

9104/28
19055

缩聚与聚加成反应

〔日〕岩倉義男等 著 李福綿 譯

上海科学技术出版社

高分子实验学讲座

第 11 册

縮聚与聚加成反应

〔日〕 岩倉義男等 著
李 福 綿 譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书譯自日文“高分子实验学讲座”第11册“縮聚与聚加成反应”一书。主要介紹按逐步反应合成高分子化合物的实验过程及所需原料,并对分析及精制方法也作了适当介紹。书中除詳細地就聚酰胺、聚酯、醇酸树脂及酚醛树脂等介紹了縮聚方法外,对聚加成反应也分別按离子型反应机理和游离基反应机理作了介紹。

本书可供高分子方面的生产技术人员、研究人員及有关高等院校的师生参考。

高分子实验学講座 11

重 縮 合 と 重 付 加 反 応

岩倉義男 等

共立出版株式会社・1958 年

*

高分子实验学講座——第11册

縮 聚 与 聚 加 成 反 应

李 福 綿 譯

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证出093号

上海市印刷六厂印刷

新华书店上海发行所发行

开本850×1156 1/32 印张12 4/32 排版字数317,000

1965年4月第1版 1965年4月第1次印刷

印数1—4,000

統一书号 13119·632 定价(科六) 1.80 元

譯 序

高分子化合物的合成大致可分按鏈鎖反應和按逐步反應進行的兩類反應。前冊“聚合與解聚合反應”一書主要介紹了按鏈鎖反應合成高分子化合物的實驗方法，以及有關輔助劑及解聚合的實驗方法。本書主要介紹按逐步反應合成高分子化合物的實驗方法及所需的組分原料，對於縮聚及聚加成所用的某一種原料都分別由專人作介紹，這部分內容是和第9冊“單體合成法”相當，不僅介紹了重要原料的實驗室合成方法，並對分析和精制方法也作了適當介紹。書中除詳細地就聚酰胺、聚酯、不飽和聚酯、醇酸樹脂、酚醛樹脂、氨基樹脂、合成多肽等介紹了縮聚反應的實驗方法及注意事項外，對於以逐步反應進行的另一種反應即聚加成反應，也分別按離子型反應機理、游離基型反應機理作了介紹。本書對於通過縮聚反應及聚加成反應合成的主要品種的實驗室合成方法都有敘述，但因原書出版較早，故對於近年來獲得發展的聚碳酸酯及界面縮聚等未有述及。本書作為實驗室所用參考書看來，基本而主要的方法均有介紹，讀者如感不足，可進一步參看適當的書籍和文獻資料。

由於譯者的水平有限，不妥和錯誤之處在所難免，尚請讀者不吝指正。

譯 者 1965年1月

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结合,对国民经济起着很大的影响。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。这些都是可喜的现象。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。

本讲座不仅可指导当前参加高分子理论、实验技术及研究工作者,也为将来在高分子理论及技术开辟新领域的人有所适用,因此,动员了各方面的权威,就其亲身体验汇集成书。当然,要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及时编入,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。读者认为本书有不妥之处尚请指正,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。

高分子实验学讲座 神原 周
编辑主任委员

1957年9月9日

第 11 册 序

自从在分子学会的会志“分子”上开辟实验讲座栏以来，在很长的一段时期内，很多人，特别是从事分子物性的研究者提出，希望能够组织有关分子合成方面的实验讲座。一般从事于合成工作的也提出，要求通过讲座的指导，能对所需分子中间体或单体进行合成和精制。分子合成所包括的范围相当广泛，为满足这些要求，对于怎样选择材料，如何讲述，都感到很为难，所以一直是知其需要而犹豫未动。本人开始就参与分子实验学讲座的工作。在讲座中除充分满足上述要求外，又组织了供专门或将专门从事分子合成的研究者参考的内容，经编辑干事会的充分酝酿和讨论后，将有关合成方面的庞大内容分编为“单体合成法”、“聚合与解聚合反应”、“缩聚与聚加成反应”三册。

本讲座所包括的内容大部分是按编辑的意见予以取舍、选择而组织，虽不能说是非常完善，但也较为全面。由于编辑的能力及努力不够，本书只是将作者的原稿进行罗列而已。

本书的原稿都是由该方面的专家就其参与的合成实验所写成，内容丰富而有特点，并且还未见有合适的同类实验书出版。本书如能为研究者用于实验室工作的参考，是所欣慰。

目 录

譯序

原序

第 11 册序

总 論1

第一章 成分5

1.1 二元酸,二元胺,内酰胺.....5

1.1.1 二元酸5

1.1.2 二元胺15

1.1.3 内酰胺23

1.2 对苯二甲酸二甲酯31

1.2.1 对苯二甲酸31

1.2.2 对苯二甲酸二甲酯41

1.3 N-羧氨基酸酐41

1.3.1 概論41

1.3.2 N-羧氨基酸酐的一般合成法42

1.3.3 在侧链上具有化学活性基团的 N-羧氨基酸酐的合成法45

1.3.4 N-羧氨基酸酐的合成实验方法50

1.4 异辛可部酸52

1.4.1 2-甲基-5-乙基吡啉的合成法52

1.4.2 2-甲基-5-乙基吡啉的物理性质53

1.4.3 异辛可部酸的合成法54

1.4.4 异辛可部酸的物理性质57

1.5 ω -氨基酸57

1.5.1 7-氨基庚酸58

1.5.2 8-氨基辛酸60

1.5.3 9-氨基壬酸61

1.5.4	10-氨基癸酸	67
1.5.5	11-氨基十一烷酸	70
1.6	乙二醇,乙醇胺	72
1.6.1	乙二醇	72
1.6.2	乙醇胺	74
1.7	邻苯二甲酸酐,顺丁烯二酸酐	75
1.7.1	邻苯二甲酸酐	75
1.7.2	顺丁烯二酸酐	84
1.8	尿素,福尔马林	89
1.8.1	尿素的分析方法	89
1.8.2	尿素的精制方法	92
1.8.3	福尔马林的成分	92
1.8.4	福尔马林的分析方法	93
1.8.5	福尔马林的精制方法	98
1.8.6	关于福尔马林的 pH 值	99
1.9	苯酚	101
1.9.1	分析	101
1.9.2	杂质及精制方法	104
1.9.3	处置时的注意事项	105
1.10	间苯二酚	105
1.10.1	物理性质	106
1.10.2	制备方法	107
1.10.3	试验方法	108
1.10.4	精制方法	110
1.10.5	间苯二酚的毒性	111
1.10.6	间苯二酚的化学反应	111
1.10.7	由间苯二酚所得的离子交换树脂	114
1.11	间甲酚	117
1.11.1	甲酚类的一般性质	117
1.11.2	间甲酚的性质	117
1.11.3	分离方法	118
1.11.4	合成方法	119

1.11.5	处置时的注意事項	120
1.11.6	分析方法	120
1.12	双氰胺,三聚氰胺	120
1.12.1	双氰胺	120
1.12.2	三聚氰胺	125
1.13	氮丙环	129
1.13.1	概論	129
1.13.2	合成方法	131
1.13.3	双氮丙环衍生物	133
1.13.4	合成实验例	135
1.14	异氰酸酯	138
1.14.1	概論	138
1.14.2	二异氰酸酯的合成方法	139
1.14.3	合成实验例	144
1.14.4	二硫异氰酸酯的合成方法	150
1.14.5	二硫异氰酸酯表	154
1.14.6	二硫异氰酸酯的合成实验例	156
1.15	双酚,环氧化合物	158
1.15.1	双酚	158
1.15.2	环氧化合物	163
1.16	丁二醇,己二醇	178
1.16.1	丁二醇	179
1.16.2	己二醇	185
1.16.3	其他二元醇	191
1.17	三聚氰酰氯	192
1.17.1	概論	192
1.17.2	性质	194
1.17.3	合成方法	197
1.17.4	精制方法	199
1.17.5	分析方法	200
1.17.6	稳定性	202
1.17.7	毒性	203

1.18. 呋喃甲醇	203
1.18.1 合成方法	203
1.18.2 銅銻催化剂的制法	204
1.18.3 呋喃甲醇的性质	205
1.18.4 呋喃甲醇的精制	206
1.18.5 呋喃甲醇的定量	207
1.18.6 处置时的注意事項	207
1.18.7 呋喃甲醇初期縮合物的實驗室制备方法	208
1.19 有机硅化合物	208
1.19.1 单体	209
1.19.2 硅—氯甲烷反应生成物	215
1.19.3 烷氧基硅烷类	222
1.19.4 用直接合成法以外的硅—碳键制备方法	226
1.19.5 硅烷醇及硅烷醇化物	228
1.19.6 低聚体	230
1.19.7 高聚体	239
第二章 縮聚反应	245
2.1 聚酰胺	245
2.1.1 概論	245
2.1.2 ϵ -己内酰胺的聚合	247
2.1.3 己二胺和己二酸的縮聚	256
2.1.4 ω -氨基十一烷酸的縮聚	257
2.1.5 共縮聚酰胺	258
2.2 聚酯	259
2.2.1 实验的注意事項	259
2.2.2 芳香族体系飽和聚酯	265
2.2.3 脂肪族体系飽和聚酯	273
2.2.4 多功能性聚酯	275
2.2.5 不飽和聚酯	276
2.3 不飽和聚酯树脂	277
2.3.1 原料	278
2.3.2 合成裝置	282

2.3.3 合成方法	284
2.3.4 生成物	286
2.4 甘油-邻苯二甲酸树脂和苯酚-甲醛树脂	289
2.4.1 甘油-邻苯二甲酸树脂	290
2.4.2 苯酚-甲醛树脂	297
2.5 氨基体系树脂	302
2.5.1 基本单体的合成	303
2.5.2 变性化合物的合成	307
2.5.3 分析方法	309
2.5.4 反应速度的测定	315
2.6 合成多肽	316
2.6.1 N-羧氨基酸酐的缩聚方法	317
2.6.2 N-苯硫羰基氨基酸的缩聚方法	330
第三章 聚加成反应	342
3.1 概論	342
3.2 按离子反应机理进行的聚加成反应	343
3.2.1 异氰酸酯的聚加成反应	343
3.2.2 二硫异氰酸酯的聚加成反应	357
3.2.3 二烯酮的聚加成反应	358
3.2.4 双氮丙环化合物的聚加成反应	360
3.2.5 双环氧化合物的聚加成反应	362
3.2.6 双烯醇内酯, 双内酯及双内酰胺化合物的聚加成反应	366
3.2.7 丙烯酰胺的聚加成反应	368
3.3 按游离基反应机理进行的聚加成反应	369
3.3.1 二烯烴和二硫醇的聚加成反应	369
3.3.2 二乙烯基酯和二硫醇的聚加成反应	372

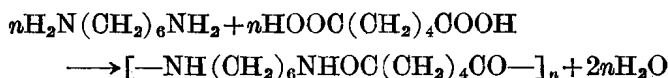
总 論

高分子合成反应如以低分子有机化学的基本反应为基础則可
广义地分类如下:

- (1) 縮聚反应(Polycondensation Reaction)
- (2) 聚加成反应(Polyaddition Reaction)
- (3) 聚合反应(High polymerization Reaction)

本讲座采用这种分类法,并按此分类法使用化学术语,因此先
就縮聚反应和聚加成反应进行解说。

縮聚反应为反复进行縮合反应而生成高分子的反应,是和
Carothers 所謂的縮聚 (Condensation polymerization) 的内容相
同。例如耐綸-66 就是己二胺和己二酸起反复脫水縮合反应即經
縮聚反应而合成的聚酰胺(縮聚物)。



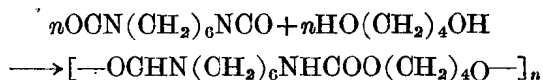
因此在双功能团化合物(原料)間反复进行縮合反应所生成的
高分子是綫型高分子(热塑性),三功能团以上的化合物的縮聚反
应能使反应进行到三向并形成网状的不溶不熔高分子。

如聚酰胺、聚酯、聚氨基甲酸酯(或称聚氨酯)、聚脲等例,其結
构单位中所存在的酰胺基、酯基、氨基甲酸酯基、脲素基等結合基
都是功能团間的縮合反应所产生。因此,由不同种类功能团的組
合可合成出为数甚多的高分子。事实上由縮聚反应所合成出的高
分子,数目也是非常多的。

本书述及的苯酚-甲醛、尿-甲醛、三聚氰胺-甲醛的高分子生
成反应,严格地讲虽然不是縮聚反应而是加成反应和縮合反应反
复进行的树脂化反应,但还是着重于反复进行的縮合反应而按縮
聚反应来处理。

聚加成反应就是反复进行加成反应以合成高分子的反应，是 Carothers 生前所没有发现的，这和 Carothers 所谓的加成聚合反应 (Addition polymerization) 是本质上不同的高分子合成反应。而 Carothers 所谓的加成聚合和前面分类中的聚合反应内容相同。

聚加成反应的代表例为二异氰酸己二酯和丁二醇间的反复加成反应而形成聚氨基甲酸酯的生成反应。这时，由异氰酸酯基和羟基间的加成反应形成氨基甲酸酯结构，和缩合反应有明确的区别。



近来聚加成反应在聚氨基甲酸酯纤维 (Perlon U)、聚氨基甲酸酯树脂 (Igamid U)、聚氨基甲酸酯薄膜 (Moltoprene)、聚氨基甲酸酯橡胶 (Vulcollane)、聚氨基甲酸酯涂料、环氧树脂 (Araldite, Epon) 等方面广被利用，其重要性也在增加。另一方面，还可将二异氰酸酯、二环氧化物、双乙撑脲等的聚加成反应性灵活应用于交联剂，或嵌段聚合用的成分上，从而在学术上开辟了有意义的研究范畴。

本书拟先就缩合及缩加聚反应所用各成分详细记述它们的合成法、分析法或精制法的实验方法，并将使用这些成分的缩聚反应和聚加成反应从高分子合成实验方法的立场详细地加以叙述。

第一章先叙述各种成分的合成、分析、精制的实验方法。以己二酸、壬二酸、癸二酸等脂肪族二元酸及对苯二甲酸 (二甲酯) 作为聚酰胺、聚酯的代表成分进行说明，同时也将聚酰胺的另一成分二元胺，就丁二胺、己二胺、辛二胺等加以叙述。就耐纶-6 的重要原料 ϵ -己内酰胺及其他内酰胺，以及与此关系密切的 ω -氨基酸也予详细叙述。此外，也将述及受注意的异辛可部酸 (2, 5-吡啶二羧酸) 的合成方法。

又叙述了近来用于通过 α -氨基酸的聚酰胺化合成多肽 (蛋白质类似物) 的原料 N-羧基- α -氨基酸酐，并讨论了其合成方法。

对于合成聚酯的原料，除对苯二甲酸外，还叙述了顺丁烯二酸

酐、邻苯二甲酸酐以及乙二醇、丁二醇、己二醇等二元醇的制备和精制方法。对于合成三聚氰酸三烯丙基酯的原料三聚氰酰氯，合成聚酯酰胺的乙醇胺等也作了介绍。

对于合成苯酚-甲醛树脂等热固性树脂的重要原料尿素、甲醛、苯酚、间甲酚、三聚氰胺及双氰胺等主要叙述其纯度测定法、精制方法，也介绍一些合成方法。

此外介绍了制备呋喃树脂原料呋喃甲醇的合成实验方法，对于耐热性高分子材料硅树脂的原料，各种有机硅化合物也作了很多介绍，包括原料的合成方法及其缩聚反应（此部分写在本书“成分”一章的后面）。

然后详细地叙述了聚加成反应的原料，二异氰酸酯、二硫异氰酸酯、双环氧化合物、双乙撑脲、双乙撑硫脲、双乙撑氨基甲酸酯等，并附带地叙述氮丙环、双酚、二酰肼等的合成方法。最近双酚被作为合成聚碳酸酯（Lexan）的原料而受注意，二酰肼被用为聚氨基三氮唑的原料。

第二章是缩聚反应。对于聚酰胺，先围绕耐纶-6 述及其实验方法，对于耐纶-66、 ω -氨基酸的缩聚反应及共缩聚酰胺也作了介绍。对于聚酯，在一般论述以后，主要就缩聚对苯二甲酸乙二酯进行了介绍。对于饱和聚酯、不饱和聚酯也叙述了详细的实验方法，特别就顺丁烯二酸酐体系聚酯和苯乙烯的共聚合树脂作了能实施的介绍。

对于甘油-邻苯二甲酸树脂（醇酸树脂）、苯酚-甲醛树脂、氨基体系树脂等热固性树脂，就作者的研究方法作了详细论述。

合成多肽是由 Woodward 改进 N-羧基氨基酸酐的应用而得到飞速发展的缩聚物。这方面的研究很多，除前述方法外，还有 N-苯硫羰基氨基酸、N-苯氧羰基氨基酸、N-二苯基氨基甲酰氨基酸法的研究，这里只拟详细论述这些方法中的 N-苯硫羰基氨基酸法。

第三章为聚加成反应。聚加成反应的应用最近得到了很大的发展，但是关于基础实验的资料非常贫乏，因此就岩仓研究室的实

驗結果为基础，对于利用二异氰酸酯的聚加成反应(聚氨基甲酸酯、聚脲)，二硫异氰酸酯的聚加成反应(聚硫脲)，二烯酮的聚加成反应(聚酰胺)，双氮丙环化合物的聚加成反应，双环氧化合物的聚加成反应，双烯醇内酯、双内酯、双内酰胺化合物等的聚加成反应作詳細介紹后，对于按游离基机理进行的聚加成反应(聚硫醚的合成)也作了詳細論述。

(岩倉義男)

第一章 成 分

1.1 二元酸,二元胺,内酰胺

1.1.1 二 元 酸

二元酸的合成通常用下述三种方法:

(1) 将双功能团化合物的各功能团(同种或异种)变化成羧基的方法。

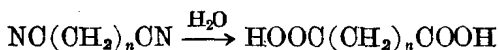
(2) 将取代一元酸的取代基变化成第二个羧基的方法。

(3) 象开环那样只在特殊情况下使用的方法。

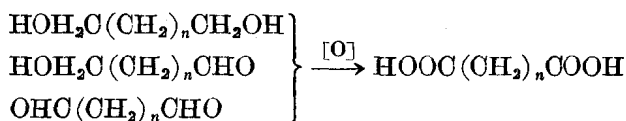
合成所要的二元酸应使用何种方法,这需考虑原料的来源、操作及生成物精制的难易等而决定。此处的二元酸限定为 ω, ω' -脂肪族二元酸时, 实验室可利用的反应有下面所列举的各种合成反应, 各个反应的说明省略不述, 只就有代表性的二元酸的具体合成例加以详述。

(1) 能利用的合成反应

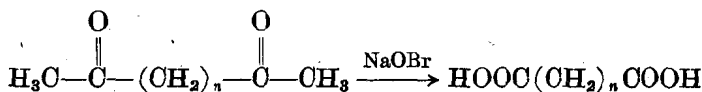
1) 二腈的水解:



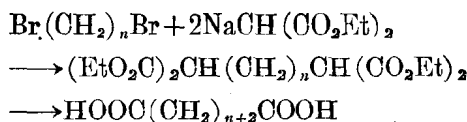
2) 二元醇或醛的氧化:



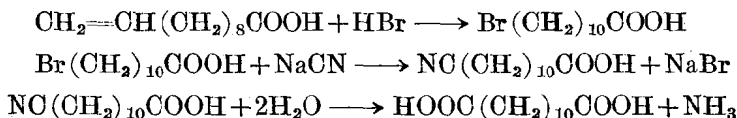
3) 二酮的氧化:



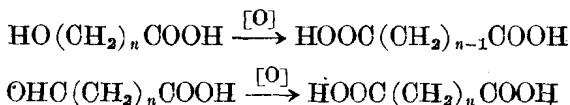
4) 丙二酸酯合成:



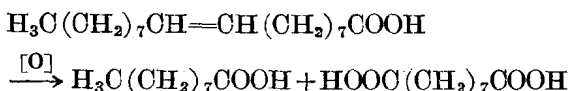
5) 氨基酸的水解(十二碳二酸的合成^[1]):



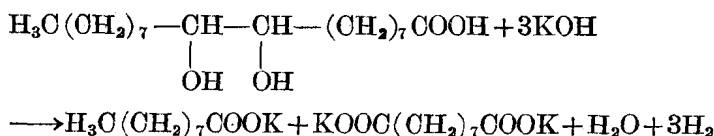
6) 羧基酸的氧化, 醛酸的氧化:



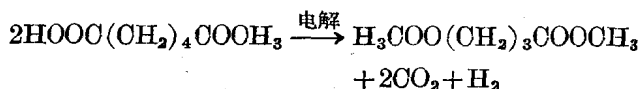
7) 不饱和脂肪酸的氧化(油酸的氧化^[2]):



8) 连-二羟基脂肪酸的氧化(9, 10-二羟基代硬脂酸的碱熔融^[3]):



9) 两个饱和脂肪酸分子的偶合(Kolbe 法癸二酸的合成^[4]):



10) 环状酮或醇的氧化:

[1] M. Genas, Fr. 958, 178 (1950)

[2] F. G. Edmed, Chem. Soc., 73, 627 (1898)

[3] R. L. Logan, U. S., 2,625,558

[4] B. C. L. Weedon, Quart. Rev. Chem. Soc., 6, 380 (1952)