

論綫型聚合物的結構

В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский

大家知道,長鏈型分子具有柔順性,因而在熱運動影響下會卷曲。亦正是這柔順性使得聚合物具有高彈性質和異常的物理性質。在晶態及非晶態聚合物形變時的定向現象中,以及在聚合物溶液的流動過程中,鏈型分子改變本身形狀的能力表現得特別顯著。近年來所開展的對鏈型分子在不同溶劑中的形狀的研究、製取一系列圓球狀的綫型聚合物的可能性、以及其他的許多實驗資料都最後證實了鏈型分子易於卷曲的假說。這已為近代下述二種概念發展的根據,即關於鏈型分子在非晶態聚合物中的排佈特徵以及聚合物在結晶時規整的特性。由此產生了把聚合物看作是鏈型分子雜亂纏結着的體系這樣的概念。但是分析近代物質結構方面的數據所得出的結論是:由於按 C—C 鏈旋轉而有柔順性的鏈型分子,若是雜亂纏結着的,那末它們堆砌的緊密程度是不可能使聚合物獲得像實驗觀察到那樣的密度值的。

另一方面,從已有的電子顯微鏡的一些觀察結果表明:聚合物中的鏈型分子在某些情況下與卷成小球狀的分子體系相符;而在另些情況下則與鏈束狀的體系相符,在這些鏈束中分子鏈與相鄰的同樣分子鏈有着明確的分界。

因此,一般所採用的在非晶態聚合物中的分子排佈圖形必須重新加以考慮。

按照我們的觀點,非晶態聚合物或係由形成小球的卷曲着的鏈所構成,或係由集成小束狀的舒展開的鏈所構成。因為鏈束本身具有不可避免的柔順性,用這種模型就能夠很好地解釋由束狀鏈所組成的聚合物的機械性能以及其他物理性能的特點,這個模型也應當具有某些不同的結構歷程。例如:鏈束區的鬆散,(在這區域內鏈卷曲成蜷綫形)或鏈束的某區段與另一區段繞 C—C 鍵的同調旋轉就可能是歷程的一種。自然,對這一問題尚須作進一步的結構研究。同樣,也必需研究根據這個模型所建立的彈性聚合物的形變統計理論。應該指出,上面所述關於非晶態聚合物的結構特性的概念,不僅對高彈狀態及玻璃狀態,而且對粘流狀態也是這樣。其實,衆所周知,許多具有棒狀分子的低分子液體內部就包含着分子束:每個分子都被其他的分子包圍着,並且這些分子主要是按同一的定向軸排佈的。雖然這些分子束(有時稱做分子堆)在熱力學上並不穩定,可是無論如何在這些液體中它們總存在着的。聚合物就更是這樣。在這裏我們着重指出,由於現在已清楚地了解聚合物的機械鬆弛過程有推遲性,長鏈分子束的壽命應該是極長的,而在玻璃化狀態分子束實際上不發生改變。

這些關於非晶態聚合物結構的概念,自然就要求更改對晶態聚合物結構的概念。如今普遍流行着的晶態聚合物的結構圖形為由整個分子鏈所結合着的、不大的規整區域的體系,並且這些分子鏈相繼穿越過規整堆砌的鏈區及纏結着的鏈區。這種圖形不可能像一般所說的那樣正確。這其實從純幾何的概念即可得出:既然有序區的大小和有序區之間的距離是足夠清楚的,就不可能把聚合物設計為分子鏈先從有序區穿出,再混雜起來,然後重又形成有序區這樣一個模型。毫無疑問,同一分子鏈是會穿過若干個有序區及無序區,然而,在這裏鏈並沒有越出分子束的邊界,並且是以整個束長與四圍分子基本上保持着鄰接的關係。

在上述這種模型中,聚合物的規整度取決於鏈型分子束的結構,因為全部分子束都是同一種

類型。至於分子束的規整性則依賴於分子的旁向規整度和整個束中有序區與無序區的交替情況。當有序區長大時，在分子束內部不可避免地要產生機械應力，上面所說的交替情況則與這應力有關。這些能够阻止有序區繼續成長的應力，可以在頗大程度上受有序區及無序區在分子束中的交替現象而削弱。這裏提出的非晶態及晶態聚合物的分子結構模型，應該通過對結構的研究和對聚合物各種物理性質的分析而使之更確切。由一個個別卷曲成小球狀分子所組成的聚合物體系，它們的結構應該作為特殊研究對象來討論。

結 論

1) 考察近代物質結構的數據和聚合物研究的最新結果，認為有必要時一般所已接受的，非晶態及晶態聚合物中分子排佈的圖形重新加以考慮。

2) 提出了非晶態及晶態聚合物的新分子結構模型。

[譯自 Коллоидный Журнал 19, 131 (1957); 李仍元譯, 沈文健校.]

製

備

新型聚合物的機械製備方法

В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова,

М. С. Ахутин, Г. Л. Слонимский

現時代，各工業部門對高分子化合物製品提出了極其繁雜的要求：高度的抗熱性，優良的機械加工性能與介電性能，抗水性與抗化學腐蝕性，長期使用中性能的穩定性，耐寒性以及耐油耐汽油性等。但在現有各類型聚合物中，還沒有一種能充分滿足上述綜合要求。因此有必要將各種不同類型的聚合物進行配合，使其相互作用，以求生成兼具多種要求性能的物料。

近幾年來刊物上曾發表過一些論文，描述幾類新型聚合物的製備與性能，此即所謂以兩種或數種聚合物，或聚合物與單體所形成的鑲嵌與接枝聚合物 (блок- и привитые полимеры)。這些論文介紹了主要以化學方法按游離基性反應歷程所製得的鑲嵌與接枝聚合物^[1-11]。

除化學方法外，製造鑲嵌與接枝聚合物還能應用藉強烈機械作用使聚合物裂解的機械方法^[12]。在強烈機械作用之下聚合鏈斷裂並產生游離基，游離基彼此作用組成新的化學鍵，因而生成新型聚合物^[13-15]。

人們早已知悉天然橡膠與合成橡膠在機械作用(冷捏和)之下能產生游離基。但當捏和時游離基的發生却在不久以前才得到直接證實^[17]。為此，曾於聚合物中引入游離基受體，游離基受體即與剛產生的聚合物游離基起反應，同時阻礙了後者彼此間的相互作用(試驗是在惰性氣體中進行的)。結果，發現橡膠在機械裂解時分子量降低，而降低程度與引入物的耗量相當。

關於多種高分子物在各種機械作用下裂解時游離基的生成，已載於許多論文中^[18]。

我們在 М. П. 沙卡科夫設計師參加下設計了一種製造鑲嵌與接枝聚合物的專門設備，這種設備與捏和橡膠用的捏和機相似。

設備的主要部分為兩塊阿基米德螺綫型的螺旋磨盤，物料在其中研磨。兩磨盤間之間隙可自由調整。下磨盤以每分鐘 30 轉速度旋轉，上磨盤固定不動。操作於惰性氣體介質中進行。物料加入量為 10 至 20 克。

我們對具有形狀不同、尺寸不同的凸齒與凹槽的各種螺旋磨盤進行了試驗，其中效果最好的

有以下兩種形式：

一、凸齒剖面為矩形、凹槽深度不等的螺旋磨盤(圖 1)；

二、凸齒剖面為惠氏螺紋的螺旋磨盤(圖 2)。

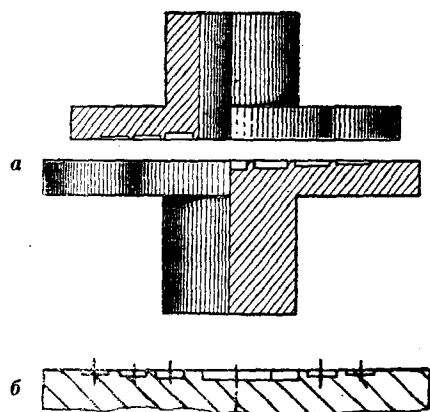


圖 1. 凸齒剖面為矩形、凹槽深度不等的螺旋磨盤
a——示意圖； b——凸齒剖面。

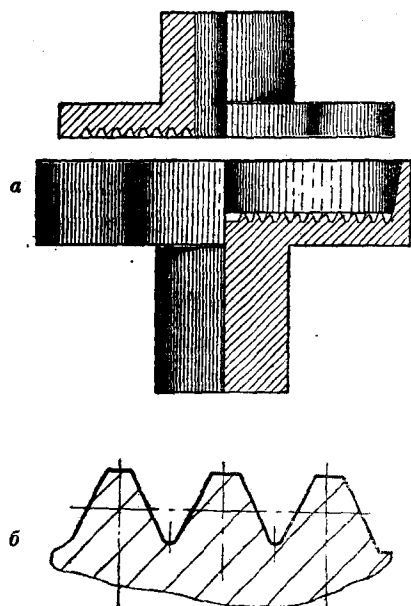


圖 2. 具有惠氏螺紋型凸齒的螺旋磨盤
a——示意圖； b——凸齒剖面。

第一種形式的磨盤用於組合低分子脆性樹脂與彈性體較適宜，第二種則供組合各種彈性體較適宜。

設備的操作在室溫下進行。(今後擬裝設專門附件，使設備能於低溫與高溫下工作。)

我們曾用機械裂解方法以不同比例的丁腈橡膠與綫型酚甲醛樹脂^[20]、環氧樹脂、精製煤瀝青進行結合，製得一系列鑲嵌聚合物。製備此等鑲嵌聚合物所需時間為 4—5 分鐘。在大量低分子樹脂中混以少量丁腈橡膠所製得的鑲嵌聚合物，其韌性增高，且具有為純樹脂所缺少的顯著彈性。丁腈橡膠與少量樹脂(如綫型酚甲醛樹脂)結合生成的鑲嵌聚合物，相對伸長率與永久伸長率仍保持於標準範圍之內，但強韌性則大大提高。

圖 3—5 為以測力計所測得之各種鑲嵌聚合物之熱機械性能變化曲線。在鑲嵌聚合物中一

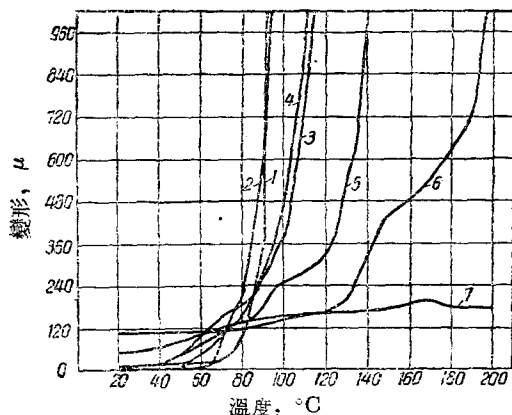


圖 3. 變形與溫度之關係(應力 $\sigma = 0.07$ 千克/厘米²)。

1—綫型酚甲醛樹脂； 2—基於綫型酚甲醛樹脂與丁腈橡膠之鑲嵌聚合物，重量比為 4:1； 3—同上，3:1； 4—同上，2:1； 5—同上，1:1； 6—同上，1:2； 7—丁腈橡膠。

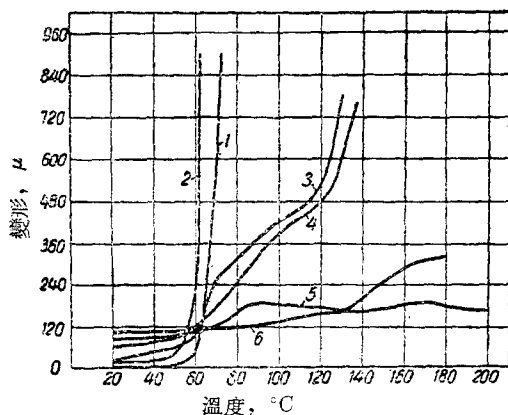


圖 4. 變形與溫度之關係(應力 $\sigma = 0.07$ 千克/厘米²)。

1—環氧樹脂； 2—基於環氧樹脂與丁腈橡膠之鑲嵌聚合物，重量比為 5:1； 3—同上，2:1； 4—同上，1:1； 5—同上，1:2； 6—丁腈橡膠。

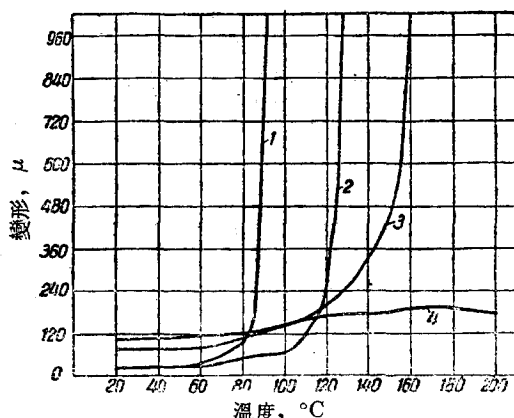


圖 5. 變形與溫度之關係(應力 $\sigma = 0.07$ 千克/厘米²).

1—精製瀝青； 2—基於瀝青與丁腈橡膠之鑲嵌聚合物，重量比為 5:1；

3—同上，2:1； 4—丁腈橡膠。

種樹脂含量約達 50% 時，則在較小應力與較低溫度下此鑲嵌聚合物仍能轉變為粘稠流動態。若提高鑲嵌聚合物中橡膠之含量，則其熱機械性能將逐漸接近彈性體。鑲嵌聚合物能溶於二種原始組分均能溶解之溶劑中，或溶於樹脂與橡膠二者之一所能溶解之溶劑中，此點為其特性。含多量熱固性樹脂的鑲嵌聚合物能於受熱變定(酚甲醛樹脂，環氧樹脂)。

目前，除以樹脂與彈性體進行結合外，尚在進行各種彈性體間結合的工作，以及以聚合物與單體為基礎製備接枝聚合物的研究。

以機械方法在上述設備中製取鑲嵌與接枝聚合物，較以化學方法製取有極大優點。機械方法試驗迅速簡便，而化學合成則繁雜費時。

塑料研究所正在製造的供製備鑲嵌與接枝聚合物用的連續生產設備將能使這一有價值的方法採用於工業中。

參 考 文 獻

- [1] Mark, Angew. Chemie, **67**, № 2, 53 (1955).
- [2] H. Melville, Trans. a. J. Plast. Inst., **23**, 53, 146 (1955).
- [3] A. Woodward, G. Smets, J. Polym. Sci., **17**, 83, 51 (1955).
- [4] R. Carlin, D. Hufford, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4200 (1950).
- [5] R. Hayes, J. Polym. Sci., **11**, 531 (1953).
- [6] A. Dunn, B. Stead, H. Melville, Trans. Farad. Soc., **50**, 279 (1954).
- [7] D. Coleman, J. Polym. Sci., **14**, 73, 15 (1954).
- [8] G. Smets, M. Claesen, J. Polym. Sci., **8**, 289 (1952).
- [9] C. Bamford, A. Jenkins, Nature, **176**, 4471, 58 (1955).
- [10] D. Mets, R. Mesrobian, J. Polym. Sci., **16**, 82, 345 (1955).
- [11] G. Bloomfield, Rubb. W., **131**, 3, 358, 418 (1954).
- [12] D. J. Angier, W. F. Watson, J. Polym. Sci., **20**, № 95, 235 (1956).
- [13] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН СССР, **108**, № 4, 662 (1956).
- [14] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, ЖФХ, **30**, № 8, 1903 (1956).
- [15] Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, Сб. Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости, Госхимиздат, 1955, стр. 100.
- [16] Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, ДАН, **83**, № 3, 523 (1953).
- [17] G. Auye, C. Moore, W. Watson, J. Polym. Sci., **19**, 91, 1 (1956).
- [18] Н. К. Карамбойм, статьи в сб. Научные труды Московского института легкой промышленности им. Л. М. Кагановича, сб. 6, 45 (1956); сб. 7, 53 (1956).
- [19] W. Watson, D. Wilson, J. Sci. Instr., **31**, 98 (1954).

- [20] Б. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, ДАН СССР, **112**, № 3 (1957).
- [21] В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ЖФХ, 5, 530 (1949).

[關吉勳、劉雙成譯自蘇聯“化學工業”雜誌 1957 年第 2 期]