

高 分 子 合 成

第 八 卷

〔美〕 E. M. 皮尔斯 编



科 学 出 版 社

高 分 子 合 成

第 八 卷

(美) E. M. 皮尔斯 编

洪嘯吟 冯汉保 译

科 学 出 版 社

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23种聚合物的制备方法和鉴定方法,每个方法都是经过严格头验、核对后才收入本书的。每一方法的实验步骤、注意事项以及单体的纯化和仪器的安装等都有详细说明。本书是高分子科学研究和生产技术人员都适用的一本工具书,也可作为大专院校师生高分子实验的参考书。

F. M. Pearce, Editor

MACROMOLECULAR SYNTHESSES Vol. 8

John Wiley, 1982

高 分 子 合 成

第 八 卷

〔美〕E. M. 皮尔斯 编

洪啸吟 冯汉保 译

责任编辑 郑飞勇 林长青

科学出版社出版

北京朝阳门内大街147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

*

1987年6月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987年6月第一次印刷 印张: 3 5/8

印数 0001—3,000 字数 78,000

统一书号: 13031·3556

本社书号: 5241·13—4

定价: 0.90 元

译 序

《高分子合成》是仿照《有机合成》的格式编写的，每个方法都是经过复核后才收入，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。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。

书中的非法定计量单位在每个合成实验中首次出现时在括弧内注出了相应的许用换算单位。

书中的化合物名称，翻译时尽量采用通用的名称。在无适当的中文名称时，一般照原文直译，原书中若干明显错误，翻译时已作更正。为了便于实验，翻译时力求准确，但由于译者水平所限，因此缺点错误在所难免，请读者指正。

全书的翻译承冯新德教授指导，由贺溥校阅全稿，特此表示衷心的感谢。

前 言

在 高 分 子 合 成 方 法 日 益 变 得 重 要 的 时 候，高 分 子 合 成 第 八 卷 与 读 者 见 面 了。八 十 年 代 将 是 发 展 特 种 聚 合 物 的 极 重 要 的 时 期。各 个 领 域，例 如 石 油 的 回 收、计 算 机、通 讯、工 程 应 用、食 品 和 保 健 等 方 面 都 需 要 和 应 用 新 的 聚 合 物。《高 分 子 合 成》对 发 展 特 种 聚 合 物 有 着 重 要 的 贡 献，因 为 它 是 合 成 方 法 及 操 作 步 骤 的 储 存 库。由 于 其 中 的 合 成 方 法 及 操 作 步 骤 不 仅 介 绍 得 非 常 详 细 而 且 还 经 过 试 验 复 核，所 以 是 可 重 复 的。

非 常 感 谢 那 些 对 本 卷 和 以 前 各 卷 作 出 贡 献 的 人 们。为 了 使 这 套 成 功 的 丛 书 能 继 续 下 去，我 们 希 望 研 究 者 们 为 本 丛 书 提 出 新 的 制 备 方 法。我 们 要 特 别 感 谢 各 位 复 核 者，他 们 孜 孜 不 倦 的 工 作，不 仅 显 示 了 他 们 对 事 业 的 献 身 精 神，而 且 是 使 本 丛 书 达 到 高 水 平 的 重 要 因 素。

我 本 人 要 感 谢 J. A. Moore 教 授 和 编 辑 部 同 人，在 本 卷 编 辑 出 版 过 程 中，他 们 曾 给 予 我 极 大 的 支 持 和 协 助。我 还 要 感 谢 R. B. Fox 博 士，他 为 大 部 分 合 成 方 法 中 标 题 上 的 化 合 物 加 了 结 构 名 称 [结 构 命 名 法 见 *Pure and Applied Chemistry*, **48**, 373 (1976)]。

E. M. 皮 尔 斯

1982 年 7 月

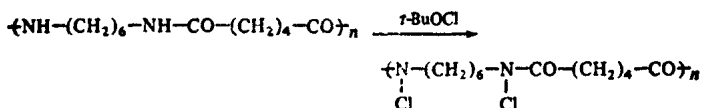
目 录

<i>N</i> -氯代尼龙 66	1
以 1,4-丁二硫醇和 1,3-二-4-哌啶基丙烷为主的聚氨基甲 酰二硫化物.....	5
用界面缩聚法制备聚(六亚甲基-反-4-辛烯-1,8-二酰胺)	9
由 2,3-双(溴甲基)-1,3-丁二烯和叔二胺制备聚电解质 ...	12
由乙二硫醇和 1,10-癸二硫醇合成交替的共聚二硫化物 ...	16
从 1,2-二苯基乙烯和马来酸酐的交替共聚物制备头-头相 接的聚肉桂酸甲酯.....	20
α,β -聚(2-羟乙基) DL-天冬酰胺	24
聚己二酸乙二酯和聚碳酸酐酐酯的嵌段共聚物.....	29
由 β -羧甲基己内酰胺制备聚酰亚胺	36
由 4-羧基-2-哌啶酮制备聚酰亚胺	40
苯并呋喃-马来酸酐的交替共聚物	45
聚对苯二酰草酰胺脞.....	50
含砜的聚(酰胺-酰亚胺)	53
聚苯乙烯在聚丁二烯上的接枝共聚合.....	57
聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯.....	61
乙醛与正丁醛的等规共聚物.....	65
大孔径聚苯乙烯珠的小量生产.....	70
苯代聚酰亚胺.....	75
4-乙烯吡啶的自由基聚合: 聚合物的 <i>N</i> -烷基化反应	79
聚[双(间-氯苯氧)磷腈]	83

马来酸酐和二乙烯基醚的交替共聚合.....	89
聚 [<i>N</i> -丙烯酰- <i>N,N</i> -双(2,2-二甲氧基乙基) 胺]	95
聚 (L-丙交酯)	99
索引.....	102

N-氯代尼龙 66

聚[(氯亚胺基)己二酰(氯亚胺基)六亚甲基]



提出者: H. Schutzenberg, K. Hahn 和 R. C. Schulz^[1]

复核者: M. Parpart, R. W. Campbell 和 O. Vogl^[2]

次氯酸特丁基酯在温和条件下可以使尼龙 66 转变成 N-氯代的衍生物。这个氯化方法产率高,副反应少。

实 验 步 骤

商品尼龙66在氯化之前必须用重沉淀法纯化。

A. 尼龙 66 的重沉淀

将 40 克商品尼龙 66 (注 1) 粉碎, 溶于 200 毫升浓甲酸中 (98—100%)。将所得溶液 (有时溶液呈浅褐色) 倒入一升甲醇中。将此粘稠的溶液静置一小时后, 在搅拌下加一升蒸馏水于溶液中, 一个半小时后用漏斗过滤聚酰胺沉淀, 然后用热水洗滤饼数次。在装有机机械搅拌的 500 毫升二口烧瓶中, 将所得湿粉末悬浮在 200 毫升甲苯中, 在搅拌下用恒沸蒸馏除水, 蒸出的水用 Dean-Stark 阱收集。悬浮液加压过滤后, 滤饼用无水乙醚洗涤, 在 P_2O_5 上干燥, 最后得 36 克很细的粉

状尼龙 66 (理论值的 90 %)(注 2)。

B. 用次氯酸特丁基酯氯化

在 50 毫升的锥形瓶中,将再沉淀的 1.13 克 (0.005 摩尔,以尼龙 66 为重复单元计算) 尼龙 66 (注 3) 在 15 毫升无水 1,1,2,2-四氯乙烷中(注 4)溶胀。在密闭的烧瓶中搅拌反应混合物 1 小时。于暗处 10℃ 下将 0.05 毫升浓甲酸和 2.1 毫升 (0.02 摩尔)次氯酸特丁基酯加入瓶中(注 5)。搅拌混合物 2—4 小时,得到清亮的 *N*-氯代尼龙 66 溶液。有时会有少量不溶的部分氯化的尼龙 66。在搅拌下将溶液很快地倒入 300 毫升无水乙醚中(注 6),搅拌 2—3 小时后,用粗滤漏斗加压过滤,收集 *N*-氯代尼龙 66 沉淀。用无水乙醚洗固体数次后干燥(注 7)。将产物溶于 50 毫升 1,1,2,2,-四氯乙烷或氯仿中(温度不得超过 50℃),再把溶液倒入 150 毫升无水乙醚中沉淀聚合物。如果在再沉淀之前溶液不清亮(由于有少量部分氯化的尼龙 66),必须先过滤或离心。沉淀出聚合物。过滤后,洗涤,减压干燥,得无色绒毛状粉末,贮存在遮光防潮的地方,温度不要超过室温(注 8),产量为 1.25 克(理论值的 85%)。

鉴 定

N-氯代尼龙 66 溶于氯化烃、苯、甲酸和三氟乙酸中。活泼氯的含量用碘量法测定。将 50—10 毫克 *N*-氯代尼龙 66 溶于 20 毫升浓甲酸中,加入 5 克乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),用 0.5 克 KI 在 0.5 毫升水中的溶液处理上述溶液,于是生成游离的碘。在 10 分钟(准确地)后,用 0.1*N* 的硫代硫酸钠溶液滴定碘(注 9)。试剂的空白值用硫代硫酸钠另行测定。在几次 *N*-氯代尼龙 66 的制备中,活泼氯的含量是 22—23.5 %

(重量), 与此相应的转化率为 91—97%。在红外光谱上 N-H 伸缩振动和酰胺 II 吸收峰的消失很明显地说明生成了 N-氯代基团, 酰胺羰基频率也向高波数方向移动了约 35 厘米⁻¹。当浓度 $c = 1$ 克/100 毫升时, 氯仿溶液在 25℃ 的粘度 $\eta_{\text{比液}}/c$ 是 0.63—0.71 分升/克 (奥氏粘度计, 毛细管直径为 0.32 毫米)。产物在 -15℃ 下贮存几个月, 活泼氯的含量只有微小的降低。

附 注

1. 氯化前必须将尼龙 66 再沉淀, 并仔细地干燥, 否则氯化过程将很慢也不完全^[3,4]。

2. 沉淀后的尼龙 66 的分子量从其特性粘数计算^[5,6]为 $\bar{M}_v = 27,700$ 。

3. 在本制备中只氯化了 1 克尼龙 66, 若几倍于此量也不难氯化。

4. 技术级的 1, 1, 2, 2-四氯乙烷可先用浓硫酸, 后用水和饱和碳酸钾溶液洗涤, 直到溶液无色为止, 1, 1, 2, 2-四氯乙烷用无水碳酸钾干燥一周后, 在减压下蒸馏。用标准的方法纯化和干燥乙醚和甲苯。

5. 次氯酸特丁基酯可用《有机合成》(Organic Syntheses)^[7]上所述的方法制备。

6. 为得到好的结果, 所有溶剂必须严格地干燥, 而且所有实验也必须在绝对无水的情况下进行。

7. 如果 N-氯代尼龙 66 沉淀出来时很细, 则很难过滤, 此时最好先滗去上层大部分清液, 然后用离心法分离出聚合物。

8. 氯化、分离、再沉淀应该不间断地进行。

9. 在滴定过程中或滴定之后, 可观察到有沉淀形成。出现这种情况并不影响测定的精确性。

其他制备方法

也可用碱金属次氯酸盐、次氯酸 (HOCl 在水中) 或光气溶液进行尼龙 66 的氯化^[3,4]。在尼龙 66 的氯化过程中, 特别是用光气溶液或元素氯时, 其聚合度有相当大的降低, 但用次氯酸正丁基酯氯化时, 分子量的降低非常小。

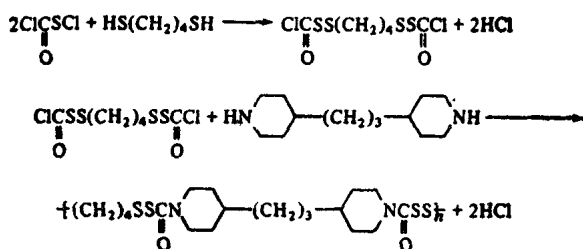
许多其他类型的 AABB 型或 AB 型聚酰胺, 以及其他一些不饱和聚合物, 也可用类似的方法氯化。但最后产物之最高氯化度、副反应、降解以及稳定性随原始聚合物的类型不同也有很大的不同。

参 考 资 料

- [1] Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, D-6500 Mainz, Germany.
- [2] Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01002.
- [3] H. Schottenberg and R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **143**, 153(1971).
- [4] H. Schottenberg and R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **18**, 175 (1971).
- [5] D. Braun, H. Cherdron, and W. Kern, *Praktikum der Makromolekulare Organische Chemie*, A. Hüthig-Verlag, Heidelberg, 2nd Edition, 1971; *Techniques of Polymer Synthesis and Characterization*, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 69.
- [6] H. G. Elias and R. Schumacher, *Makromol. Chem.* **76**, 23(1964).
- [7] N. Rabjohn (editor), *Organic Syntheses, Collective Vol. 4*, Wiley, New York, 1966, p. 125.

以 1,4-丁二硫醇和 1,3-二-4-哌啶基丙烷 为主的聚氨基甲酰二硫化物

聚(1,4-亚哌啶基-三亚甲基-4,1-亚哌啶基羰基
二硫四亚甲基-二硫羰基)



提出者: N. Kobayashi, A. Osawa 和 T. Fujisawa^[1]

复核者: R. F. Deveux 和 E. J. Goethals^[2]

实 验 步 骤

A. 1,4-亚丁基-双(二硫甲酰氯)

注意! 操作应在通风良好的通风橱中进行。在 100 毫升的三口烧瓶中装上搅拌器、温度计、滴液漏斗和干燥管。将 26.0 克 (0.198 摩尔) 新蒸好的氯硫基甲酰氯(注 1)和 30 毫升正己烷(注 2)加入瓶中。烧瓶及其所盛的反应物一起冷至 -10°C 。用 15 分钟的时间将 12.0 克 (0.098 摩尔) 的 1,4-丁二硫醇(注 3) 在 10 毫升正己烷中的溶液滴加到搅拌着的混合物中(注 4), 再用 5 毫升正己烷将残留的二硫醇洗到烧瓶中, 将所得到的非均相的溶液缓慢地温热至室温, 并在室温下搅

拌直到没有氯化氢放出为止(注5和6),在减压下彻底除去正己烷和过量的氯硫基甲酰氯,得到28.9—30.1克(95—99%)浅黄色的有臭味的液体(注7和注8)。

B. 缩聚

在一个高速掺合器中(注11),迅速地搅拌由2.67克(12.7毫摩尔)1,3-二-4-哌啶基丙烷(注9)、1.02克(25.4毫摩尔)氢氧化钠、20毫升氯仿(注10)和400毫升冷水组成的混合物。将3.95克(12.7毫摩尔)1,4-亚丁基-双(二硫甲酰氯)和60毫升氯仿组成的溶液迅速地加入上述混合物中,高速搅拌所得的混合物5分钟。用旋转蒸发器将氯仿抽走。抽吸过滤收集固体产物,用水和甲醇(注12)先后洗涤固体产物数次,最后在50℃真空干燥(注13)。产率接近定量。将聚合物在氯仿中溶解,然后再在甲醇中再沉淀的方法纯化(注14)。

鉴 定

分析:按 $(C_{19}H_{32}N_2O_2S_4)_n$,计算值: C50.86%, H7.19%, N6.24%, S28.58%; 实验值: C50.87%, H7.39%, N6.39%, S28.72%。

产物的红外光谱在 1670 cm^{-1} 处有羰基特征峰。聚合物溶于氯仿、对称四氯乙烷和间甲酚,不溶于 N,N -二甲基甲酰胺和六甲基磷酸三酰胺。聚合物的对数比浓粘度是1.86分升/克(氯仿,30℃,浓度为0.5克/100毫升)(注15)。将聚合物的氯仿溶液蒸发至干可制得透明、坚韧的薄膜。在紫外光照射下聚合物薄膜分解并放出硫化羰(注16)。用X射线测定证明聚合物是结晶的。在Yanaco MP微型熔点仪上测得聚合物的熔点为142—147℃。

附 注

1. 氯硫基甲酰氯从三氯甲烷硫基氯在浓硫酸中部分水解得到^[3,4],也可以从 Fluka 得到商品。

2. 正己烷应蒸馏并加钠丝干燥。

3. 1,4-丁二硫醇用蒸馏法纯化,沸点 $89-90^{\circ}\text{C}$ [22 托 (1 托 = 133.332 帕)]。

4. 因为反应放热很厉害,所以二硫醇应该缓慢地加入,以防止反应混合物的温度超过 0°C 。

5. 完成反应约需 1 小时。

6. 有时在反应瓶壁上有少量固体生成,用抽吸过滤的办法将它除去。

7. 因为 1,4-双二硫碳酰氯丁烷是分析纯和光谱均一的,在后来缩聚时可直接使用而不需进一步纯化。红外光谱上 $\nu_{\text{C=O}}$ 在 1770 厘米^{-1} 处, $\nu_{\text{C-Cl}}$ 在 790 厘米^{-1} 。核磁共振谱 (CDCl_3) 上有 $\delta 1.84$ (多重, 4H)。和 2.93 (多重, 4H)。曾想蒸馏产物,但不成功,因为它的热稳定性不好。

8. 建议将此试剂贮存在深冷冰箱中以避免变成棕色,如果在室温下放 24 小时就生成这种棕色。

9. 从日本 Tokyo 化学工业公司得到的药品是满意的,不需进一步纯化。

10. 氯仿中含有作为稳定剂而存在的乙醇,用等体积的水洗 5 次除去。

11. 为了迅速分散反应物,需用高速搅拌。复核者成功地使用了圆底烧瓶和转速为每分钟 4000 转的实验室搅拌器。

12. 甲醇有助于除去与水不混溶的溶剂,提高干燥的速度。在掺合器中搅拌有助于洗涤。

13. 复核者得到了橡胶状的物质,用水和甲醇洗涤,但用

透析的办法而不是用过滤来分离。

14. 复核者用 60 毫升氯仿溶解产物,再用 1500 毫升甲醇沉淀它。如果使用比较稀的氯仿溶液,聚合物以很细的悬浮物的形式沉淀出来,很难用过滤法分离。

15. 复核者没有得到原提出者那样高粘度的聚合物,得到的对数比浓粘度为 0.98 分升/克。另外他们发现只在 15 分钟内粘度就下降到 0.93。这种明显的降解,既发生在暗处,也发生在亮处。但提出者提供这种聚合物时并未说明这种性质。

16. 这是在主链上含有一 $\text{XSC}(=\text{O})\text{Y}-$ ($\text{X}, \text{Y}=\text{S}$ 或 N) 键的聚合物的共同特性^[3,5,6,7]。

其他制备方法

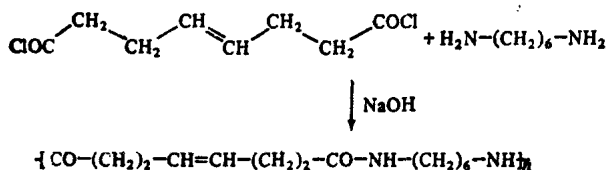
制备这类聚合物的其他方法未见报道。这个方法曾用于制备类似的聚(氨基甲酰二硫化物)^[7]。

参 考 资 料

- [1] Sagami Chemical Research Center, Kanagawa, Japan.
- [2] Rijksuniversiteit Gent, B-9000 Gent, Belgium.
- [3] N. Kobayashi and T. Fujisawa, *Macromolecules* **5**, 106(1972).
- [4] Nesh, *Appl.* 6,514,548; *Chem. Abstr.* **65**, 12112h(1966).
- [5] N. Kobayashi and T. Fujisawa, *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 1233(1972).
- [6] N. Kobayashi and T. Fujisawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 3165(1972).
- [7] N. Kobayashi, A. Osawa, and T. Fujisawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **11**, 553(1973).

用界面缩聚法制备聚(六亚甲基-反-4-辛烯-1,8-二酰胺)

聚(亚氨基六亚甲基亚氨基羰基-反-3-亚己烯基羰基)



提出者: G. Maglio 和 R. Palumbo^[1]

复核者: P. Maravigna 和 G. Montaudo^[2]

实 验 步 骤

将 1.39 克 (0.012 摩尔) 的 1,6-己二胺 (注 1) 和 0.96 克 (0.024 摩尔) 氢氧化钠溶于 300 毫升水中, 并置于 1 升的高速掺合器中 (注 2)。将掺合器调至转速最高, 尽可能快地将 2.51 克 (0.012 摩尔) 反-4-辛烯-1,8-二酰氯 (注 3) 和 60 毫升氯仿-己烷 (50/50 体积比) 配成的溶液 (注 4) 加到掺合器中。10 分钟后停止搅拌, 用中等孔径的玻璃砂漏斗过滤收集聚合物。

在掺合器中反复地用 300 毫升蒸馏水搅拌洗涤聚合物 (注 5)。并在玻璃砂过滤器中收集聚合物, 然后用丙酮仔细地洗涤。在 80℃ 真空烘箱中干燥 12 小时之后得 65—75% 的产物。

鉴 定

聚合物的对数比浓粘度为 1.8—2.3 分升/克(间甲酚, 浓度为 0.05 克/分升)。聚合物溶于甲酸、二氯乙酸和间甲酚。缓慢地蒸发其甲酸溶液可制得光滑的薄膜。

用 DSC 测定聚合物之熔融温度为 259℃(氮气下, 升温速度为 16℃/分)。用端基滴定法测定对数比浓粘度为 1.89 分升/克(间甲酚, 0.5 克/分升, 25℃) 的聚合物^[3]之分子量为 28,000±1000。

薄膜的红外光谱有下述酰胺基吸收峰: 1635(强), 1545(强), 1213(中等), 695(弱)和 590(很弱)厘米⁻¹。在 980 厘米⁻¹处有很尖锐的反双键吸收峰。用非常干燥的样品进行元素分析, 按(C₁₄H₂₄N₂O₂)_n, 计算值: C 66.66%, H 9.52%, N 11.11%; 实验值: C 66.24%, H 9.84% N 11.14%。

附 注

1. 1, 6-己二胺应从干燥的甲苯中重结晶两次后在干燥的氮气下贮存。

2. 掺合器缸事先应在冰箱中冷却, 用铝箔盖好, 再用塑料帽盖好。穿过铝箔插入一个广口漏斗, 用来加二酰基卤化物。

3. 反-4-辛烯-1, 8-二酰氯可用反-4-辛烯-1, 8-二酸^[4]和过量的亚硫酰氯回流 4 小时而得到。二酰氯粗品通过一支 10 英寸(1 英寸 = 0.0254 米)的 Vigreux 柱在减压下蒸馏两次, 沸点 90℃, 压力为 0.05 托(1 托 = 133.332 帕)。

4. 试剂级氯仿中的乙醇(作为稳定剂)在使用前应按下法除去: 100 毫升氯仿用水洗两次, 然后加氯化钙静置 3 小时, 最后通过一支 1×7 英寸充满 Merck 碱性氧化铝的柱子。弃去 15 毫升前馏分, 在氮气下收集纯化后的氯仿。试剂级的正