大類來研討，即聚合作用和多縮合作用。每一大類又分為若干副類。先討論聚合方面的工作，然後多縮合方面的工作。每部分先引論有關過程的理論工作或文獻，然後再討論個別的情況。

閱讀本書以後，可以使我們對高分子化學領域內過去的研究工作內容有一個概括而全面的瞭解，對我們今後的工作也將有所裨益。因此。本書實為高分子化學研究者以及有關這方面的化學工作者的重要參考資料。

（原文發表在“Успехи Химии”21卷11期（1952年11月號），1339—1392頁。）

目 錄

I. 前言	1
II. 聚合作用	4
1. 基式聚合作用	6
基式聚合作的反應機構和動力學	8
激發劑	13
調節劑、活化劑、抑制劑、乳化劑	23
2. 離子聚合作用	27
離子聚合作的反應機構和動力學	27
離子聚合作的接觸劑	32
3. 水解聚合作用	35
水解聚合作的反應機構	35
4. 個別化合物的聚合作用	
乙烯及其同系物的聚合作用	36
丙烯酯類的聚合作用	39
苯乙烯的聚合作用	42
氯乙烯和其它氯代乙烯的聚合作用	46
氟代乙烯的聚合作用	47
醋酸乙烯酯和其它乙烯酯、醚類的聚合作用	49
丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類及其衍生物的聚合作用	51
丁二烯及其同系物和衍生物的聚合作用	53

氧化烯烴類的聚合作用·····	60
其它單體的聚合作用·····	61
III. 多縮合作用·····	66
1. 多縮合作的機構和動力學·····	67
2. 多縮合作的個別情況	
酚類與醛類的多縮合作用·····	71
多元醇類與多元酸類的多縮合作用·····	74
二元胺類與二元酸類的多縮合作用·····	79
脲、三聚氰胺與甲醛的多縮合作用·····	81
二鹵素衍生物與多硫化鈉的多縮合作用·····	82
有機矽化合物的多縮合作用·····	82
其它化合物的多縮合作用·····	84
參考文獻·····	87—118

I. 前 言¹⁾

在有機化學各部門裏，高分子化合物方面顯出其異常迅速的發展。每年帶來許多新的合成方法和無數新東西；因此，雖然本文作者之一前曾在‘高分子化合物的化學’一書⁽¹⁾中已給予這方面概要的簡述並包括了1948年的文獻，顯然是需要補充了。近幾年來，各方面發表了有關聚合物 (Polymers) 合成等問題的論文，爲數甚多；因此發生了對論文有研討的必要性，故而著述本文，並把1949—1951年間的文獻包括在本文中²⁾。

在這期間，出現了許多專論書籍⁽¹⁻⁷⁾，和一些論文⁽⁸⁻¹⁸⁾，完全地或部分地闡述了使單體 (單基物, Monomers) 變爲高分子化合物的聚合方法和多縮合方法 (Polymerization and Polycondensation methods)。

聚合 (作用) (Polymerization) 和共聚合 (作用) (Copolymerization) 過程的發展是研討期間的特性，此等作用導使許多新聚合物和新共聚 (合) 物 (Copolymers) 的出現，並對多

1) ‘前言’二字係譯者所加，又文內一切中、英註釋均係譯者所加，如有出入與原作者無涉，應由譯者負責。

2) В. Е. Коршак 著：‘高分子化合物的化學’於1950年出版，曾榮獲斯大林獎金，總結1949年以前的工作。(翻印本已由國際書店承印中，中譯方面已由中國科學院長春綜合研究所錢保功、高國經等同志譯成中文，將於年內出版。閱讀此書與本書應相互結合，則增益尤多。) 本文總結1948—1951年四年來的工作。

縮合過程的注意力加強，後者由於其製法的萬能性和可能性，藉之可得大量新穎聚合物而成為首要地位。

本文材料大致分作兩部分：先研討聚合作用方面的工作，然後多縮合作用方面。每部分先引論有關過程的理論文獻，然後再討論個別單體的作用或反應。

在研討這些問題之前，應當談一下本文作者之一所建議的高分子化合物的命名法和分類法⁽¹⁻³⁾。命名法基本上是採用‘二價基’的名稱，即代表了聚合物鏈中重覆的‘—’號。例如：聚乙烯——聚-(次甲基)；聚苯乙烯——聚-[苯基(乙烯)]；聚氯乙烯——聚-[氯(代)-(乙烯)]；聚二氯乙烯——聚-[1,1-二氯(乙烯)]；聚氧化乙烯——聚(氧化乙烯)；天然橡膠——聚-(2-甲基丁二烯-1,3)；聚己內鹽胺——聚-(6-氨基己酸內鹽胺)；氯乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物——聚-[氯乙烯-(75)-乙醯氧乙烯-(25)]⁽⁴⁾。

高分子化合物的化學分類，其目的在確定個別化合物與聚合物基之間原始的關係⁽¹⁾；根據分類人們可以推測聚合物鏈的結構。所有聚合物可分為二大類：第一類為‘碳鏈高分子化合物’，第二類為‘雜鏈高分子化合物’⁽¹⁰⁾。碳鏈化合物是由碳原子構成的大分子鏈（例如，聚乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、橡膠、酚甲醛樹脂等等）。雜鏈化合物在鏈中含有各種不同的雜原子（例如，聚氧化乙烯、聚己內鹽胺、纖維素、蛋白質、澱粉、賽可爾（多硫橡膠）、脲甲醛樹脂、矽酮聚合物——silicone polymers、

1) polyene, polystyrene, polyvinylchloride, polyvinylidenechloride, polyethyleneoxide, natural rubber, polycaprolactam (Perlon, Капрол), copolymer of vinylchloride and vinylacetate.

聚烯烴磺類——polyalkylenesulfones 等等)。

由於大分子主鍵的結構和取代基的性質的不同，每一大類，按照有機化學系統分類的一般習慣，又可分為若干副類(subgroups)，即開始為飽和烴類，然後其鹵化衍生物、醇類、醚類、酯類、羧酸類、羧酸之酯類等等，再後為不飽和烴類及其相當的衍生物。

這個分類法，在結構系統上，可以導出無數知名的聚合物，並可預示迄今尚未製得的新高分子化合物和完全新的、尚未知道的物類。

II. 聚合作用

1 高分子有機化學中最重要問題，乃在單體結構及其對聚合能力之間的關係。這個問題曾由科爾沙克 (Коршак)⁽¹⁾ 所研究，由於其結構，特別是由於雙鍵碳原子取代基性質的不同，他作了各種不飽和化合物、環狀化合物、醛類、酮類之聚合能力方面的論文。其次，他⁽²⁰⁾ 又研究了關於取代基的數目及性質對於乙烯取代物聚合能力的影響問題，並指出：在乙烯的碳鍵上引入取代基，將引起‘空間障礙’。因此，乙烯的四取代物和三取代物，除了四氟代乙烯之外，是不能起聚合作用的；因為在這種情況下，被取代基所形成的‘空間障礙’，達到了巨大的數值（屏蔽效應，Screening effect）。

科爾沙克和馬特維葉娃 (Коршак, Матвеева)⁽²¹⁾ 例舉 2,6-二甲基-4-叔丁基苯乙烯 (2,6-dimethyl-4-tert.-butylstyrene) 指出：在乙烯基的鄰位上有二個甲基時，按照（游離）基式機構 (radical mechanism)，使得幾乎完全喪失其聚合的能力，而當這個時候，這樣的（聚合）能力，對離子聚合作用 (ionic polymerization) 是完全有的，此即因為在兩種情況中所作用的自然力的不同。

科爾沙克⁽²²⁾ 研討了關於取代基的極性 (polarity) 對乙烯取

代物的聚合能力的影響問題，並指出：引入極化取代基到乙烯分子中，則增加其對聚合的能力。對環狀化合物也有同樣的結果，可是醛類的極化取代基則相反，對聚合作用有減弱的趨向。

巴格達薩爾楊 (Багдасарьян)⁽²³⁾ 從熱力學和動力學的觀點出發，研討了關於乙烯型化合物 (Vinyl compounds) 結構及其對聚合能力之間的關係問題，並作出結論：可能僅生成這種聚合物，其生成熱不小於 8—10 仟卡/克分子。在沒有共軛鍵時，最簡單的‘鏈之成長’ (growth of chain) 反應，計算其活化能 (energy of activation) 約等於 1.5—4.5 仟卡/克分子。

科爾沙克和馬特維葉娃⁽²¹⁾ 指出：由於原來單體的結構和激發劑¹⁾ 的性能 (natures of initiators) 的不同，聚合過程得按照不同的機構而進行，而激發劑則引起聚合過程的開始。在表中所引舉的例子，即表示了這些關係。

由於（游離）基式聚合，離子聚合和水解聚合作用機構有極大的區別，我們就個別地研討每種聚合形式的反應機構和動力學。按照上面所列舉的機構，由於單體的性質和激發方法的不同，共聚作用同樣地可以進行，故後者將在適當的場合同時加以研討。

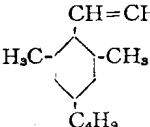
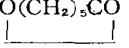
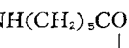
在研討理論工作敘述後，將研討個別單體及其同類物、同系物的聚合工作，以及這些單體和其它單體的共聚作用。

1. 基式聚合作用

基式聚合作用 (Radical Polymerization) 乃是最詳細地被

1) 或譯作引發劑。

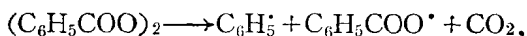
聚合機構與單體結構、激發劑性能的關係

聚合形式	基式聚合作用 (radical polymeri- zation)	離子聚合作用 (ionic polymeri- zation)	水解聚合作用 (hydrolytic po- lymerization)
激發方法	用光、熱、特別是用這些物質來激發：如過氧化物（過氧化二苯甲醯 (benzoyl peroxide) 等等）、過氧化氫化物、偶氮化合物以及其它加熱時能分解為游離基的物質。	藉接觸劑之作用而給出離子，屬於這類的有：酸類、鹼類、鹼金屬、鹼土金屬、三氯化鋁、三氯化硼、其它金屬的鹵化物以及其它類似的能生成離子的物質。	藉水、酸類、鹼類、胺類等以及含有活動氫原子或活動羥基的化合物而引起水解聚合作用。
能按某種機構起聚作用的單體公式和單體名稱	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 氯乙炔 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 二氯乙炔 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 苯乙炔 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 丙炔腈 ¹⁾ (acrylonitrile) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ 甲基丙烯酸甲酯 (methylmethacrylate)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 異丁炔 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_4\text{H}_9$ 乙炔(基)丁醚 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 苯乙炔 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$ α -甲基苯乙炔  2,6-二甲基-4-叔丁基 苯乙炔	$\text{CH}_2=\text{O}$ 甲醛 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  氧化乙炔 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  亞氨基乙炔 (ethylenimine) $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$  ϵ -己內酯 (ϵ -caprolactone) $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$  ϵ -己內酰胺 (ϵ -caprolactam)

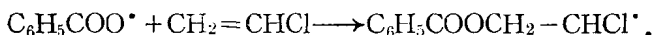
- 1) 'acrylonitrile' 為丙炔腈 (propenenitrile), 可說是丙炔基與腈基合用一 C, 因此不能稱作氰化丙炔, 亦非丙腈 (propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$), 但亦可譯為氰化乙炔 (vinyl cyanide). 同理 '3-butenitrile 或 β -butenenitrile' 譯為 3-丁炔腈 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$), 但亦可譯作氰化丙炔 (allyl cyanide).

研究的聚合過程的形式¹⁾。基式聚合作用的過程是連鎖反應 (chain reaction)，其理論是在謝明諾夫 (Семенов) 的工作基礎上創立的。謝明諾夫的成鏈理論 (chain theory) 的基本條件之一即是：游離基 (free radical) 是鏈的中間活性載體 (intermediate active carrier of chain)⁽²⁾。基式聚合作的連鎖反應全部過程可分為三個階段——鏈之開始²⁾ (The beginning of chains)、鏈之成長 (The propagation of chains) 和鏈之中斷 (The termination of chains)。

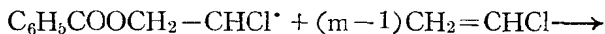
1. 鏈的開始可用輻射能，加熱，或某些激發劑的作用來激發；這些激發劑例如過氧化二苯甲醯、過氧化氫茴香油素 (Cumene hydroperoxide)、異丁酸偶氮二腈 (azodinitrile of isobutyric acid) 以及那些加熱時可以分解為游離基的類似物質；例如：



所得到的游離基與單體相結合，開始了鏈的成長：



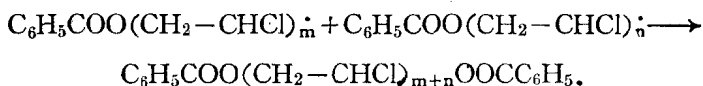
2. 藉生成的活性分子與單體分子相作用，發生鏈的成長：



3. 鏈的中斷係聚合的分子的安定作用，以及主要是由再化合 (Recombination) 而發生的，即二個活化了的分子彼此相互結合：

1) 基式聚合作用亦稱做連鎖聚合作用 (chain polymerization)。

2) 即鏈之激發 (原文為鏈之開始)。



因此，從分子的成長開始到其中斷，我們認為與游離基有關，而主要地分別了這類（基式）聚合與離子聚合、水解聚合的不同，後二者我們認為與離子或安定的分子有關。

基式聚合作用的反應機構和動力學

謝明諾夫⁽²⁴⁾在化學上、在應用上研討了連鎖反應的理論，特別對聚合過程方面加以研討；而馬爾克（Mark）⁽²⁵⁾，毛爾根（Morgan）⁽²⁶⁾和沙洛蒙（Salomon）⁽²⁷⁾則發表了關於聚合機構和理論問題的一般性論文或概論。

尚塔羅維奇和美特維傑夫（Шантарович, Медведев）⁽²⁸⁾研究了醋酸乙烯酯（Vinyl acetate）聚合作用的動力學，並確定了過氧化聚合和光化學聚合速度之間的關係。他們還確定了在文獻上所載指的、在聚合過程中有感應期（induction period）的存在是錯誤的。事實上，在開始階段，或多或少地反應的長期遲慢進展是被各種阻碍的雜質所約制了，當然這些雜質是容易被除去的。其次，他們⁽²⁹⁾研究了氯丙烯（Allylchloride）的光化聚合作用，認為：氯丙烯聚合的速度比醋酸乙烯酯的為小，而對轉化的程度（或聚合程度）無關；此速度與入射光線的強度成比例。

蕭斯塔科夫斯基（Шостаковский）研究了乙烯型化合物在聚合過程時的活化機構，並製得乙烯基乙醚和氯乙烯的共聚物（見⁽²⁾，34頁）。

霍米科夫斯基、扎波洛特斯卡婭和美特維傑夫（Хомиков-

ский, Заболотская, Медведев) (見⁽²⁾, 45 頁) 研究了醋酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯在肥皂溶液和乳濁液中的聚合作用, 並得出結論: 單體分子在水溶液中, 在可溶性過氧化物作用下進行聚合, 所生成的聚合物在其單體中 (如丙烯腈) 並不膨脹; 可是, 繼續聚合為粒狀聚合物時, 其微粒內部擴散了單體, 則此時的聚合物, 在其單體中 (如甲基丙烯酸甲酯) 有膨脹的現象。米爾維爾 (Melville)⁽³⁰⁾ 研討了乳濁聚合的反應機構和所生共聚物的組成。英斯坎爾 (Jenckel) 及其同工作者⁽³¹⁾ 研究了氯乙烯的聚合理論、機構和動力學。彭福特和杜瓦 (Bamford, Dewar)⁽³²⁾ 在進行甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯及苯乙烯的衍生物的聚合作用中, 發表了鏈之激發、鏈之成長、鏈之中斷機構的實驗研究。齊格賴爾 (Ziegler)⁽³³⁾ 討論了丁二烯 (Butadiene) 聚合物生成的機構; 此丁二烯聚合物是在游離基 (激發劑) 的作用之下起聚合作用而製得的。霍金斯 (Harkins)⁽³⁴⁾ 和海爾滋菲爾特 (Herzfeld) 及其同工作者⁽³⁵⁾ 在論文中研討了乳濁聚合的機構。開恩 (Kern)⁽³⁶⁾ 研討了乾性油類的聚合作用。科爾托夫和局斯 (Koltzoff, Jouse)⁽³⁷⁾ 在含有鐵離子及過氧化二苯甲醯的液相乳濁聚合時, 討論了激發反應的作用。沙皮洛 (Chapiro) 及其同工作者⁽³⁸⁾ 為研究游離基生成的機構及激發聚合作用, 利用了核的發射 (nuclear emission)。

魏特莫爾和蓋列希特 (Whitmore, Gerecht)⁽³⁹⁾ 發表意見: 單烯烴類 (monoolefins) 的熱聚合 (thermal polymerization) 機構, 是基於游離丙烯基的生成和反應。卡林和吳福特 (Carlin, Huford)⁽⁴⁰⁾ 在聚甲基丙烯酸甲酯存在時, 研究了對一氯苯乙烯的

聚合機構。羅勃滋 (Roberts)⁽⁴¹⁾ 基於聚合熱量的變化，報告了結構和取代基對於聚合反應的影響。

瓦爾、弗洛林和戴爾別科 (Wall, Florin, Delbeco)⁽⁴²⁾ 研討了在溶液中和在乳濁液中，苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚反應機構。哈立斯和密勒 (Harris, Miller)⁽⁴³⁾ 認為：在高度轉化時，甲基丙烯酸甲酯的聚合速度增加，則促使聚合物多分散度 (degree of polydispersion) 增加。

庫夫興斯基和謝明諾娃 (Кувшинский, Семенова)⁽⁴⁴⁾ 在高壓和超高壓時，探討了研究聚合反應動力學的膨脹測定法 (dilatometric method)。科別柯 (Кобеко)、庫夫興斯基和謝明諾娃⁽⁴⁵⁾ 在壓力 200—6000 公斤/平方厘米，溫度 62°—132° 時，研究了苯乙烯聚合作用的動力學，並認為：聚合速度指數地與壓力俱增。同作者們又研究了在壓力 6000 公斤/平方厘米下製得的苯乙烯，發現其分子量與壓力無關。波略科夫、巴夫盧施娜、科爾尼英柯和沙略 (Поляков, Павлушина, Корниенко, Шаля)⁽⁴⁶⁾ 在不良傳熱條件之下，在各種溫度 (65, 70, 80 和 85°) 時，研究了醋酸乙烯酯聚合作用的動力學，認為接觸劑用量主要影響到感應期，且醋酸乙烯酯的聚合有自動催化甚至爆炸的性質，此即因為成鏈機構蛻化為起爆爆炸熱的緣故。

特卡欽科 (Ткаченко)、霍米科夫斯基和美特維傑夫⁽⁴⁷⁾ 在均態系 (homogeneous system) 中，研究了氯乙烯聚合作用的動力學，並以膨脹測定法在二氯乙烷或苯中，測得聚合作用的速度；認為反應按倍半次進行，而在單體中連鎖傳遞¹⁾ (chain

1) 連鎖傳遞或譯作連鎖遷移、連鎖移動。

transfer) 速度常數比在溶劑中連鎖傳遞速度常數要大十倍。

庫夫與斯基和美列希娜 (Мелехина)⁽⁴⁸⁾ 在聚合的各階段測定了所得聚苯乙烯的分子量，認為有醜存在時，僅在開始階段生成低分子產物。

阿勃金 (Абкин)⁽⁴⁹⁾ 對反應停止速度與成長鏈末端基的性質無關時，研討了共聚作用的動力學和機構，發現基的活動性依下列次序而增加：苯乙烯，丁二烯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸腈，丙烯酸甲酯，醋酸乙烯酯；阿勃金在共聚作用時又研究了單體的動力性能 (Kinetic behaviors)。

烏沙科夫、米清根特列爾和波略茨基娜 (Ушаков, Миценгендлер, Полячкина)⁽⁵⁰⁾ 在液相中有 0.2% 過氧化二苯甲醯存在時，研究了醋酸乙烯酯和縮(水)蘋果酸一甲酯 (monomethyl ester of maleic acid) 的共聚作用，並指出：在這對化合物中，醋酸乙烯酯由於其基的巨大活動性而為主要的組份。在共聚作用時，發生四個鏈之成長的基本反應。同作者們⁽⁵¹⁾ 又研究了轉化程度對醋酸乙烯酯和縮蘋果酸一甲酯共聚物組成的影響，並指出：共聚物的組成決定於原來混合物的組成和轉變的程度。他們⁽⁵²⁾ 又研究了溶劑(甲醇、丙酮、苯)對醋酸乙烯酯和縮蘋果酸一甲酯共聚作用常數的影響，並認為有溶劑存在時，常數不變；因此，由溶劑法所製得聚合物的組成，是和不用溶劑時相同的。

科格爾曼 (Когерман)⁽⁵³⁾ 研究了 2,3-二甲基丁二烯與其貳聚物 (dimer) 和萜 (二烯萜 limonene) 的熱共聚作用。

魯托夫斯基和蘇爾 (Рутковский, Шур)⁽⁵⁴⁾ 研究了甲基丙烯