

聚合物合成 和 表征技术

D. 布劳恩
〔西德〕H. 切尔德龙 著
W. 克恩

科学出版社

聚合物合成和表征技术

D. 布劳恩

〔西德〕H. 切尔德龙 著

W. 克恩

黄葆同等译校

内 容 简 介

本书是一本高分子实验用书,但对高分子化学和表征方法的基本原理也作了扼要的阐述。有关基本原理和实验方法的内容约占全书篇幅的60%。第一章为绪论(合成、结构、聚集态等)。第二章阐述合成方法(操作、装置等要点),分离纯制,表征方法(溶液性质、分级、转变温度、结晶度、降解、机械性能等)和加工。第三至五章分别为加聚反应,缩聚反应和高分子反应。共有具体实验例99个。

本书适合于高分子方面从事实际工作的科研人员参考,并可用作研究生和大学高年级学生高分子实验教程。

D. Braun, H. Cherdron, W. Kern

TECHNIQUES OF POLYMER SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

John Wiley, 1972

聚合物合成和表征技术

D. 布 劳 恩

[西德] H. 切尔德龙 著

W. 克 恩

黄葆同 等 译校

责任编辑 王丽云 郑飞勇

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

*

1981年8月第一版 开本:787×1092 1/32

1981年8月第一次印刷 印张:11 1/8

印数:0001—4,650 字数:249,000

统一书号:13031·1628

本社书号:2229·13—4

定价:1.75元

译校者前言

从事于某一专题的高分子科学工作者经常会遇到其它专题里的问题,如合成工作者需要合成一个不熟悉的聚合物,或对所得产品进行物性鉴定;又如高分子物理工作者需要进行一些合成工作。非高分子专业工作者在实际工作中需要了解高分子合成和表征的基本知识和操作方法,也是常见的事。一本概述高分子合成和表征方法的实验书将有助于解决以上的问题。当然,这样一本书对大学高年级学生或研究生的高分子实验课也将有所裨益。

本书是一本实验用书,但对高分子化学和表征方法的基本原理也作了扼要的阐述。有关基本原理和实验方法的阐述占全书篇幅的60%,具体实验例共计99个,占全书篇幅的40%。第一章和第二章分别为绪论和高分子合成与表征方法的综述,没有实验。第三章为加聚部分,有实验54例。第四章为缩聚部分,有实验25例。第五章为高分子反应,有实验20例。

本书转译自德文原著《Praktikum der makromolekularen organischen Chemie》第二版的英译本。书中广泛引用了德文文献,特别是 Houben-Weyl-Müller 主编的《有机化学方法》巨著中的14/1和14/2卷“高分子材料”。我们认为,对于从事一般合成和表征实验的读者,本书所介绍的方法已经够用了。为了适合国内读者的需要,我们在中译本里第一章末又补充了一些高分子化合物文献。

参加本书各章译校工作的同志有:第一章,龚志译,陈文

启校；第二章，宋襄玉、宋玉春、谢德民等译，沈琪、陈忠汉、林云青等校；第三章，柳希春、胡宝玉、庞德仁等译，任守经、吴开国等校；第四章，杨继华、仲崇祺、赵小江等译，张连仲、赵立桐、潘恩黎等校；第五章，于广谦译，林云青校。

本书由于是我所部分同志集体翻译的，尽管经过认真校订，并力求在语气、用词上统一，但仍不免存在缺点或错误，希望读者指正。

中国科学院长春应用化学研究所

黄葆同 廖玉珍 方天如

1979年2月

原 序

自从四十多年前 Hermann Staudinger 创立聚合物科学以来,这个领域确实取得了很大的进展.近年来,这方面的科学文献大量增长.我们认为要把高分子化学的概念介绍得透彻明白,应使学生不仅能得到理论知识,而且还应获得一些实际经验.

虽然 W. Sorenson 和 T. W. Campbell 曾于 1961 年出版了《聚合物化学的制备方法》一书,但这里我们以另一个路子来探讨这个课题.我们不拟罗列无所不包的制备方法,而是想记述用于研究和表征聚合物的有普遍意义的制备技术和最重要的实验步骤.所以,实验例的设计是用来说明本书通论部分中所描述的方法的.我们还希望本书将有助于那些在研究生期间并未学过聚合物化学,而现在却从事于高聚物研究的化学家们.

“德国¹⁾化学家协会”的“塑料橡胶专业组”鼓励我们按上面的想法去做,并慷慨地主持了实验例的收集.

德文第一版《高分子有机化学实验》于 1966 年问世,其后又出版了西班牙文版和日文版.1971 年初德文第二版出版,对第一版中的某些章节作了修订,对某些段落作了一些修改和补充.实验数目接近于 100 个.本英文版正是德文第二版的译本.

(以下致谢略)

D. 布劳恩 H. 切尔德龙 W. 克恩

1971 年 12 月

1) 指西德。——译注

目 录

第一章 绪论	1
1.1 高分子化合物的合成	1
1.2 高分子化合物的结构	13
1.3 高分子的形状	19
1.4 高分子化合物的聚集态和性质	20
1.4.1 固态高分子	20
1.4.2 高分子化合物的熔融	25
1.4.3 橡胶弹性态高分子	28
1.4.4 溶液中的高分子	29
1.5 高分子化合物文献	31
[附 译者增补的文献]	34
参考文献	35
第二章 高分子化学的一般方法	37
2.1 高分子化合物的制备	37
2.1.1 排氧和排湿气下的操作	37
2.1.2 单体的精制和贮存	39
2.1.3 聚合反应瓶	43
2.1.4 聚合反应中的温度控制	46
2.1.5 聚合反应的进行	46
2.1.5.1 本体聚合	47
2.1.5.2 溶液聚合	48
2.1.5.3 分散聚合	51
2.1.5.3.1 悬浮聚合	52
2.1.5.3.2 乳液聚合	53

2.1.5.4 聚合反应的控制和终止	54
2.1.6 聚合物的反应	55
2.1.6.1 聚合物反应的特点	56
2.1.6.2 反应条件的选择	57
2.1.6.3 聚合物反应中的分析问题	59
2.2 聚合物的分离和精制	62
2.2.1 聚合物的分离	62
2.2.2 聚合物的精制和干燥	64
2.2.3 聚合物的稳定	65
2.3 聚合物的表征	65
2.3.1 溶剂和溶解度	66
2.3.2 分子量的测定	70
2.3.2.1 聚合物溶液粘度的测定	72
2.3.2.2 端基测定	81
2.3.3 聚合物的分级	82
2.3.4 玻璃化转变温度、软化点、熔融范围和结晶熔点的测定	89
2.3.4.1 玻璃化转变温度的测定	89
2.3.4.2 软化点的测定	90
2.3.4.3 熔融范围和结晶熔点的测定	91
2.3.5 聚合物熔体粘度(熔融指数)的测定	92
2.3.6 聚合物结晶度的测定	93
2.3.7 聚合物密度的测定	93
2.3.8 聚合物的降解	94
2.3.8.1 聚合物的热降解	95
2.3.8.2 聚合物的化学降解	97
2.3.9 聚合物的光学研究	97
2.3.10 重要基团和元素的测定	98
2.3.11 共聚物的表征	99
2.3.12 聚合物的力学测试	100

2.3.12.1	应力-应变测试	101
2.3.12.2	动态力学试验	105
2.3.12.3	冲击强度和切口冲击强度的测定	108
2.3.12.4	硬度的测定	109
2.4	聚合物的加工	110
2.4.1	聚合物的粉碎	110
2.4.2	聚合物的熔融加工	110
2.4.2.1	模压样品的制备	111
2.4.2.2	熔融纺丝	112
2.4.3	溶解的聚合物的加工	113
2.4.3.1	薄膜的浇铸	113
2.4.3.2	溶液纺丝	113
2.4.4	泡沫聚合物(泡沫塑料)的制备	114
参考文献		115
第三章 用加聚反应合成高分子化合物		121
3.1	自由基均聚	121
3.1.1	用过氧化物为引发剂的聚合反应	129
实验 3-01	苯乙烯的本体热聚合(温度的影响)	131
实验 3-02	用过氧化苯甲酰的苯乙烯本体聚合(引发剂浓度的影响)	132
实验 3-03	用过硫酸钾的苯乙烯乳液聚合	133
实验 3-04	可发泡聚苯乙烯和泡沫聚苯乙烯的制备	133
实验 3-05	用过氧化苯甲酰的甲基丙烯酸甲酯本体聚合	134
实验 3-06	用过氧化苯甲酰的乙酸乙烯酯本体聚合	135
实验 3-07	用过硫酸铵的乙酸乙烯酯水相分散聚合	136
实验 3-08	用过硫酸铵的丙烯腈溶液聚合	137
实验 3-09	乙酸乙烯酯的珠状聚合	138
实验 3-10	用过硫酸钾的甲基丙烯酸水溶液聚合	139
3.1.2	用偶氮化合物作引发剂的聚合	140
实验 3-11	用偶氮二异丁腈的苯乙烯本体聚合(引发剂浓度的影响)	141
实验 3-12	用偶氮二异丁腈作引发剂的苯乙烯本体聚合的膨	

胀计实验	141
实验 3-13 用偶氮二异丁腈的苯乙烯溶液聚合	145
实验 3-14 用偶氮二异丁腈的甲基丙烯酸甲酯本体聚合	146
实验 3-15 乙酸乙酯用偶氮二异丁腈在不同溶剂中的聚合	148
实验 3-16 分级萃取法测定聚乙酸乙酯的分子量分布	148
3.1.3 用氧化还原体系作为引发剂的聚合	150
实验 3-17 用氧化还原体系的丙烯酰胺水溶液聚合	152
实验 3-18 聚丙烯酰胺的凝胶渗透色谱分级	153
实验 3-19 用氧化还原体系的丙烯腈水中聚合(沉淀聚合)	154
实验 3-20 用氧化还原体系的异戊二烯乳液聚合	156
实验 3-21 用氧化还原体系的有机溶剂中苯乙烯聚合	157
实验 3-22 用氧化还原体系的甲醇中氯乙烯聚合(沉淀聚合)	157
3.2 离子型均聚反应	158
3.2.1 通过 $C=C$ 键的离子型聚合	159
3.2.1.1 用 Lewis 酸作引发剂的聚合	165
实验 3-23 用气体 BF_3 的异丁烯低温聚合	167
实验 3-24 用三氟化硼乙醚络合物的乙烯基异丁基醚低温聚合	167
实验 3-25 苯乙烯的二聚	168
实验 3-26 α -甲基苯乙烯在溶液中的阳离子聚合	169
3.2.1.2 用有机金属化合物作为引发剂的聚合	169
实验 3-27 用萘钠的 α -甲基苯乙烯溶液聚合(“活性高分子”)	170
实验 3-28 用正戊基钠的苯乙烯定向聚合	173
实验 3-29 在溶液用正丁基锂制备全同和间同聚甲基丙烯酸甲酯	176
实验 3-30 用正丁基锂的异戊二烯定向聚合	177
3.2.1.3 用 Ziegler-Natta 型催化剂的聚合	179
实验 3-31 用 Ziegler-Natta 催化剂的乙烯聚合	180
实验 3-32 用 Ziegler-Natta 催化剂的丙烯定向聚合	183
实验 3-33 用 Ziegler-Natta 催化剂的苯乙烯定向聚合	184
实验 3-34 用 Ziegler-Natta 催化剂的丁二烯定向聚合(顺 1, 4-聚丁二烯的制备)	185

3.2.2 通过 $C=O$ 键的离子聚合	187
实验 3-35 甲醛在溶液中的阴离子聚合(沉淀聚合)	188
实验 3-36 三氯乙醛在溶液中的阴离子聚合(沉淀聚合)	190
3.2.3 通过 $N=C$ 键的离子聚合	191
实验 3-37 用氰化钠引发的异氰酸正丁酯溶液聚合	191
3.2.4 开环聚合	192
3.2.4.1 环醚的开环聚合	192
实验 3-38 用五氯化锑的四氢呋喃本体聚合	194
3.2.4.2 环缩醛的开环聚合	195
实验 3-39 用 BF_3 乙醚络合物作引发剂的三聚甲醛聚合	196
3.2.4.3 环酯(内酯)的开环聚合	197
实验 3-40 用有机铝化合物的 β -丙内酯本体聚合	198
3.2.4.4 环酰胺(内酰胺)的开环聚合	198
实验 3-41 本体法制备聚 ϵ -己内酰胺	200
3.3 共聚合	201
3.3.1 无规共聚	201
实验 3-42 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚	208
实验 3-43 苯乙烯和对-氯苯乙烯的自由基共聚(竞聚率的测定)	211
实验 3-44 苯乙烯和对-氯苯乙烯的阳离子共聚(竞聚率的测定)	212
实验 3-45 苯乙烯和丙烯腈的自由基共聚	213
实验 3-46 苯乙烯和丁二烯的自由基乳液共聚	215
实验 3-47 丁二烯和丙烯腈的自由基乳液共聚	216
实验 3-48 氯乙烯和乙酸乙烯酯的自由基共聚(内增塑)	216
实验 3-49 苯乙烯和二乙烯基苯的自由基水溶液悬浮共聚(交联共聚)	218
实验 3-50 三聚甲醛和 1,3-二氧戊环的阳离子共聚(开环共聚)	219
实验 3-51 苯乙烯和顺丁烯二酸酐的自由基共聚(交替共聚)	220
实验 3-52 环己烯和二氧化硫的自由基共聚(交替共聚)	220
3.3.2 嵌段和接枝共聚	221

实验 3-53: 通过阴离子聚合从4-乙烯基吡啶和苯乙烯制备嵌段共聚物	223
实验 3-54: 在聚乙烯上的苯乙烯接枝	224
参考文献	225
第四章 通过缩聚和氢转移聚合合成高分子化合物	230
4.1 缩聚反应	230
4.1.1 聚酯	237
4.1.1.1 由羟基酸制备聚酯	238
4.1.1.2 由二元醇和二元酸制备聚酯	238
实验 4-01 熔融缩聚制备低分子量支化聚酯	238
实验 4-02 溶液中缩聚制备高分子量线性聚酯	241
4.1.1.3 由二元醇和二元羧酸衍生物制备聚酯	242
实验 4-03 乙二醇和对苯二甲酸二甲酯熔融缩合制备聚酯	243
实验 4-04 双酚 A 和光气溶液中缩聚制备聚碳酸酯	244
4.1.1.4 不饱和聚酯的制备和交联(固化)	245
实验 4-05 不饱和聚酯的制备及其用苯乙烯进行交联(固化)	247
4.1.1.5 醇酸树脂的制备和交联(固化)	248
实验 4-06 甘油和邻苯二甲酸酐醇酸树脂的制备及交联	249
实验 4-07 不饱和(“风干”)醇酸树脂的制备	250
4.1.2 聚酰胺	251
4.1.2.1 由 ω -氨基酸制备聚酰胺	252
实验 4-08 ϵ -氨基己酸的熔融缩聚	252
4.1.2.2 由二胺和二元酸制备聚酰胺	253
实验 4-09 由己二酸己二胺铵盐熔融缩聚制备尼龙-6,6	254
4.1.2.3 由二胺和二元酸衍生物制备聚酰胺	255
实验 4-10 由己二胺和癸二酰氯制备尼龙-6,10	255
4.1.3 由缩聚反应制备聚氨基甲酸酯	256
实验 4-11 由乙二醇双氯甲酸酯和 1,6-己二胺界面缩聚制备线形聚氨基甲酸酯	257
4.1.4 酚醛树脂	258
4.1.4.1 酸催化的酚-甲醛缩合反应(酚醛清漆)	258

实验 4-12 酸催化苯酚-甲醛缩合	260
4.1.4.2 碱催化酚-甲醛缩合(可熔性酚醛树脂)	261
实验 4-13: 碱性介质中的苯酚-甲醛缩合反应	262
4.1.5 尿素-甲醛及三聚氰胺-甲醛缩聚物	263
4.1.5.1 尿素-甲醛树脂	263
实验 4-14 尿素-甲醛缩合	264
4.1.5.2 三聚氰胺-甲醛树脂	265
实验 4-15 三聚氰胺-甲醛的缩合	267
4.1.6 聚硫化亚烷	268
实验 4-16 由 1, 2-二氯乙烷和四硫化钠制备聚硫化亚烷 ...	269
4.1.7 聚硅氧烷	270
实验 4-17 环状低聚硅氧烷开环聚合为线形高分子量的具末端羟基的聚硅氧烷; 聚合物的固化	273
实验 4-18 由硅橡胶平衡反应产生具有三甲硅末端基的硅油	275
4.1.8 环化缩聚	275
4.1.9 芳香化合物的脱氢	279
实验 4-19 聚二甲苯醚的制备	280
4.2 氢转移聚合	282
4.2.1 聚氨基甲酸酯	282
4.2.1.1 线形聚氨基甲酸酯的制备	284
实验 4-20 由 1, 4-丁二醇和 1, 6-己二异氰酸酯熔融法制备线形聚氨基甲酸酯	285
实验 4-21 由 1, 4-丁二醇和 1, 6-己二异氰酸酯溶液法制备线形聚氨基甲酸酯(沉淀氢转移聚合)	286
4.2.1.2 支化和交联聚氨基甲酸酯的制备	287
实验 4-22 软质聚氨基甲酸酯泡沫塑料的制备	289
实验 4-23 硬质聚氨基甲酸酯泡沫塑料的制备	290
4.2.2 环氧树脂	290
实验 4-24 由双酚 A 和环氧氯丙烷一步法制备环氧树脂	293
实验 4-25 由甘油和环氧氯丙烷两步法制备环氧树脂	295
参考文献	296

第五章 高分子化合物的反应	298
5.1 高分子化合物的化学转化	298
实验 5-01 聚乙酸乙烯酯的酯交换制备聚乙烯醇; 聚乙烯醇 的再乙酰化.....	300
实验 5-02 聚乙烯醇缩丁醛的制备.....	301
实验 5-03 苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚物的皂化.....	302
实验 5-04 聚甲基丙烯酸的重氮甲烷酯化.....	302
实验 5-05 聚对-乙烯基苯乙酮的制备	303
实验 5-06 纤维素的乙酰化.....	303
实验 5-07 三甲基纤维素的制备.....	305
实验 5-08 羧甲基纤维素钠盐的制备.....	305
实验 5-09 用乙酸酐的聚氧化亚甲基中半缩醛端基的乙酰化	306
实验 5-10 丁二烯-苯乙烯共聚物的硫化	307
5.2 离子交换剂	308
实验 5-11 交联聚苯乙烯的磺化制备阳离子交换剂.....	310
实验 5-12 酚醛缩聚物磺化制备阳离子交换剂.....	311
实验 5-13 交联聚苯乙烯的氯甲基化和胺化制备阴离子交换 剂.....	311
5.3 高分子化合物的降解	313
实验 5-14 聚 α -甲基苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的热解聚	315
实验 5-15 聚氧化亚甲基的热解聚.....	315
实验 5-16 聚对-乙烯基苯乙酮的热解聚	316
实验 5-17 聚氯乙烯热脱氯化氢.....	317
实验 5-18 聚乙烯醇的过碘酸氧化降解.....	317
实验 5-19 脂肪族聚酯的水解降解.....	318
实验 5-20 纤维素的水解降解和纸色谱法分离水解产物.....	319
参考文献	321
主题索引	323

第一章 绪 论

高分子有机化学所讨论的是一些分子量特别高的化合物。不过在低分子和高分子之间是画不出一条明显的界线来的，两者之间是逐渐过渡的。然而我们可以任意地把高分子规定为至少由几百个原子所组成的分子。在这种意义上，高分子的分子量下限可定为约 10^3 。

按照定义，低分子量化合物是由相同结构和大小的分子构成的，而对高分子化合物则一般并不是这种情况。几乎所有的聚合物都是由结构相同或相似而分子量不同的高分子组成的。这些差异以及在同一化合物中的其它差异（如结构异构和立体异构），还有高分子量，都产生了化学家在合成和分析高分子化合物时所必须考虑到的许多性质和特性。

1.1 高分子化合物的合成

如果反应物含有在指定条件下能选择性地反应的官能团，化学反应就会生成所要求的反应产物。如果一种有机化合物具有一个反应基团，这个基团能够按所要求的反应形成一个化学键，则称它为单官能团化合物；倘若它含有两个、三个或更多个这样的基团，则分别称这些化合物为二、三或多官能团化合物。关于化合物官能度的叙述，也只有在所进行的反应类型具体化时才是明确的。比如，伯胺基在形成酰胺时是单官能的，而在与烷基卤化物反应时则可高达三官能。带有一个不饱和键的化合物、环氧化物和环酯在加成反应中

是单官能化合物,而在加聚反应(见 121 页)中则是双官能化合物。

就所进行的聚合反应而言,适合于制备高分子的化合物必须至少是双官能团的。双官能团分子间的反应生成线形聚合物,而从三官能团或多官能团化合物则得到支化或交联聚合物。

由双官能团化合物按加成或缩合反应形成的分子仍含有官能团,这些官能团能以同样方式继续反应。而另一方面,单官能团化合物,即使同多官能团化合物反应也只能生成低分子量的反应产物。但也并不是所有双官能的转化都产生聚合物;环氧乙烷可以二聚为二氧六环,甲醛可以三聚为三聚甲醛。而且在双官能团反应物的许多缩合和加成反应中,除了生成所要求的线形高分子外,还有低分子量的环状化合物。因此分子内环化作用是分子间成键的一种竞争反应。前者在合适的条件下可以成为主要的反应,例如按照 Ruggli-Ziegler 稀释原理的大环合成就是如此。

能够合成高分子的聚合反应通常分成两类,称为加成聚合和缩合聚合。所有聚合反应的一个共同特点是对于杂质非常敏感,因此必须使用很纯的反应物。

加成聚合(在第三章中详细讨论)是那样一种化学反应:含有活性双键或活性环状结构的单体化合物,自发地或在引发剂或催化剂的作用下,不断地加成而转变为聚合物分子。加聚的特点不在于这一加成反应的程式,而在于反应的动力学:它是一种链式反应,其机理可以是自由基、阳离子、或者阴离子的。不同类型的引发剂,按其引发聚合的机理,列于表 1 中;但是引发机理并不是在每种情况下都是十分明瞭的,特别是在离子型引发剂的情况下。表中没有列出某些离子型聚合中所必需的助催化剂(见第三章)。

表 1 加聚引发剂

自由基的	阳离子的	阴离子的
1. 过氧化物 2. 偶氮化合物 3. 氧化还原体系 4. 光或其它高能辐射*	1. 质子酸 2. Lewis 酸 3. 生成能够进行加成的阳离子的化合物 4. 高能辐射*	1. 碱金属 2. 有机金属化合物 3. Lewis 碱 4. 混合有机金属催化剂 5. 高能辐射*

* 其聚合机理并非在所有情况下都是完全清楚的。

一种单体按自由基机理或离子型机理进行聚合的能力有赖于各种因素^[1], 例如双键或其它键(在环状单体中)的极化, 取代基的数目, 引发剂和温度。一种单体是否能按自由基机理聚合, 一般做几个实验就可以知道, 但对离子型聚合通常就比较困难, 尤其是要求高分子量或特殊结构的时候。表 2 选列了不同的单体及其可按之聚合的机理。不易按给定机理均聚而易共聚的单体, 在表中第四栏以“(共聚)”注明之。

缩合聚合(在 4.1 节详细讨论)亦称缩聚, 是由双官能团或多官能团分子, 通过两个分子相联形成新键, 除去一个副产物分子(如水、醇)而生成高分子的反应。与加成聚合不同的是, 反应是逐步进行的。所生成的聚合产物称为缩聚物。然而这类聚合物也包括不是由真正的缩合反应而是由氢转移加聚反应所生成的那些聚合物, 如二醇对二异氰酸酯加成形成的聚氨酯。所有缩聚物的共同点是它们的生成是按逐步反应, 而不是按加成聚合物的那种链式反应进行的。表 3 列举了一些能够用缩合方式聚合的单体。表 4 是一些不是按真正缩聚反应所获得的缩聚物; 它们的数目比真正的缩聚物要少得多。