

高分子合成反应

〔日〕鹤田 禎二 著



科学出版社

高分子合成反应

〔日〕鹤田禎二 著

习 复 陈观文 沈静姝 译

内 容 简 介

本书是一本高分子化学方面有关合成反应基础理论的专著。它全面系统地介绍了高分子化学这一学科最基本的理论概念和知识，并注意反映出不断发展着的高分子合成基础研究的新成果。

作者鹤田禎二教授现任日本高分子学会会长，曾在日本京都大学、东京大学任教，有比较丰富的教学经验，本书自1959年初版以来已发行十六版，在1976年发行第十四版时，作者曾进行过全面的修订与充实。本书是东京大学有关专业的教科书之一，中译本系根据1978年第十六版翻译。

本书适合在分子科学领域中从事技术、教学及科研等方面的人员作为基础理论参考书，并特别适用于大专院校有关高分子专业的高年级学生作为专业参考书之用。

鹤田禎二 著

新订高分子合成反应

日刊工業新聞社，1978

高 分 子 合 成 反 应

〔日〕鹤田禎二 著

习 复 陈观文 沈静姝 译

责任编辑 杨淑兰

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

*

1983年3月第一版 开本：787×1092 1/32

1983年3月第一次印刷 印张：6

印数：0001—6,500 字数：131,000

统一书号：13031·2181

本社书号：2984·13—4

定价：0.95 元

写在第十四版(新订版)刊行之际

本书初版发行以来已经过了十七年了。随着时代的发展,虽曾不断地进行部分修改,但是作为作者的责任,我早就考虑要在适当的时机对本书进行一次全面的修订。1973年第十三版发行以后,我立即着手用现代的眼光逐页逐句地修订本书。不仅对内容做了修订,就连对内容有微妙影响的文字也做了认真的修改。但是由于工作进展迟缓,直到最近才算完成。

我是很少写书的,除这本书以外还有同 K. O'Driscoll 博士共著的《阴离子聚合》一书。写这两本书时真是费尽思索,《高分子合成反应》是我的处女作尤其如此。幸好对此书的反映是良好的,当时我还很年轻,这给我增添了力量。这次在刊行新订版时,尽可能保持了旧版的结构,同时对陈旧的部分做了较大的删节,改换充实了一些新的内容,而总的页数并未增加。本书第十四版的书名为《新订高分子合成反应》,之所以不叫“增订版”,就是由于上述的理由。

同 17 年前本书初版发行时的情况相比,世界的思潮已经发生很大的变化,无疑,高分子化学的研究动向也强烈地受到影响,它正在追求这样的方向,即解决生命、环境、资源、能源等问题,以尽可能多地为人类造福。然而,能为这些探索提供可能的也正是我们先辈辛勤劳动积累起来的基础研究的成果。我在新订版中同初版一样,把重点放在论述高分子合成反应的基础问题上,这同我当初的打算是一致的。就此意义而言,本书无疑是属于高分子化学方面的有关合成基础的书籍;

从另一个角度来看，把它做为有机反应理论的一个分支来对待也是可以的。总而言之，我希望本书成为联系高分子化学与有机反应理论的桥梁。新订版中虽然没有涉及高分子方面最近的课题，然而只要掌握了本书中充实的基础知识，那么要理解这些新动向是并不困难的。我衷心希望年轻人能把从这本书得到的基础知识，应用于其将来所从事的自然科学的各个领域。

鹤田 楨二

序

要在有限的篇幅内既反映正在迅速发展的高分子合成的世界状况，又简明地论述其学科基础是一件非常困难的事。我是局限在狭窄的领域内每天从早到晚地做实验的人，要完成上述的困难工作可以说是不可能的。我之所以硬是答应写这样一本书，只不过是利用这个机会学习一下以扩展自己的视野。不能否定我是有这样的个人打算的，但是，要指导感到新奇的学生们进入高分子合成的世界，这个愿望也一直鞭策着我。因而，只要这本书能为学生们进入高分子世界起个渡桥的作用，那么我就感到满意了。因为他们绝不会从津津有味的高分子世界里自动地离开。

对于已经在工厂、研究所工作的人来说，这本书或许可以作为他们在校学习时用过的课本或笔记的补充教材，起些作用。

由于篇幅所限，有些内容并未详述，为此尽可能列出一些有关文献。此外，有些未解决的课题在书中清楚地做了交待。正如绪论中所说的，本书不想论述所有的高分子合成反应，对于本书按要求承担介绍的内容，我虽想尽可能地平等对待，但是脱稿后一看，仍然是反映了我的“癖好”，这一点我是很清楚的。别人如果看这本书的话，大概更会感到内容编排上的轻重之分。然而，对于眼界狭窄的我来说，尽自己的力量“公平”地写的作品那还要算这本书了。从效果来看，这本书恐怕只是坐井观天，这也是不得已的事。

写这样的单行本我还是第一次。就这点来说，我对这本

书显得格外珍爱。我希望读者对本书给予指正和建议,以便我修正错误,补充不足,把本书逐步修改成一本好书。

撰写本书时,自始至终得到了小田良平教授以及古川淳二教授的启示和帮助,在此深表谢意。最后,对给予我写作本书机会的、以神原周教授为首的“工业化学全书”编委会的各位及日刊工业新闻社出版局的有关先生表示谢意。

著 者

目 录

写在第十四版(新订版)刊行之际	v
序	vii
一、绪论	1
二、自由基加成聚合	5
2.1 自由基	5
2.2 聚合反应的各种方法	8
2.3 动力学	10
2.3.1 聚合的动力学方程	10
2.3.2 引发反应	14
2.3.3 终止反应	17
2.3.4 自催化效应	18
2.3.5 光聚合	20
2.3.6 热聚合	21
2.4 聚合度和动力学链长	22
2.5 链转移	25
2.5.1 对引发剂和单体的链转移	27
2.5.2 对溶剂的链转移	28
2.5.3 对烯丙基化合物的链转移	31
2.6 阻聚剂和缓聚剂	32
2.7 聚合反应的速度常数	35
2.7.1 测定自由基平均寿命的各种方法	36
2.7.2 旋转扇形板法(间歇照光法)	39
2.7.3 流下法	41
2.7.4 自由基平均寿命和聚合基元反应速度常数	42

2.8 乳液聚合	44
2.8.1 乳液聚合的机理	45
2.8.2 氧化还原催化体系	48
2.9 高分子的连锁解聚	49
三、自由基共聚合	54
3.1 共聚合的竞聚率	54
3.1.1 竞聚率的推导	54
3.1.2 竞聚率的求法	57
3.2 竞聚率的实例	58
3.3 自由基共聚合的反应速度	59
四、单体的结构与反应活性	63
4.1 位阻因素	63
4.2 共振因素与极性因素	65
4.2.1 Q, e 法	66
4.2.2 Hammett 取代基常数 σ 与极性项 e 之间的关系	71
4.2.3 均聚合能力	73
4.3 基于分子轨道法的研究	73
4.3.1 Evans 处理法	73
4.3.2 Hückel 分子轨道法	77
4.3.3 定域化法	78
4.3.4 前沿轨道电子密度	80
4.3.5 共轭稳定能	80
五、接枝聚合与嵌段聚合	87
5.1 接枝聚合物的制备方法	87
5.1.1 链转移法	87
5.1.2 聚合物自由基法	88
5.1.3 光分解法	89
5.1.4 活性聚合物自由基法	90
5.1.5 基于离子型聚合的接枝	90

5.2 嵌段共聚物的制备方法	91
5.2.1 使用邻苯二甲酰过氧化物的方法	91
5.2.2 使用二异丙苯的过氧化物的方法	91
5.2.3 光分解法	92
5.2.4 机械裂解聚合物的方法	92
5.2.5 通过离子型聚合制备嵌段聚合物	92
六、辐射聚合	95
6.1 反应动力学	96
6.2 固相聚合	98
6.3 接枝(或嵌段)聚合	100
6.3.1 共存接枝法	100
6.3.2 预辐射法	101
6.3.3 实例	102
七、离子型加成聚合	104
7.1 阳离子聚合	106
7.1.1 引发与链增长反应	106
7.1.2 链转移	108
7.1.3 终止反应	108
7.1.4 反应动力学	109
7.1.5 溶剂效应	110
7.2 阴离子聚合	110
7.3 共聚合	114
八、金属化合物催化的加成聚合	117
8.1 有机金属化合物的催化活性	118
8.2 Ziegler-Natta 催化剂催化的聚合反应	123
8.2.1 单烯烃的聚合	125
8.2.2 双烯烃的聚合	131
8.3 总结	135
九、缩合聚合	139

9.1 缩聚的各种形式	139
9.2 缩聚方法的新进展	143
9.2.1 界面缩聚及低温溶液缩聚	143
9.2.2 闭(成)环缩聚反应	145
9.3 缩聚反应的动力学	145
9.4 缩聚反应的统计理论	148
9.5 分子量的控制	150
9.6 交换反应	151
9.7 高分子的裂解反应	152
十、体型缩聚	153
10.1 反应程度与凝胶点的关系	153
10.2 体型缩聚物的分子量分布	157
十一、开环聚合	161
11.1 烯基氧化物的聚合	162
11.2 ϵ -己内酰胺和 Leuchs 酸酐的聚合	166
11.2.1 ϵ -己内酰胺的聚合	166
11.2.2 Leuchs 酸酐的聚合	171
十二、聚合反应的立体化学	174

一、绪 论

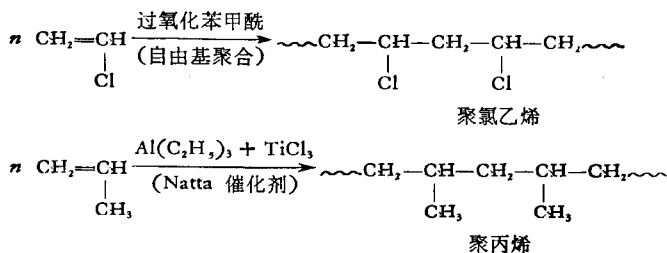
高分子化合物*的合成方法按其反应形式分类,可分为:

加成聚合, 缩合聚合(或称缩聚), 加缩聚, 开环聚合, 聚加成.

其中,常称加成聚合为聚合,称缩聚、加缩聚等为缩合**.
下面举例说明.

1. 加成聚合 (addition polymerization)

在光、热或催化剂的作用下,单体的双键被打开,与另一个单体分子以链反应增长而生成高分子. 这种情况下,碳碳双键的自由基(或离子)加成反应迅速反复地进行数百次乃至数千次. 其典型的例子是链烯烃或乙烯基化合物的聚合. 例如:



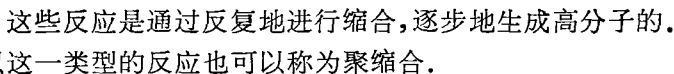
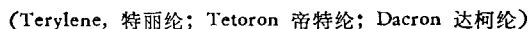
* 在这里仅对有机化合物而言.

** 过去,“聚合”这个词,是不问低分子、高分子,只意味着通过加成反应能将同一分子单元间连接起来. 但是近年来,把“生成高分子的反应”称为聚合反应的情况多起来了. 因此,“缩合聚合”这个词尽管乍一看来给人一种矛盾的印象,但是把它解释为由于缩合生成高分子的反应的话,也还是说得通的.

$$n \text{ H}_2\text{C}=\text{O} \xrightarrow[\text{(低温)}]{\text{胺}} \sim\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\sim$$

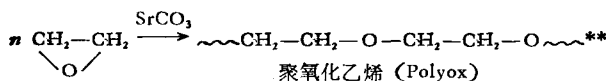
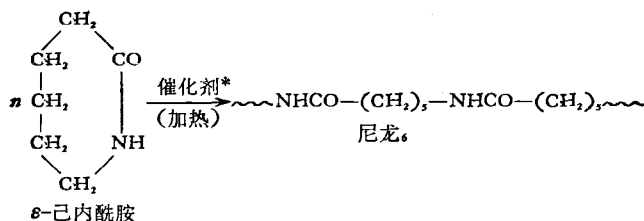
甲醛 聚甲醛(商品名“delrin”)*

聚酯和聚酰胺的生成反应是缩合聚合反应的典型例子。这种方法生成的高分子是各组分间放出水而缩合在一起的。



某些环状化合物在适当条件下能进行开环聚合。

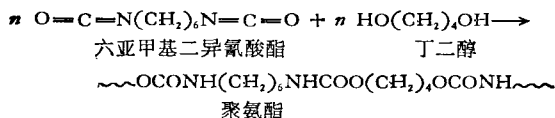
• 2 •



反应是逐步进行的,除 SrCO_3 外还可以用其它催化剂,其反应机理也各不相同。

4. 聚加成 (polyaddition)

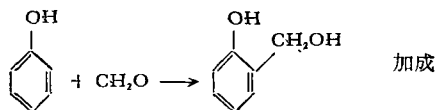
通过加成反应的反复进行,逐步生成高分子。



其基元反应是对不饱和键(上例中的 $\text{N}=\text{C}$)的加成反应,反应的本质同 1. 所述的加成聚合完全不同;从聚加成反应进行的方式和生成的高分子的化学结构来看,倒不如说这种反应与 2. 缩聚反应十分相似。

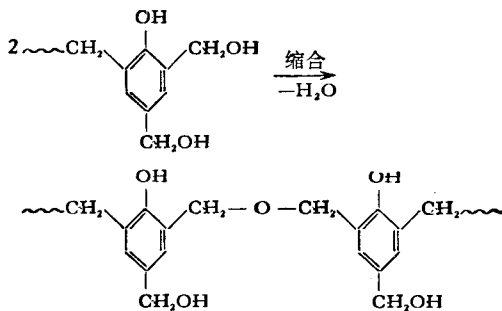
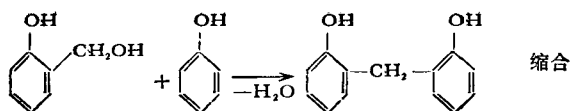
5. 加缩聚

其生成高分子的基元反应是由加成与缩合两种反应构成的。酚醛树脂、脲醛树脂等热固性树脂的合成反应就属于这一类。例如:



* 参阅 p.160.

** 参阅 p.165.



反应也是逐步进行的。

上面是高分子合成方法分类的梗概。目前已知的重要的高分子合成方法，大部分都属于这一分类法的范畴*。然而，由于新合成方法的不断出现，需要改写这种分类法的日子会很快到来。

在上述的高分子合成反应中，无论从理论方面还是应用方面，研究得最详细的是加成反应，其次是与线型缩聚及体型缩聚有关的研究，有关开环聚合及聚加成反应的研究，本世纪五十年代以来有了急骤增加。

本书取材以加成聚合，缩聚和开环聚合三类为主，其中拟较详细地介绍加成聚合。

* 此外，还存在主链不是共价键，而是用配位键连接生成高分子的聚合反应。

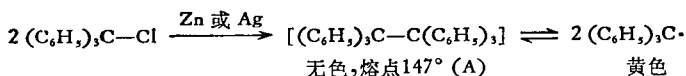
二、自由基加成聚合

最早指出烯类加成聚合是连锁反应的是 Staudinger^[1]，他的这一推论是基于苯乙烯的聚合实验。虽然很早就知道二苯乙烯和三苯乙烯等是苯乙烯的二聚体和三聚体，但是它们几乎没有显示再进一步聚合为高分子的性质。因此 Staudinger 认为上述的二聚体和三聚体不可能是苯乙烯的聚合反应过程中的“中间体”^[2]。这里所说的中间体的含意是指如果在聚合反应的初期使反应中断就能得到的“稳定的”生成物。Staudinger 进而确证了苯乙烯聚合时所生成的高分子的聚合度原则上和反应时间没有关系，而且从反应体系中所分离出的稳定物除高聚合体（以下简称为聚合体）之外，就只有未反应的单体，并没有中间分子量的低聚合体存在^[3]。这一特征和缩合聚合显著地不同。因此，Staudinger 假定在由单体生长成聚合体的过程中存在着快速增长的自由基。由于增长的自由基是寿命极短的不稳定的中间体，所以不可能以稳定的形式得到它。这种类型的聚合反应即为加成聚合。从三十年代末到四十年代，经过 G. V. Schulz, H. Mark 和 P. J. Flory 等人用动力学的知识对自由基加成聚合的反应机理加以研究，形成了大体上与目前差不多的系统化的理论。

2.1 自 由 基

在进入自由基聚合的主题之前，首先概括地介绍一下有关自由基的各种性质。1900 年 M. Gomberg 发现用下述方法制备的“六苯基乙烷”的苯溶液呈现黄色，并具有很大的反应

活性^{[4]*}.

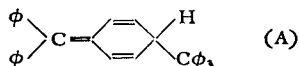


在这种情况下, (A) 离解生成三苯基甲基自由基, 形成上述的平衡关系。由 (A) 的碳碳共价键断裂而生成的三苯基甲基有一个不成对电子 (unpaired electron), 因此三苯基甲基有顺磁性 (paramagnetic)。这种持有不成对电子的物质就是自由基。与此相反, 普通的分子和离子在任何情况下所含的电子数都是偶数, 一般呈现反磁性 (diamagnetic)。但是也有例外, 例如氧分子则显示顺磁性, 这是由于氧分子具有双自由基 (biradical) 的电子结构的缘故。上述的反应若在空气存在下进行, 则三苯基甲基自由基与氧反应生成过氧化物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。

但是, 像三苯基甲基自由基那样寿命较长的自由基无疑是属于比较特殊的情况, 而在一般的化学反应中经常产生的则是寿命短暂的自由基, 以下所述的聚合反应主要利用的就是这类短寿命自由基。

切断“六苯基乙烷” (A) 的 C—C 键所需要的能量是 9.9 千卡/克分子^[5], 与乙烷的 C—C 键的离解能 83 千卡/克分子^[6] 相比显然要小得多。如果从所生成的自由基来看, $\cdot\text{CH}_3$ 自由基则比三苯基甲基自由基的反应活性要高得多, 所以这种形式的自由基不可能长时间的存在, 可经过以下的途

* 最近发现三苯基甲基自由基二聚并不生成六苯基乙烷, 而是生成 (A) (R. D. Guthrie, *Chem. Commun.*, 1969, 1316.)



因此请把本文中的六苯基乙烷换读成 (A), 并感谢京大工学部野崎教授指出这一点。