

# 高 分 子 合 成

## 第 二 卷

〔美〕J. R. 埃利奥特 编

科学出版社

063  
2/33

# 高 分 子 合 成

## 第 二 卷

[美]J. R. 埃利奥特 编

洪啸吟 冯汉保译

科 学 出 版 社

1 9 7 5

## 内 容 简 介

《高分子合成》是一套连续出版的实验工具书。本卷收集了三十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工具书，也可作为大专院校师生进行高分子实验的参考书。

J. R. ELLIOTT, Editor

MACROMOLECULAR SYNTHESSES Vol. 2

John Wiley, 1966

## 高 分 子 合 成 第 二 卷

[美] J. R. 埃利奥特 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

\*

1975 年 11 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1975 年 11 月 第一次印刷 印张: 4 3/16

印数: 0001—8,190 字数: 91,000

统一书号: 13031·328

本社书号: 499·13-4

定 价: 0.45 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的指导,并予以校阅和审查,特此表示衷心感谢。

## 原 序

编辑《高分子合成》的目的是为读者提供日益增加的各种聚合物的详细合成方法。为了使这些方法具有重复性，它们都经其他研究工作者复核过。复核合成方法的经验使我们深刻地感到，使用纯试剂和严格遵守操作规程的重要性。很多聚合物的合成受普通试剂中微量杂质的影响之大，常常使人感到意外。但是，有时微量杂质也能起好的作用，如果发现这种情况，我们就设法分离出这种杂质，并且把它们列为制备方法中的一项内容。这些问题常常要求提出者和复核者将制备方法不断完善，直至所述的方法清楚而且具有重复性。制备高聚物要求比制备绝大多数低分子有机物更加细心才能取得成功，后者和高聚物不同，杂质和操作条件的细微变化很少能对实验的成败起决定性作用。

和第一卷一样，我们既希望提供一些新聚合物的合成方法，也希望提供一些老产品的合成方法，因此第二卷也同时包括这两项内容。

现在，从分子的角度鉴定聚合物的方法不断得到改善。为了使《高分子合成》对研究、教学和其他方面更有帮助，我们打算更重视高分子合成中的鉴定部份。例如，我们在本卷的某些聚合物中就介绍了立体定向度的鉴定方法。为此，我们希望今后为本刊物供稿者也予以注意。

J. R. 埃利奥特

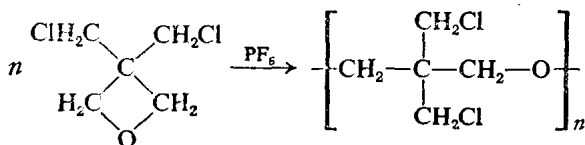
1966年3月

## 目 录

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| 聚 3,3-二 (氯甲基) 氧杂环丁烷 .....    | ( 1 )  |
| 羧甲基纤维素钠盐 (CMC) .....         | ( 3 )  |
| 聚 $\epsilon$ -己内酰胺 .....     | ( 7 )  |
| 丙烯酰胺聚合制聚 $\beta$ -丙氨酸 .....  | ( 12 ) |
| 由聚(碳酸乙烯撑酯)制备聚羟基次甲基薄膜 .....   | ( 15 ) |
| 丙烯-二氧化硫的共聚物 .....            | ( 21 ) |
| 聚对苯(撑) .....                 | ( 24 ) |
| 晶态丙烯酰胺的聚合 .....              | ( 26 ) |
| 异丁基乙烯基醚的定向聚合 .....           | ( 28 ) |
| 高密度聚乙烯 .....                 | ( 35 ) |
| 用铈盐催化乳液聚合制反 1,4-聚丁二烯 .....   | ( 41 ) |
| 用钴-铝-水催化体系制顺 1,4-聚丁二烯 .....  | ( 44 ) |
| 用铝-钛螯合催化剂制顺 1,4-聚异戊二烯 .....  | ( 51 ) |
| 用铝-钛-钒催化体系制反 1,4-聚异戊二烯 ..... | ( 54 ) |
| 丁二烯和苯乙烯的乳液共聚合 .....          | ( 58 ) |
| 丁二烯和丙烯腈的乳液共聚合 .....          | ( 64 ) |
| 丁基橡胶 .....                   | ( 68 ) |
| 氯化丁基橡胶 .....                 | ( 72 ) |
| 阳离子催化的溶液聚合制聚环戊二烯 .....       | ( 76 ) |
| 淤浆聚合制聚丙烯腈 .....              | ( 80 ) |
| 以氧化钙为引发剂的丙烯腈聚合 .....         | ( 83 ) |
| 丙烯酰胺在聚乙烯醇上的接枝共聚物 .....       | ( 86 ) |
| 游离基引发制胺基端基的遥爪聚苯乙烯 .....      | ( 89 ) |

|                                                                                 |        |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 聚氯化磷腈·····                                                                      | ( 93 ) |
| 聚[1,3-双(对羧基苯氧基)丙烷酐]·····                                                        | ( 97 ) |
| 聚降冰片烯·····                                                                      | (101)  |
| 氯乙烯的悬浮聚合·····                                                                   | (104)  |
| 热固性丙烯酸类聚合物·····                                                                 | (107)  |
| 2,5-二甲基-3,4-二苯基环戊二烯酮的二聚体和<br>N, N'-4,4'-(3,3'-二甲基联苯基)双马来酰亚<br>胺的狄耳斯-阿德尔聚合物····· | (111)  |
| 聚对苯二甲酸·····                                                                     | (115)  |
| 索引·····                                                                         | (120)  |

## 聚 3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷



提出者: T. W. Campbell<sup>[1]</sup>

复核者: K. D. Kopple 和 J. R. Ladd<sup>[2]</sup>

### 实 验 步 骤

在一个 500 毫升的三口烧瓶上装有搅拌器、干冰冷凝器和一根入气管,将无水氯甲烷(100 毫升)(注 1)冷凝到该三口烧瓶里。立刻倒入 25 克纯的 3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷(注 2)。去掉干冰浴,让反应物在  $-25^\circ\text{C}$  回流。将微量的五氟化磷气体通入回流着的混合物中(注 3),经过很短的诱导期之后,聚合反应就开始了。一般情况下聚合反应是平稳的,在 15—30 分钟内固体聚合物就沉淀下来。但是,有时聚合反应也会非常激烈,以致使烧瓶里的反应物从冷凝器的顶端喷出。

让氯甲烷挥发掉,分离出固体聚合物,并用甲醇洗几次。得到的聚 3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷是海绵状的白色固体,对数比浓粘度  $\eta_{\text{inh}}$ (注 4)在 0.7—1.0 之间。产率为 87—95%。用一般的熔融工艺在  $175$ — $200^\circ\text{C}$  可将它加工成薄膜和纤维。聚合物的 PMT<sup>[3]</sup> 是  $165^\circ\text{C}$ ,结晶熔点是  $177^\circ\text{C}$ 。

## 附 注

1. 氯甲烷以气体形式通过一根装有硅胶的玻璃管即可纯化。由于有吸收热,硅胶会变得温热。

2. 3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷是由氢氧化钾的甲醇溶液和三氯代季戊四醇反应制备的<sup>[4]</sup>。它是一个稳定的化合物。如果与空气和水气隔绝,聚合级的氧杂环丁烷可在室温或室温以下保存相当长的时间。

3. 硼氟酸重氮盐热分解即可得到五氟化磷气体。也可购买钢瓶五氟化磷。其他路易氏酸,如三氟化硼也可使用;但用五氟化磷更好,因聚合速度更快。

4. 此聚合物溶于热环己酮,热 DMF 和类似的溶剂。但最好的溶剂是六甲基磷酰胺,其溶液浓度可达 20% 左右,聚合物对数比浓粘度都是在此溶剂中测定的,浓度为 0.5%<sup>[3]</sup>。

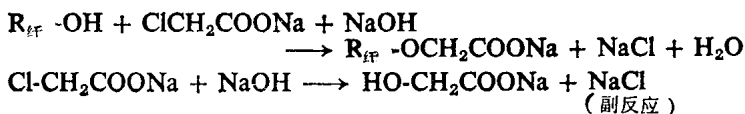
## 本制备方法的优点

其他一些氧杂环烷烃也可用类似的方法聚合<sup>[4,5]</sup>。

## 参 考 资 料

- [1] Benger Research Laboratory, Textile Fibers Department, E. I du Pont de Nemours & Co., Inc., Waynesboro, Virginia.
- [2] Research Laboratory, General Electric Company, Schenectady, New York.
- [3] W. R. Sorenson and T. W. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Interscience Division, John Wiley and Sons, New York, 1961; See chapter 2.
- [4] T. W. Campbell, *J. Org. Chem.*, **22**, 1029 (1957).
- [5] T. W. Campbell, *J. Org. Chem.*, **26**, 4654 (1961).

## 羧甲基纤维素钠盐(CMC)(注1)



提出者: E. D. Klug<sup>[1]</sup>

复核者: A. B. Savage<sup>[2]</sup>

### 实验步骤<sup>[3]</sup>

在 1500 毫升的玻璃树脂釜(注 2)上装有一个带细密磨口轴和轴承的桨式玻璃搅拌器、温度计和回流冷凝管,在釜内盛 50 克(0.3 克分子)化学纤维[撕碎、切碎或磨碎的棉线纤维或纸浆]和 1 升叔丁醇组成的淤浆,搅拌此淤浆并调节搅拌的速度,使所有的纤维都在运动但没有固体溅出液面(注 3)。用 30 分钟的时间把 208 克(1.55 克分子)30% 的氢氧化钠水溶液加到搅拌着的冷至 20—22°C 的淤浆里。再继续搅拌淤浆 30 分钟后,加入 73 克(0.77 克分子)一氯代醋酸(注 4)。将搅拌着的淤浆在水浴上加热至 55°C,并在该温度下保持 5 小时。在此期间需要不时地减慢搅拌速度。

反应完了,将附着在液面以上器壁上的固体全部弃去。然后抽吸过滤以分离反应液,过滤时要用一个橡皮盖以防止吸收水气。再用 80% 的甲醇将滤饼做成淤浆,并用醋酸调节 pH 至 7.0(注 5)。用 80% 的甲醇将产物浸洗 5 次,每次一升,半小时;再用无水甲醇浸洗两次,每次一升,半小时;然后在 70°C 减压干燥。纯化后产物的取代度(D.S.)为 0.88

(注 6)。产物的水溶液基本上没有不溶性的纤维素。

产物的取代度(D. S.)随着—氯代醋酸与纤维素比例的变化而改变,NaOH 和—氯代醋酸的克分子比要略高于 2.0。体系内的水量应使 NaOH 的浓度达到 20—30%。反复地使纯化的样品羧甲基化可以得到取代度大于 1.2 的 GMG。

产物的粘度是用 Brookfield 粘度计在 25°C 的水溶液中测定的<sup>[4]</sup>。产物粘度的大小依赖于初始纤维素的分子量,纤维素的分子量是用纤维素的粘度来表示的(注 7)。用粘度很高的棉线纤维(浓度为 2.5 时,2000 秒),而且在反应过程中严格地排除氧气,就可以得到 1% 的水溶液之粘度为 2000 厘泊或更高的 GMG,由粘度为 35 秒的纸浆制备的 GMG,其 2% 溶液的粘度为 500—1000 厘泊。由粉末状的纸浆(Brown 公司供给,牌号 Solka-Floc BW-40)制备的 GMG,其 2% 溶液的粘度约为 100 厘泊。在纤维素的碱化阶段,加入过氧化氢和一定量的锰和钴可得到低粘度的 GMG<sup>[5]</sup>。

## 附 注

1. 羧甲基纤维素的钠盐常常被称为羧甲基纤维素或 GMG。严格地讲,羧甲基纤维素是一种不溶于水的游离酸。它是一种工业价值不大的物质。

2. 树脂釜由 Ace Glass 公司或 Labglass 公司供给。也可使用一个带半月型搅拌器的三口烧瓶。

3. 将搅拌桨紧靠反应器的底部,再适当地调节搅拌速度,一般就可得到满意的搅拌效果。

4. —氯代醋酸是试剂级的,纯度为 98% 或更高,没有校正杂质质量。

5. 中性 GMG 的 pH 约为 8.25<sup>[6]</sup>。用酚酞指示的中性是恰当的。如果干燥时 pH 低于 7,产物在水中的溶解度就会

降低，也可用  $HCl$  或  $HNO_3$  来中和碱性。

6. 取代度就是每一个脱水葡萄糖的单元里被羧甲基化了的羟基的平均数目。通过滴定一个已知重量的纯羧甲基纤维素的游离酸的样品可确定取代度。用硝酸酸化的 80% 的甲醇来洗涤 CMG 样品即可制得游离酸<sup>[4,7]</sup>。也可使用一些其他的方法来测定 D.S.<sup>[4]</sup>。

7. 纤维素的分子量可用其氢氧化铜铵溶液或铜乙二胺溶液的粘度来表示<sup>[8-10]</sup>。

### 其他制备方法

经典的方法包括用一个特殊的装置，如有  $\Sigma$  叶片(最好是齿形叶)的混合器<sup>[11]</sup>。通常不加惰性有机溶剂。如果产物是水溶性的，可能得到一个面团状的产物，用甲醇沉淀法可以将它转变成颗粒状。

### 本制备方法的优点

与经典的方法比较，这里介绍的实验步骤有如下优点：所需的仪器在大多数化学实验室里都容易配置；由于避免了沉淀这一步，所以操作比较简单。

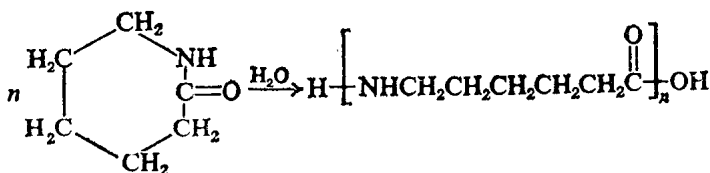
### 参 考 资 料

- [1] Hercules Research Center, Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware.
- [2] The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.
- [3] E. D. Klug and J. S. Tinsley (Hercules Powder Company), U. S. Pat. 2,517,577 (Aug. 8, 1950).
- [4] Tentative Methods for Testing Carboxymethylcellulose D 1439-61 T. *ASTM Std.*, 1961, Pt. 8.
- [5] E. D. Klug and H. M. Spurlin (Hercules Powder Company), U. S. Pat. 2,512,338 (June 20, 1950).
- [6] G. Sitaramaiah and D. A. I. Goring, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1107

(1962).

- [7] R. W. Eyles, E. D. Klug and E. Diephuis, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **19**, 24 (1947).
- [8] J. A. N-C 206 A Amend. I (for cotton).
- [9] J. A. N-C 216 A (for wood pulp).
- [10] *Tappi T 230 su-63*.
- [11] A. B. Savage, A. E. Yowng and A. T. Maasberg, p. 939 in E. Ott, H. M. Spurlin, and M. W. Grafflin, eds., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Interscience Division, John Wiley and Sons, New York, 1954.

## 聚 $\epsilon$ -己 内 酰 胺



提出者: M. I. Kohan<sup>[1]</sup>

复核者: J. Brandrup 和 M. Goodman<sup>[2]</sup>

### 实 验 步 骤

在一个  $38 \times 300$  毫米的硬质玻璃试管上安装 8 毫米的硬质玻璃入口管和出口管各一个, 将 50 克  $\epsilon$ -己内酰胺(注 1)和 2.0 克 50% (重量百分数) 的催化剂水溶液(注 2)放入管中。通氮清洗 5 分钟, 而后调节氮气流的速度到 350 毫升/分(注 3)。把试管浸入  $280-285^\circ\text{C}$  的蒸汽浴里, 浸入的深度为 9 吋(注 4)。4 小时之后(注 5)把试管从蒸汽浴上拿开, 使之冷却至室温, 这时仍要保持氮气氛。打破试管, 取出聚合物, 并将块状的聚合物切成所需大小的颗粒(注 6)。提取之后, 聚合物的结晶熔点是  $227^\circ\text{C}$ ,  $23^\circ\text{C}$  时密度为 1.13 克/毫升(注 7)。

### 附 注

1. 可使用纯的己内酰胺商品, 当完全干燥时, 它是一种白色结晶状物质, 熔点为  $68-69^\circ\text{C}$ 。有一个最简便的方法

可用来考查己内酰胺是否很纯，那就是进行聚合反应并注意是否能得到颜色很好的高分子量的聚合物。这个方法基本上是一个最简单的分析方法，因为它不仅不需要除去微量的水，而且更重要的是在此实验性聚合反应中能否得到高分子量的聚合物是检验纯度的一个特别灵敏的方法。

2. 胺盐是很有效的催化剂，它可使聚合物在提取之后具有 Flory 分布。因为该聚合反应常常是在高温和不断地用新鲜氮气清洗的条件下进行的，因此用高沸点的化合物是很重要的。用二官能度的化合物也很重要，因为二官能度的化合物可以避免引进限制分子量增长的无活性的末端。如果选择的催化剂不是由己内酰胺水解生成的  $\epsilon$ -氨基己酸，那么产品通常是一个共聚物，共聚物中约含 98% (重量百分数) 的聚己内酰胺和 2% (重量百分数) 的催化剂残余<sup>[3]</sup>。制备 50% (重量百分数) 的催化剂溶液是合宜的。胺和酸 (按化学计量是等当量的，如果胺有挥发性的话，可超过 1%) 分别溶解或分散在水中，然后把一个溶液缓慢地加入到另一个搅拌着的溶液之中，得到的溶液经 Darco\* G-60 处理可除去杂质，滤液可直接当催化剂使用。

六次甲基二胺、哌嗪、3,3'-(甲亚胺基)二丙胺、3,3'-亚氨基二丙胺和间苯二甲胺都是合适的胺。代表性的酸是己二酸和癸二酸。不易参与关环反应的氨基酸如  $\epsilon$ -氨基己酸或 11-氨基十一碳酸等也是合适的。由这些胺和酸所生成的盐可给出同样的产物。

3. 在适当的范围内，氮气流的速度要求并不严格。

4. 用一个 13 吋长的 80 毫米的硬质玻璃管可做成满意的蒸汽浴，它的一头是半圆形的，另一头是开口的，开口下 4

---

\* Darco 是用于脱色和提纯的活性炭商品名。——译者注

时处有一根 15 毫米的侧管,侧管弯成  $90^\circ$  角,并伸长到开口以上 4 吋处。玻璃管可用一个 400 毫升的烧杯玻璃布加热套加热,管的其余部分用玻璃纤维或其他绝缘材料包裹。将一块石棉板或其他合适的薄板盖在蒸汽浴上,薄板上有一个小孔,孔的大小正好可放进一个 38 毫米的试管。把联苯抱氧  $[(C_6H_4)_2O]$  放入蒸汽浴中,使液面的高度刚好在加热套顶的下边。

5. 升华的单体会聚集在出口管里,但不能让它堵塞出口,这一点应注意检查。在出口管处聚集的单体很容易用布或一根清净管将其除去。

经过 2 小时,数均分子量约达 11,000,而经 4 小时约为 16,000。时间再加长,分子量增加很少,而且会使生成的聚合物块的分子量从上到下发生很大的变化。

提取后聚合物的数均分子量可用 Waltz 和 Taylor 法<sup>[4]</sup>分析端基直接测定,也可从溶液的粘度来估计<sup>[5]</sup>。一个简便的经验公式可应用于提取后的树脂:

$$\bar{M}_n = 15,600 \times \eta_{inh}^{1.49}$$

$\eta_{inh}$  是对数比浓粘度 ( $25^\circ C$ , 0.5 克/100 毫升新蒸的 98% 间甲酚)。

6. 如果不要颗粒有同样的大小,那么可简便地将聚合物块放在干冰里冷冻,并在水压机下将冷的聚合物压碎或包在毛巾里用锤子敲碎。在  $280^\circ C$  达到平衡的聚己内酰胺中含有 10% (重量百分数) 以上的水可提取物,它们基本上是由单体或环状低聚物组成的<sup>[6]</sup>。在这里所介绍的合成条件下,一部分较易挥发的单体被赶走了,但高级环状低聚物却不受影响。如果颗粒不大于  $\frac{1}{16}$  吋,那么用 10 倍重量的沸水提取 16 个小时,聚合物的提取基本上达到完全。在氮气氛下或在减压条件下于  $100^\circ C$  干燥过夜,可得到含水量相当低的,不变色