

〔苏〕P·X·弗列德利娜著
Ш·А·卡拉佩特扬

调节聚合与 新型合成材料

成都工学院化学纤维教研组译



中国工业出版社

調節聚合与新型合成材料

〔苏〕P·X·弗列德利娜、И·А·卡拉佩特揚 著

成都工学院化学纖維教研組译

中国工业出版社

本书系以苏联出版的“调节聚合与新型合成材料”一书节译而出版的。该书第一章调节聚合反应和第三章调节聚合物的转化由 P. X. 弗列德利娜编写，其余章节由 Ш. А. 卡拉佩特扬编写。

本书深入浅出地介绍了一种新型材料的新合成方法——调节聚合反应。借此聚合反应可由天然气或石油加工废气等廉价的原料制得各种不同的合成材料，如纤维、塑料等。此外，书中对新型合成纤维——艾南特（耐纶 7）的制造与性能作了较详尽的叙述，它同卡普隆（耐纶 6）和耐纶 66 比较，具有更优良的性能。

本书可供从事高分子专业的初级研究人员，一般工程技术人员参考。同时，亦可供中、高等化工院校高分子专业及基本有机合成专业的师生阅读，此外，对于具有中等文化程度的读者亦有所裨益。

本书由成都工学院化学纤维教研组组织翻译。参加工作的有毛柄权、陈世英、阳道元、何勤功、罗鸿烈、刘双成、关吉勤、李福绵、陈稀等同志。并由长春应化所谢洪泉同志校。

Р. Х. Фрейдлина и Ш. А. Карапетян
ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ И НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН СССР, МОСКВА-1959

* * *

调节聚合与新型合成材料

成都工学院化学纤维教研组译

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路10号）

（北京市书刊出版事业群登记出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本787×1092 $\frac{1}{32}$ ·印张3·字数63,000

1963年12月北京第一版·1963年12月北京第一次印刷

印数0001—2,742·定价(10-6)0.41元

*

统一书号：15165·2768（化工-247）

目 录

第一章 合成材料与调节聚合反应	1
高分子化合物	2
聚合物与单体	5
双官能团化合物	8
聚合反应	12
调节聚合反应	16
第二章 调节聚合反应工艺	22
激烈反应的抑制	25
一些理论	34
温度与时间	36
调聚物的分离	40
第三章 调聚物的转化	43
第四章 艾南特纤维	50
纤维的生产	54
能形成纤维的聚合物	59
纤维的强度	63
艾南特纤维的性能	68
有规与无规排列	73
第五章 其他材料	79
塑料与增塑剂	79
纤维	82
香料	87
后 记	91
参考文献	92

第一章 合成材料与调节聚合反应

随着有机合成工业的发展，合成物质的实际应用范围也不断地扩大。1842年，著名的俄国化学家 H. H. 齐宁找到了由苯转变为苯胺的化学反应方法，15年以后，这个方法得到了工业生产，成为世界上苯胺染料工业的基础。有机合成工业就是在这个时期兴起的。染料、药物、香料、农药、炸药、照相材料、人造燃料、塑料、合成橡胶以及化学纤维，所有这些只是不胜枚举的合成物质和材料广泛应用于日常生活和技术上的一部分而已。

虽然，合成材料在最初发现时，只是作为天然物质的代用品，然而它们却早已具有独立的，非常重要的意义。这一点是无须证明的。

近几年来，高分子化合物——合成橡胶、塑料、人造纤维和合成纤维在合成材料中获得了特殊的意义。

由于有机化学在19世纪末期和20世纪获得的成就，使高聚物领域的建立就成为可能了。化学结构理论的创始人、伟大的俄国科学家 A. M. 布特列洛夫的研究工作，对于高聚物化学和技术的发展具有重大意义。他差不多在100年前就研究了聚合反应过程。

高聚物工业之所以能够迅速发展，是因为它的质量高，同类似的天然物质比较起来又很便宜，同时组织生产所需的投资也很少。譬如，从生产成本、劳动力消耗和基建费用来看，棉纱比粘胶丝贵1—2倍，天然丝则比粘胶丝贵4—19倍。

科学院院士 Н. Н. 謝苗諾夫在他的一篇論文中举出了一些很有意义的數據，說明了高聚物工业的发展远景。1956年，世界上各种聚合物的产量共計 800 万吨左右。而現在的发展速度是如此之快，以致 15—20 年后年产量可达 3000 万吨。这类材料很輕（比重只有 1.3 左右），如果按体积来比較，那么这个数值就接近于世界的鋼产量（約为 3600 万立方米）。

生产合成材料的主要原料是石油、石油气、纖維素和炼焦化学工业的产品。平均每生产 1 吨聚合物，要消耗石油或石油气約 2.5 吨。据計算，生产 3000 万吨聚合物所消耗的石油和石油气，还不到世界总产量的 5 %。由此可以看出，制造合成材料用的原料，实际上是取之不尽，用之不竭的。

不久以前，在制造已知的各种合成材料的有机化合物中，只含有为数不多的几种元素，如碳、氢、氧、氮、硫及其他某些元素。

由于工业部門和其他使用部門对合成材料的要求越来越高，就迫切需要扩大原料（单体）的范围，因而便引入了含氟、磷、硅、鈦、鋁及其他元素的化合物。

把元素有机化合物引进合成材料的制备領域里，能够制备出具有耐热、耐化学作用等性能指标极高的合成材料，这些性能只依靠純有机聚合物是达不到的。

高分子化合物

最简单的有机物质是甲烷，它的分子是由一个碳原子和四个氢原子組成，就是說，总共是由五个原子組成的。纖維素分子（构成一切植物組織的物质）含有各种原子近 30 万个。这是低分子物质与高分子物质的两个鮮明的典型代表。它們

之間的界限在哪里？从低分子化合物过渡到高分子化合物是不是一个完整的連續过程？物质的性质随分子量的增加是怎样改变的呢？

为了回答这些問題，讓我們来研究最简单的有机化合物——烷烴同系物。在这类同系物中的第一个成員是甲烷或者称为沼气，它在 -162°C 时轉变为液体，在 -183°C 时固化。它的化学式为 CH_4 。

乙烷(CH_3CH_3)、丙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$)和丁烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)也都是气体，它們的沸点依次增高，丁烷的沸点为 $+0.5^{\circ}\text{C}$ 。再下面的几个同系物是戊烷、己烷和庚烷，它們是液体在 36°C 至 100°C 沸騰。再增加次甲基(CH_2)的数目，沸点和熔点会逐渐增高。这类物质的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

$n=12-16$ 的物质是高沸点的液体($200-300^{\circ}\text{C}$)。当 $n=20-25$ 时是固体石腊状物质，熔点 $45-60^{\circ}\text{C}$ ，易溶于有机溶剂。而 $n=100$ （原子量大于300）时已是結晶物质，非常难溶于有机溶剂，温度超过 100°C 时才熔化。

这些碳氢化合物存在于天然原料之中，并可从原料中以純态分出。如石油是多种液态碳氢化合物的混合物，此外还溶有气态和固态的碳氢化合物。气态碳氢化合物存在于天然气中，而固态碳氢化合物可在石腊或石腊的矿层中找到。

分子中有300个原子的碳氢化合物，还远未达到极限，这种物质既不坚固又无弹性。化学家已用各种方法制得了分子中含有数万、数十万个原子的碳氢化合物。我們將要詳細地介紹其中一种方法——聚合反应。而現在我們要指出的，只是通过这种反应获得任意个原子数目的一系列碳氢化合物。这些合成碳氢化合物的性质随着分子大小的增加逐渐发生变化，正如从石油中分离出的物质一样。

含有 20—100 个碳原子的低分子碳氢化合物是液体或半固体。化合物的原子数目再多一些就成为固体,但还是不坚固的。最后当碳原子数目达到1000—3000时,就形成坚固而具有弹性的固态高分子物质。

这样,就在低分子和高分子化合物之間出現一系列連續的轉变,在它們之間沒有明显的界限。可以近似地認為当分子量近于 10000 时,开始出現高分子化合物的特性。这个数目相当于分子中平均含有1000个原子。

高分子化合物是怎样形成的?它們的化学性质又怎样呢?

所有的合成物质和某些天然高分子化合物(例如纖維素)都是由数目众多的所謂单体的简单分子彼此連結而成的。可以說,由于高聚物是由相同的分子鏈节构成的,因此它們性能的差別取决于构成长鏈的这些鏈节的数目。其結構也决定着高聚物的基本性能(如硬度、强度、柔性、塑性、弹性等)。

我們要記住,这些特性不仅为合成高聚物所具有,很多天然物质也是有的。动植物机体也是借高分子化合物来維持生存的。特別重要的是蛋白质,它是生命的重要基础。血素蛋白质、皮肤蛋白质、肌肉蛋白质、植物蛋白质都是高分子化合物。这些化合物是在自然界中形成的,构成的方式要比合成高聚物复杂得多。

蛋白质是由已知的約30多种不同的氨基酸构成的。如果認為一个蛋白质的分子平均由1000个不同氨基酸基团(остаток)所組成,那末可能組成各种蛋白质的全部数目可达 10^{1300} 。为了理解有1300个“0”的这个不可思議的数目的大小,这里講一个事实就足以說明,即整个地球只不过含有 10^{50} 个原子左右,也就是說1后边有50个“0”。由这一比較便可以理解

到，由二、三十种氨基酸构成自然界中不同形态的蛋白质的可能性，以及在研究蛋白质结构的人们面前摆着多么巨大的困难！

下面我们只谈谈以合成方法获得的高分子物质，为了简便起见，我们简称它为聚合物。

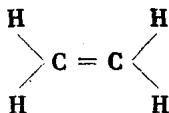
聚合物与单体

单体是制备聚合物的原料，除少数者外，大多数单体不是以成品的形式存在于自然产物中，而由化工原料来合成的。

单体就是一些彼此可以化合而生成聚合物分子的有机物质，它们的分子量基本上都不大。单体本身有不同的聚集状态，即气态、液态及固态。但是从化学方面来看，并非所有物质都能作为单体。单体应当具有某些特殊的性质。

下面通过几个实例来看看化合物要具备什么样的结构才能用来制造聚合物。

最简单的一种单体是乙烯，它是石油加工过程中生成的气体。乙烯的分子由两个碳原子和四个氢原子构成。其化学结构用下式表示：



碳是四价的元素，也就是说它和邻近的原子形成四个化学键。

在乙烯中两个碳原子之间以双键连接。从形式上看来，碳原子的四个键全部被耗尽，就与称为饱和化合物的甲烷、乙烷和其他烷烃一样。

甚至可以說碳原子以双键连接比单键牢固。但是实验証

明所有含双键的物质都是不饱和化合物，因此有较大的化学反应能力。双键在各种外界作用的影响下很容易断开（关于这点后面将有较详细的叙述），键断开后所形成的分子是非常活泼的，彼此之间可以结合成长链。用这种方法所获得的每个聚乙烯分子是由 500—1500 个乙烯分子构成的。

聚乙烯以及用聚合反应所获得的其他任何聚合物的组成，和原料单体的组成没有什么区别。乙烯的一个碳原子上有二个氢原子，在聚乙烯内碳和氢原子也保持着这一比例。

还知道很多其他在实用上很重要的具有双键的不饱和单体，它们经聚合可以制成很宝贵的聚合材料。例如，从丁二烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)可得到合成橡胶，从氯乙烯可以得到聚氯乙烯及氯纶纤维等。

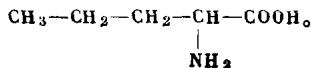
然而，要形成聚合物不一定在单体分子中非有双键存在不可。还有许多不具备双键的单体，它们有二个(或更多)的活泼点，即所谓官能团。如 ω -氨基酸^①，它的碳链的一端有

氨基 $-\text{NH}_2$ ，而另一端有羧基（酸基） $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ 。这类单

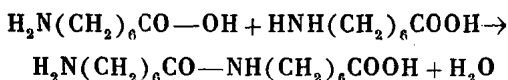
体称为双官能团化合物。

从双官能团单体获得高聚物是用缩聚反应来实现的。这个反应使单体分子相互作用形成高聚物，同时析出低分子物质如水、醇、氨等。因此所形成的高聚物的组成和起始单体不

① ω -氨基酸在自然界是找不到的，只能用化学方法来获得。它的氨基位置和天然氨基酸（ α -氨基酸）不同， α -氨基酸中氨基位于羧基的旁边



同。这就是聚合反应和缩聚反应的主要差别。我們已經知道在聚合反应中聚合物和单体的組成是相同的，就是說单体分子进行简单的加成反应。我們將氨基庚酸的缩聚反应作为 ω -氨基酸类的一个代表写成如下的反应式：

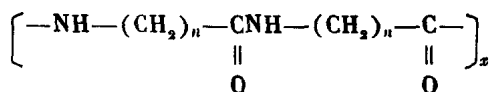


我們所写的只是二个分子的氨基庚酸的反应式，用这种方法可使数百个单体分子彼此化合而形成长鏈的高聚物。鏈是由次甲基($-\text{CH}_2-$)和每隔一定距离的酰胺基($-\text{C}-\text{NH}-$)

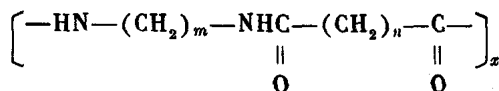
$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

两者交替排列而組成的，这种高聚物称为聚酰胺。

艾南特(энант)，即耐綸 7 ($n=6$)，卡普綸(капрон)，即耐綸 6 ($n=5$) 以及由 ω -氨基酸制得的某些其他聚酰胺，都具有如下的结构：



耐綸型聚酰胺类是由二元酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 及二元胺 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$ 生成的，结构略有不同，



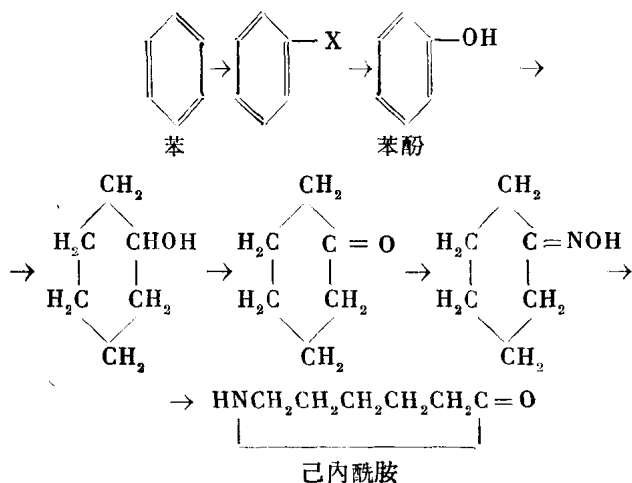
x 在所有情况下等于 80—100。

已知的各种双官能团单体还有很多，它們都可用来制备合成纖維和塑料。

双官能团化合物

双官能团化合物（双官能团单体）在现代化学上有着卓越的作用，它可用来制造各种合成材料（纤维、塑料、润滑油、香料等）。1955年全世界生产的30万5千吨合成纤维当中，用饱和的双官能团单体制成的达22万吨，即占70%以上。同时，双官能团化合物本身通常都是由化学原料或天然原料经过复杂的加工而制得的。

为便于说明，我们写出制取己内酰胺的化学反应式作为实例。用己内酰胺可以生产众所熟知的卡普纶纤维。



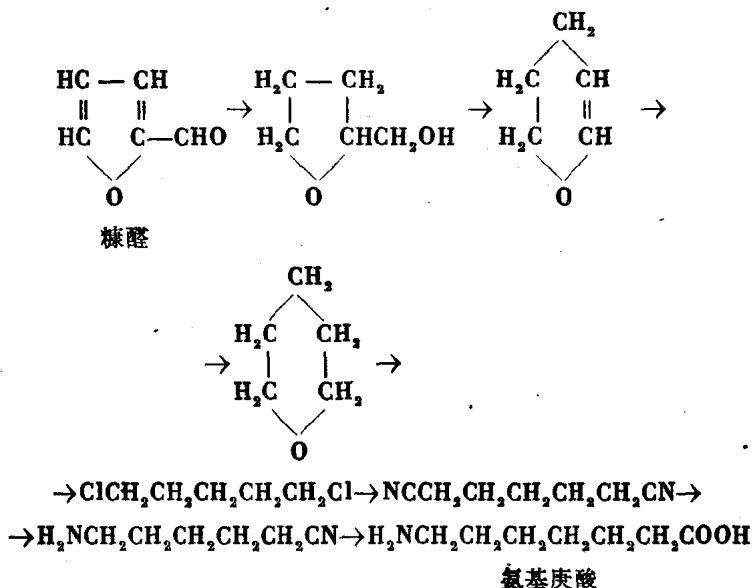
卡普纶为聚酰胺类的一个代表。与其最相近的是艾南特，它是苏联科学家于1951—1953年在中间试验的条件下首创出来的。氨基庚酸早在1902年就为化学家所发现，但是由它制备各种聚酰胺的可能性在20年前才有报导。

在艾南特出现之前，聚酰胺类中在工业上以合成方法所

能得到的只是卡普綸和耐綸两种，而且耐綸的起始原料也是苯。

这里会产生一个问题：科学家们既然早已知道了获得新的有宝贵价值的纖維的可能性，那么为什么研究它的生产方法竟需要这么长的时间呢？难道对这一问题的重视不够吗？不，恰好相反，为建立 ω -氨基酸的工业合成方法曾付出了相当大的努力，然而并未获得成就——实验室中研究出来的一切方法效率均很低。

近几年来，已经研究出由糠醛合成氨基庚酸的方法，人们认为它是最实用的方法。其反应式为：



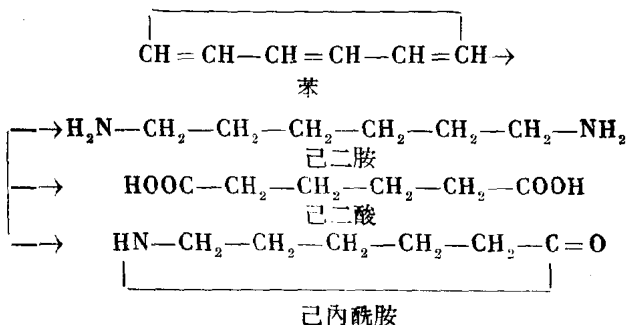
虽然由植物废料（棉籽壳，玉蜀黍棒等）提取糠醛既较易又价廉，但上述方法过于复杂，甚至在实验室的条件下用这种方法都得不到氨基庚酸的纖維。

聚酰胺纖維方面德意志民主共和国的权威专家克拉列与西德霍普夫两位教授在不久前出版的書里着重闡述了 ω -氨基酸的特殊意义和突出的工业价值，并作出結論：除氨基十一酸（可制丽絢纖維）外，其他的高級氨基酸因实际上无法获得，所以在作为聚酰胺的原料方面还不具有工业意义。需要指出，氨基十一酸在国外是从天然原料（蓖麻油）中制取，但其过程也极为复杂。

由此可見，問題不在于对制取 ω -氨基酸重視不够，而是因为实际合成上有困难。困难何在呢？为什么对某些双官能团化合物能够建立起最經濟的工业生产方法，而另一些化合物实际上結構相似，例如己內酰胺与氨基庚酸仅差一个碳原子就不能这样做呢？

我們回头来研究制取己內酰胺的反应，看一看为了使苯能变成双官能团化合物，它能发生怎样的变化。初看起来，含有氧和氮原子的己內酰胺分子与只含有碳和氢原子的苯分子之間差別很大。

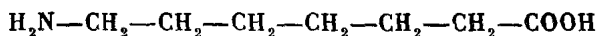
实际上并不完全如此。我們可将苯的化学式写成略与平常不同的形式，所有的原子位于一条綫上，而且写出由它制得的重要单体的分子式：



己二胺和己二酸是制取耐綸和其他聚合物的中間产物。

从上面单体的分子式可以看出，它們都含有六个碳原子，也就是說与苯所含的碳原子数相等。可見，单体分子的基本結構，即“碳架”在苯的分子中就已存在了。在这种情况下，苯环上某处碳原子間的鍵发生断裂，并且在断裂处加上不同的原子，但并不形成新的碳-碳鍵。

我們把氨基庚酸的分子展开式写为：



我們看到氨基庚酸有七个碳原子，同苯相比，仅多一个碳原子。但分子鏈长了一点，这就給氨基庚酸的制备造成了相当大的困难。

問題在于广泛易得的天然原料中，竟沒有这样的化合物；既在本身組成中含有适于形成氨基庚酸的碳架，又能使我們在工业上用便利的，在經濟上合算的生产方法制备出来（如与由苯制备己內酰胺的类似方法）。

因此，化学家就面临着用人工合成的方法来制得氨基庚酸的碳架，也就是在碳原子間建立新鍵的任务，同时要使碳原子的数量恒定，排列順序严格不变。这就是主要困难的所在。

在这一方面經典有机化学所能提供的既經濟而又适用的生产方法是极少的。

在合成双官能团化合物方面所存在的困难，借不久前发现的調节聚合反应(теломеризация)可得到解决。然而在叙述調节聚合反应之前，我們必須詳細地討論一下聚合反应。因調节聚合反应和聚合反应在机理上有許多共同之处，这样将会有助于我們进一步了解調节聚合反应。

聚合反应

我們已講过，聚合反应是不飽和化合物分子間的加成反应。我們也談到，这些不飽和化合物含有双鍵，很活泼，反应能力很大。

例如，把乙烯与氯气两种气体相混合，不需要任何激发，甚至在很低的溫度下，它們之間就能自行反应，而生成低分子的液态物质——二氯乙烷 $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。为了便于比較我們再指出，将氯引进飽和烴的分子中（如乙烷），气体的混合物需要强烈地加热或用紫外光照射，若要使不飽和化合物进行聚合反应，单凭这些化合物本身的活性是不够的，需要用某种方式来激发。激发方式有高溫、光照、放电、輻射等作用，而最广泛使用的是各种添加物，即所謂催化剂的作用。少量催化剂加入化合物中就能加速化合物彼此間的相互作用，而本身在反应終了时維持不变。

除了催化剂以外，聚合反应还使用另一种性质的添加物，它們不仅激发反应、引发反应，而且本身在反应終了时也起了变化。这种添加物称为引发剂。

引发剂是一些这样的化合物，在其分子受热到不高的溫度时，就分解为两个或更多个化学活性极大的粒子。最简单的一种引发剂就是大家都知道的过氧化氢，它的分子式是 H_2O_2 ，或以展开式表示： $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 。在过氧化氢和广泛地用作引发剂的各种有机过氧化物中，氧原子間的单鍵是不稳定的，受热时容易断开而生成两个粒子——游离基。因为这些粒子有着未被飽和的余价，所以被称为游离基。

如果是过氧化氢，就生成結構很简单的羟基—OH。有机过氧化物与其他引发剂的結構要复杂得多，所以我們不准

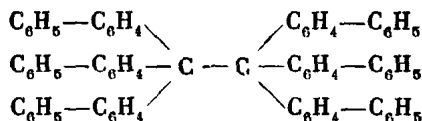
备列举它们的分子式。

考虑到在最简单的不饱和化合物转变为合成材料的过程中,游离基起了重要的作用,所以我们想比较详尽地叙述它。

游离基在不久前还认为是可能不存在的,因为在期望它们生成的时候,化学家们得到的总是它们每两个相互化合的产物。产生这个现象的原因是由于游离基的化学性质异常活泼。它们不是以双键形式加成,就是互相化合,或者是参加其他的反应而转变成饱和的分子。

不应该认为游离基是某种想象的或假设的粒子,或它们的存在仅仅是出于理论上的推测。很多的物理方法与化学方法使人们能够发现它们的存在并研究它们的性质,特别是平均生存期,也就是带着未饱和价的游离基以游离状态存在的时间。对于大多数碳原子上带着不大的原子或原子团的游离基,例如甲基 $\text{CH}_3\cdot$ 和乙基 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$,这个时间等于千分之几秒。

如果以较大的原子基团(或强负电性的)替代游离基中的氢原子,那么游离基的反应能力就下降,而生存期就增长。所以某些游离基可以无限期地存在于固体状态或溶液中,它们的存在可以用通常的化学方法来测定。例如,六-(联二苯基)-乙烷



甚至在 5°C 的溶液里也能完全分解为游离基

