

苏联高分子化学研究工作近况*

一. 有机及高分子辐射化学

錢保功

随着原子能和平利用事业的发展, 辐射化学的科学研究工作亦相应展开。苏联在这方面的研究工作约有十年的历史, 自举行了全苏的和国际的和平利用原子能会议后, 辐射化学的研究工作更向纵深发展, 并在 1957 年举行了第一次全苏辐射化学会议, 将过去大部分研究报告编成专集发表。

在苏联, 研究辐射化学的目的是明确的, 主要是为了和平利用原子能, 使原子能在化学工业中能起一革命性的变革。

辐射化学的研究工作可以说正在全面开展, 正伸入化学科学的多个部门。代表团参观到的有: 辐射有机合成, 单体的辐射聚合, 高分子的辐射改性, 辐射对生物高分子的影响等。此外未参观的尚有辐射无机合成; 辐射电化学, 辐射对金属、无机材料乃至生物的影响等等。与此同时, 研究工作还向深度发展, 除研究辐射化学次级作用的反应机构外, 还正对初级作用的反应机构进行基础研究。

研究工作的规模相当巨大, 有许多研究单位从事有机及高分子辐射化学方面的研究工作。深刻的理论研究工作与探索性工作在科学院所属的研究单位进行, 产业部门的单位则偏重实用方面的问题, 高等学校则着重教育工作。在地区方面, 主要都集中在莫斯科, 在列宁格勒仅见到一处。

1. 能源设备

高能辐射中的各种射线, 不论是 X-、 γ - 及 β - (电子) 射线, 其对有机及高分子化合物的辐射效应都是相似的。因此, 发生这些射线的各种能源设备在科学研究工作中都可使用。但这些射线各有特点, 同时还有价格的问题, 因此在实际工作中需根据工作的需要与规模以及经济条件来装备能源。

在这三种能源中, 化工部门认为 Co-60- γ 射线最方便, 且可进行大件的辐照; 科学院则认为加速电子最方便, 且利用加速器尚可产生 X-射线及中子; X-射线使用得最普遍, 对学校的教育与研究工作的尤为合适。

1. X-射线 在三种能源中这是最简便的, 价格也最低, 防护也简单, 因此使用得最普遍。X-射线对固体的穿透力, 与原子序数有关, 吸收强度系数按穿透深度成指数关系。

(1) 低电压高电流的, 如 90KV ~ 200mA, 其特点是剂量大, 且剂率的可变范围宽, 最高可达 1000—1500 伦/秒, 但穿透力不太强, 适合于有机及高分子辐射化学的一般研究工作, 应用于较小的与较薄的试样。

专为辐射化学使用的 X-射线发生机是 APX-90-200, 联用的 X-射线管是 TPII-3A 及 4 号

* 1958 年年底至 1959 年 2 月, 中国科学院应用化学研究所派遣了一个代表团至苏联科学院就有机及高分子化学某几方面的科学研究工作进行了专业访问。现访问者已将有关的情况分别作出报导, 兹将其中一部分报导在本刊发表, 以供读者参考——编者。

(4号与3A不同之处仅在管可向各个方向旋轉)。

(2) 高电压与低电流的,如 400KV ~ 5mA,其特点是穿透力强,但剂率不高(30 毫升中为 100 倫/秒)适合于厚的固体試样。

X-射綫发生机 PYP-400-5 与联用的 X-射綫管 БПБ-400 已有生产。

(3) 介乎中間的如 200KV-15 ~ 20mA 的,一般皆采用工业用的 X-射綫探伤机。其剂率不高(100 倫/秒),适合于要求低剂率的实验如輻射聚合。同时,輻照面积大,适合于体积較大的試样。

2. Co⁶⁰-γ射綫 在三种能源中最方便的与最有前途的是 Co⁶⁰ 能源,其特点是使用方便,穿透力强,大型的設備可对大件試样进行輻照。但其防护設備庞大,价格較高。

Co⁶⁰ 能源設備的強度及輻照体积,可見表 1:

表 1

設備型号	能源強度, 克镭当量	工作体积, 升	一定体积內的剂率, 倫/秒	
			100 升	0.5 升
K-300	280	1.5	—	~30
K-600	590	1.5	—	~60
K-1 400	1,440	2.5	—	~100
K-20,000	21,000	300 及更大	~100	~1,100
K-20,000-B	~18,000	300 及更大	~90	~1,000
K-60,000	60,000	500 及更大	~250	~2,500

Co⁶⁰ 能源設備系由三部分組成: 鈾餅, 反应器及防护設備, 自动控制系統。

(1) 鈾餅有两种形状: 餅狀的与柱狀的。餅狀的每片 400 克镭当量, 柱狀的每根 750 克镭当量。

(2) 反应器及防护設備分三种: 鉛球式、水井式及地窖式。現有的 K-20,000 以下的全系鉛球式, 新建的 K-60,000 的則系地窖式。此外尚有 K-16,000 則系水井式, 其价格較低, 但水易沾污且室內湿度較高。

反应器按照輻照的情况又分为两种: 密封式与空裸式。密封式的在輻照时能源与試样皆在密封的鉛容器中进行, K-1,400 以下的皆采用这种方式; 空裸式的在輻照时将能源及試样裸置在空气中, 这样可按距离来調剂量, 同时防护需靠建筑来解决, K-16,000 以上的都采用此式。

(3) 自动控制系統, 皆系根据安全操作原則設計的, 每一操作步骤皆有自鎖裝置。

在安置鈾能源的房間內裝有計数器。

空裸式的反应室可用电视机观察室內情况。

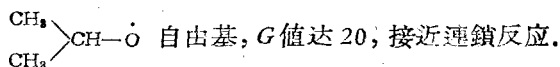
进行輻射化学反应所需要的温度与压力調剂, 另有控制系統。

所有的控制仪表皆集中在一处。

3. β-射綫(加速电子) 电子加速器, 有直綫型的与迴旋型的两种。迴旋型的用于物理研究, 不大用于輻射化学。大型的直綫加速器有 1.5MeV 及 2.5MeV 的两种, 剂率极大, 但穿透力不强。大型的构造复杂, 需安装在高大房屋中, 价格亦昂。此外尚有小型的, 如 0.1MeV ~ 0.2MeV 的, 即可安装在实验室內, 适用于气体及液体試样。

大型加速器在設計时尙可加速質子或氘子, 使氘子打击 Be 尙可产生中子, 可得每秒 10¹⁰ 个中子。

这种在水溶液中的辐射分解,与本体的辐射分解不同,在后者情况下,异丙醚能产生



4. 其他 下列(1)–(2)皆为 Проскурнин 的工作:

(1) 苯的辐射氯化 用辐射氯化合成 666 时, γ 体可得 17% (普通光氯化时为 12%).

(2) 染料料的辐射染色 染料在 NaNO_3 水溶液中辐照, 可借以染色, G 值达 1,000, 剂量为 2×10^6 倫.

(3) 松香在四氯化碳中的辐射歧化 剂量为 3×10^7 倫.

III. 单体的辐射聚合

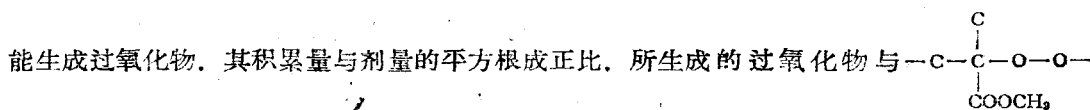
辐射聚合的工作在近几年来才开始,对乙烯的辐射聚合,研究得较为详细,目前正对反应机构的一些根本问题进行着研究(所用能源除注明者外皆为 Co^{60} - γ 射线).

1. 乙烯的辐射聚合 (Медведев, Абкин) 详细地研究了乙烯在辐射聚合过程中各种条件的影响,实验系在 50–100 大气压下在室温时进行,反应速率相当快, G 值达 3,800. 在 200 大气压当剂率为 23 倫/秒时,收率为 13 克/升·小时,比高压法的收率为低. 发现收率与剂率的 0.2–0.3 次方根成比例,较一般均相辐射聚合的 0.5 次方根为低. 温度自 25° 升至 50° 时,反应速率可增加 20%.

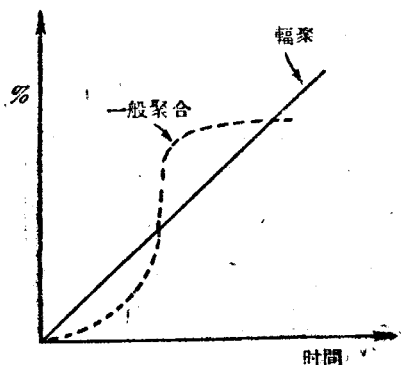
所得聚乙烯的比重为 0.95–0.97, 在高压法与低压法之间. 结晶度高,支链少 (因在室温进行聚合), 而且是长的支链. 因在聚合过程中不使用任何催化剂,故纯度极高,介电性能极优. 现正进行中试验.

此外,对乙烯尚进行各种方式的辐射聚合: 溶聚,调聚,乳聚,共聚. 乙烯在庚烷中进行辐射聚合时,可使压力降低,反应速率增快. 用四氯化碳进行了辐射调聚. 乙烯的辐射乳聚未见提高速率(而苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的辐射乳聚比本体聚合快 100 倍),可能胶束已告破坏.

2. 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的辐射聚合 (Рафиков) MMA 用自由基引发或用辐射引发聚合时,氧皆为阻聚剂. 作者发现,于室温时在氧的存在下,以 MMA 进行电子辐照时,



不一样,比较活泼,在空气存在时能保存在单体内而不使单体聚合. 但以空气抽去后,在室温即进行聚合,并可用单体稀释或加其他单体进行共聚. 这样就可使单体集中辐照后分散使用.



用这种方法进行聚合时,转化率及分子量皆与剂量的平方根(过氧化物积累量)成正比关系,而用同一剂量时,则转化剂随剂率的增加而达到一极限. 这是双分子反应机构,活化能为 19 千卡/克分子,较通常用过氧化物引发的 30–50 千卡/克分子为低,且在这种聚合过程中,聚合转化率与聚合时间成线性关系,不如一般聚合过程分为诱导、剧烈聚合及平稳聚合三个阶段(见附图). 因而聚合产物无内部应力,光学性质特佳.

关于所生成过氧化物的本质及反应机构,现正在他处进行中.

3. 丙烯腈的辐射聚合 在同样 γ -射线辐照条件(4×10^6 伦)下, 丙烯腈在室温及低温时的聚合情况及产物性质极不相同。例如在 25°C 进行辐射聚合时, 能聚合至 100%, 而在 -78° (液相) 及 -190°C (固相) 仅能聚合至 2—3%。在 -78° (液相) 聚合时所得的产物不易溶于二甲基甲酰胺 (DMF), 但在 -190° 聚合的则易溶。

此外尚进行了丙烯腈与丙烯的辐射共聚 (丙烯不能单独进行辐射聚合), 所得的共聚物中含有 10—20 个丙烯链节/100 个链节。

聚合时所用的剂量为:

纯丙烯腈	$0.5-1.0 \times 10^6$ 伦
丙烯腈, DMF 溶液	2×10^6 伦
丙烯腈+丙烯	$5-10 \times 10^6$ 伦

而若剂量是相同 (0.5×10^6 伦) 时, 剂率愈强则收率愈低, 例如: 剂率为 1.0×10^6 伦/小时, 转化率为 50%; 剂率为 1.0×10^5 伦/小时, 转化率为 90%。这一情况与一般的辐聚情况不同。

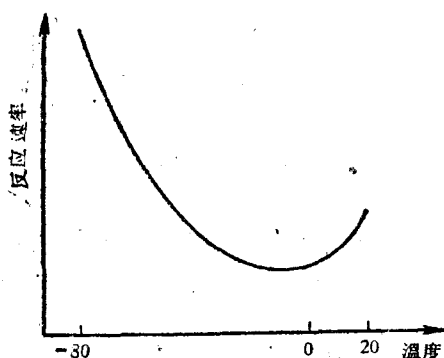
有关的反应机构正在进行研究中。

4. 辐射聚合的反应机构 (Медведев) 在辐射聚合中的反应机构问题, 迄今尚未很好解决。在 Медведев 的实验室中, 用低温共聚的办法来接触这一问题, 共聚所用的单体为异丁烯及偏二氯乙烯, 温度变化为室温至 -80° (见附图)。

当温度降低时, 反应速率先降低而后增高, 最低点在零度附近。按照一般的自由基反应, 反应速率系随温度的降低而降低; 按照离子反应, 反应速率随温度的降低而增高。而今在辐射聚合时这两种现象皆能发生。

在共聚物的组份方面, 在 0° 时所得的组份中, 偏二氯乙烯 (在一般情况下按自由基机构) 链节的含量为异丁烯的 50 倍, 而在 -80° 聚合的产物中, 异丁烯 (在一般情况下按离子机构) 的含量则为偏二氯乙烯的 15 倍。

再用典型的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚方法, 在 25° 辐射共聚所得两者之比为 1:1, 与自由基机构的相同; 而在 -80° 时则为 0:0.20—0.25; 与阴离子机构相似。现拟再用丙烯腈进行验证, 确定在低温时是否是阴离子机构。



IV. 高分子固体的辐射化学

1. 高分子的对辐射的稳定性 (Карпов) 从高能辐射对多种高分子固体的效应的研究中阐明: 在乙稀基类高分子中, 凡是在次甲基 α -位置上至少有一个氢的如 $(-\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{CH}}}-)_n$ 结构的,

在高能辐射下能进行交联; 凡是在次甲基 α -位置的碳原子上有两个取代基的如 $(-\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\overset{\text{Y}}{\text{C}}}-)_n$ 结构的, 则能进行解构。现已了解到这一规律仅是在室温的情况下是正确的 (见第 7 节)。

过去又曾发现, 高分子量的聚苯乙烯在辐照下能进行交联, 而低分子量的则发生解构。现证明没有这种区别, 无论分子量高低都是进行辐射交联; 而过去低分量的所以有解构现象发生, 可能是由于试样久放经氧化后生成氧化物所致。

2. 碳链高分子的辐射交联机构 (Медведев, 应圣康) 在研究聚乙烯及聚氯乙烯等碳链高分子的辐射交联的温度影响时, 发现在玻璃化温度 (聚乙烯为 -80° , 聚氯乙烯为 80°) 以下

时交联的速率实际上不依赖于温度,活化能趋近于零,说明由 C—H 键断裂所产生的“热”氢原子实际上不参加交联的形成,而是由两个高自由基的结合或高自由基与双键的双分子反应所导致的交联作用;而当温度高过玻璃化温度时,交联速度随温度的增高而比例增快,“热”氢原子参加了交联作用。

在玻璃态的高分子中,“热”氢原子与高分子相作用而生成高自由基,



这种高自由基由于立体位阻关系而不能形成交联,且“冻结”在分子中。当温度增高时,则这种高自由基又能形成交联。但对于聚苯乙烯则在温度升高时反使交联降低。

3. 橡胶的辐射硫化 (Кузьминский) 对二烯类橡胶的辐射硫化,主要研究了橡胶结构以及各种添加剂的影响。在丁苯橡胶若增加苯乙烯含量,由于苯基对辐射的稳定性,亦能使丁苯橡胶提高稳定性即不易进行辐射硫化。碳黑、防老剂如 Neozon D、增塑剂如环氧树脂、填充剂如氧化锌等,亦能增加对辐射的稳定性。

最近,还发现:以丁钠橡胶进行辐射硫化时,双键消失的速率远大于交联形成的速率。其原因正进行研究中。

4. 硅橡胶的辐射交联 初步结果表明:经辐射交联的硅橡胶,比之通常用过氧化物交联的耐热性高,永久变形小。

5. 辐射解构 (Таубман) 主要研究辐射裂解过程中的温度效应。在分子软化点以下时,先系发生裂痕,按树枝的方式生长(这在聚甲基丙烯酸甲酯——有机玻璃中可清楚看到)然后再发生气体。在软化点以上时(有机玻璃为 100° 左右),由于高分子键较为活动,气体扩散较易,气体即能逸出,利用这一特点可制成泡沫塑料。聚四氟乙烯在 300° 左右时,能全部解构为气体。

6. 辐射接聚 (Карпов) 由于所用的剂量不大,所得产品的性能较好,故极有发展前途。以聚四氟乙烯进行辐射接聚,所用的单体为苯乙烯及丙烯腈等。接聚以后,可增加抗辐射能力(聚四氟乙烯原不抗辐射),使其结晶状态改变。此外尚研究聚乙烯用苯乙烯接聚,便于制成阳离子交换膜。又研究了在木材上以丙烯腈或乙酸乙烯酯等接聚,以改善木材的表面性能。

7. 高分子固体经辐照后的电子-磁共振研究 为了研究高分子固体经辐照后生成自由基的情况,可采用电子-磁共振的方法进行研究,例如可以区别 C—C 键及 C—H 键断裂后所生成的自由基,并测定自由基的数量及其存在的寿命。在辐射交联的情况中, C—H 键断裂后生成自由基,在电子-磁共振上可显现其特征曲线,而 C—C 键断裂的曲线则未看到。此外,尚可判断由于过氧桥断裂而生成的自由基。

在辐射解构的情况中,如甲基丙烯酸甲酯在室温时确系 C—C 键断裂(解构);但在低温下则系 C—H 键断裂,不发生解构作用。

聚四氟乙烯,在室温时完全是 C—C 键断裂;而在低温(液氮)时则是 C—F 键断裂;且升至室温时所生成的自由基尚可保存,因而可用以进行接聚。

附记:——本文所报导的内容,大部分是已经发表或即将发表的工作。若报导中有错误之处,当以发表的工作为准。

二. 合成橡胶

高 国 经

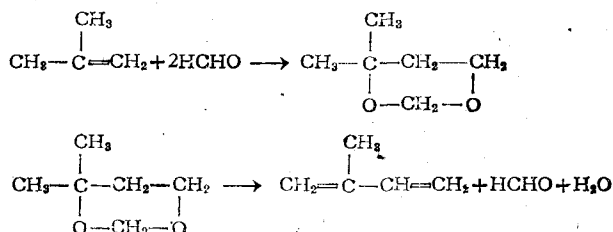
苏联在研究和生产合成橡胶方面已有较久的历史。1930 年列别捷夫在列宁格勒大学就

开始研究从酒精制丁二烯,聚合丁二烯制合成橡胶,次年即研究成功制出了丁钠橡胶,1932年即开始工业生产。1934年列宁格勒大学在列别捷夫的研究工作基础上成立合成橡胶教研室,现已改为高分子教研室,从事培养专业人材和研究改进丁钠橡胶的制造过程。1940年在 Клебанский 的领导下建立了氯丁橡胶工厂。1945年在氯丁橡胶研究工作的基础上于列宁格勒成立了全苏合成橡胶研究所,专门从事通用橡胶和特种橡胶的研究,特别是有关推动生产的工艺研究工作。此后苏联即陆续生产多种类型的丁苯、丁腈及异丁橡胶。近年来在特种橡胶方面也有很大成就。有关合成橡胶的理论研究工作则分别在科学院所属的研究所、高等学校及工业部门的研究所进行。С. С. Медведев 院士在莫斯科的 Карпов 物理化学研究所领导游离基聚合的研究工作,在聚合动力学及乳液聚合历程方面获得很好的成绩。近年来他们正致力于催化聚合及辐射聚合的研究。Б. А. Долгопосок 通讯院士在列宁格勒高分子研究所领导研究游离基的反应性能及氧化-还原引发机构,经过多年的工作得到了一些游离基的结构与反应性能之间的规律,也找到了能在 -50°C 引发聚合的氧化-还原体系。近年来正研究金属有机化合物的催化聚合作用,希望能找到安全有效的 Ziegler-Natta 类型的聚合催化剂。最近则在试验游离基定向聚合及炔类和腈类的三键聚合的可能性。А. А. Коротков 通讯院士则在这个所领导研究烯类及二烯类的催化聚合,着重在聚合动力学的研究。此外莫斯科大学高分子教研室在进行接枝聚合及镶嵌聚合的研究;罗蒙诺索夫精密化工学院合成橡胶教研室在进行阴离子催化聚合及乳液聚合,他们发现了游离基型及离子型聚合同时存在的引发体系,准备广泛深入研究下去;列宁格勒大学高分子教研室则研究了一系列合成橡胶的化学结构,所用的主要方法是臭氧分解法。此外有关合成橡胶的研究工作分别在其他研究所及高等学校进行的还很多。我们这次在苏联参观访问中,除了解上面提到的研究所及学校的研究工作外,尚了解了其他单位的有关研究工作。兹就各单位给我们介绍的材料择要转为介绍如下。这里所介绍的材料并不是苏联有关合成橡胶研究工作的全部内容。

I. 单 体 合 成

聚甲基丁二烯橡胶 (СК-И) 具有优良的性质,在苏联已有小量生产。但单体制造的工艺过程尚未臻完善,因此合成橡胶研究所组织了相当多的人力在进行异戊烷脱氢以制异戊二烯的研究。他们采用两步异相催化脱氢的方法,第一步由异戊烷脱氢成为异戊烯,应用丁烷脱氢制丁二烯的同样催化剂,在常压或压力,不加稀释剂将异戊烷通过催化剂而脱氢,目前收率已达 85%。第二步是异戊烯脱氢成为异戊二烯,采用与第一步脱氢的不同催化剂,并用水蒸汽作稀释剂,脱氢产物中含异戊二烯 30%,目前收率也是 85%。两步脱氢产物均需提纯,一般可用分馏或溶剂萃取法。他们试行了多种溶剂的萃取法,认为第一步脱氢产物用丙酮和水的混合物萃取较好,第二步的产物可用铜氨溶液作吸收剂。目前两步脱氢总收率为 72%,单体纯度达 96—97%。据说在另一研究所则在进行异戊烷一步脱氢以制异戊烯的研究工作。

另一合成异戊二烯的方法是在异丙烯分子上加两分子的甲醛成为 1,3-二氧六圆化合物,再脱一分子的甲醛和水成为异戊二烯:



这方面的工作还没有得到肯定的结果,尚在继续研究中。

II. 通用 橡 膠

1. 丁苯橡胶类 苏联早已有丁苯橡胶 CKC-30 及低温丁苯橡胶 CKC-30A 的生产。近年来亦生产了加油丁苯橡胶,其中 CKC-30AM-15 型的性质较硬,加工前需塑化,另有 CKC-30APM-15 则较软,可用以直接做轮胎。此外又生产一种含苯乙烯 85 份的丁苯橡胶 CKC-85,质轻,可作为橡胶的补强剂,设采用不变色的防老剂,可制成各种色彩鲜艳的薄板,用作门板、桌面及装饰板等以代木材。

苏联在生产上进行丁苯聚合时所用的乳化剂,常采用拉开粉(Некаль)。使用这种乳化剂胶乳的稳定性差,残留于橡胶中又降低橡胶的性质,目前正在研究改用较好的乳化剂。改用松香酸钠要解决松香酸分子中所存在的有碍聚合的共轭双键问题。他们采用镍催化剂使松香脱氢的办法来解决。将处理后的松香制成乳化剂用之于低温丁苯聚合,结果良好。这种乳化剂留在橡胶中能增加橡胶的粘性。我国产松香颇多,使用歧化香作丁苯乳液聚合乳化剂应予以重视。

2. 聚甲基丁二烯橡胶 目前在苏联丁钠橡胶的生产还是较多的,因为它在某些方面有其优点。丁苯橡胶较之天然橡胶还有许多缺点,如弹性较低,滞后损失较大。改良通用合成橡胶的目标是降低发热或橡胶受热后少改变机械性质,这样就可应用于制造大型轮胎。苏联在 1935 年即开始研究合成聚甲基丁二烯橡胶,但在第二次世界大战期间曾一时中断,至 1949 年又继续研究,现在已有小规模的生产,型号为 СК-И,用锂催化聚合甲基丁二烯而得。其分子结构为 1,4-键合 90—94%,3,4-键合 10—6%,1,2-键合极少,仅约 1.5%。1,4-键合中有 30—40% 为反式,这不同于天然橡胶分子结构为反式 1,4-键合,而且 СК-И 分子中所含的侧链为 4—10%,大于天然橡胶的 1—2%。因此 СК-И 的分子排列不及天然橡胶有规律。其工艺性质与天然橡胶相比较则互有上下:不加碳黑的 СК-И 硫化胶具有较高的抗张强度(330 千克/厘米²)及伸长率(1150%),弹性和滞后损失则与天然橡胶一样,但生胶的粘性比天然橡胶差。硫化纯胶和硫化碳黑补强胶在 100°C 时的抗张强度均不及天然橡胶的,它们的数据见表 2。由于 СК-И 的发热性质和天然橡胶相同,能用以代天然橡胶制作较大的轮胎。另有 СК-ИЗ 型橡胶,相当于美国的 Ameripol-SN,含侧链较少,结构上顺式 1,4-键合达 98%,3,4-键合结构仅 1—2%。生胶具有较强的粘性,但在 100°C 的抗张强度仍然比天然橡胶低。

表 2 硫化的 СК-И 和天然橡胶的抗张强度

	测定温度, °C	抗张强度, 千克/厘米 ²	
		纯 胶	碳黑补强胶
СК-И	20°	330	270
	100°	90	180
天然橡胶	20°	350	380
	100°	150	190

3. 丁锂橡胶 聚丁二烯橡胶方面,苏联很早就生产钠催化的 СК-Б 和耐低温的 СК-БМ。在发现锂催化聚合甲基丁二烯的高度定向性后,随即进行锂催化的丁二烯聚合,希望能得到全顺式 1,4-键合的聚合物。研究的結果制成了丁锂橡胶 СК-Д-1,含有顺式 1,4-键合达 95—99%,其耐磨性较天然橡胶好一倍,在低温时的弹回性也比天然橡胶大,其他性质则近于天然橡胶。最突出的性质是玻璃化温度为 -100° — -150°C,这是目前最耐低温的橡胶。他们认为这种橡胶与 СК-И 混合使用有很大的实用意义。

其他性质则近于天然橡胶。最突出的性质是玻璃化温度为 -100° — -150°C,这是目前最耐低温的橡胶。他们认为这种橡胶与 СК-И 混合使用有很大的实用意义。

4. 2-乙基丁二烯橡胶 苏联在发展丁二烯类橡胶的另一方面的研究工作是系统地研究了 2-烷基丁二烯及其他丁二烯同系物的聚合,发现用锂催化的 2-乙基丁二烯橡胶具有特别高的弹回性和伸长率(1,000—1,500%),玻璃化温度是 -70°C,其他的性质有些比 СК-И 略好。这

种橡胶具有突出的性质，一定有其发展前途，但它的单体目前还没有工业合成的方法，还需探索寻找。2-丁基丁二烯橡胶弹性也很好，但由于侧基大，结晶趋势较小。2-异丙基丁二烯橡胶的弹性则略差。此外并研究了2-甲基戊二烯-[1,3]及2,3-二甲基丁二烯的聚合，所得聚合物的弹性亦好，结晶趋势也小，但这些性质和单体结构的关系还没有阐明，有待继续研究。

5. 戊二烯-[1,3]橡胶 从研究一系列丁二烯同系物的聚合性能工作中，另一项成果是制成了戊二烯-[1,3]橡胶，这是美国和德国均未试制成功的合成橡胶。苏联制出了这种橡胶称为CK-Π，其工艺性质较CK-A好，较CK-И差。它的抗张强度为200—240千克/厘米²，伸长率850—1,000%。此项橡胶的经济意义在于所用的单体为制备甲基丁二烯的副产物，可由戊烷脱氢而制得。

6. 羧基橡胶 在发展通用橡胶的又一研究方向是三元共聚，在这方面已得到性质优异的羧基橡胶CK-30-1。它是70份丁二烯，30份苯乙烯与1—3份丙烯酸三元共聚物。共聚反应系在酸性介质的乳液中进行。此项橡胶的侧基上带有少量的羧基，大约每3,000—4,000个主链碳原子链中含有一个羧基。这种橡胶的生胶就有很高的抗张强度。硫化胶的强度则相当于天然橡胶的。它的远比天然橡胶优越的性质是在100°C时几乎不老化，表3示几种橡胶的老化性质：

表 3 几种硫化胶在老化前后的抗张强度

橡胶种类	老化前, 千克/厘米 ²	在 100°C 经 144 小时后, 千克/厘米 ²
天然橡胶	370—400	59
CKC-30A	236	111
CKC-30-1	367	372

羧基橡胶这种抗老化的性质是非常突出的。同时它的抗揉曲性也是极为优异的，天然橡胶是以较好的抗揉曲性著称的，但羧基橡胶在这方面能远远超过之，从下面的数据可以明显地看出：

天然橡胶	耐 270,000 次揉曲
CKC-30	130,000
CKC-30-1	> 360,000

它的耐磨性也比天然橡胶大，变形发热低，相当于天然橡胶。总之，这种橡胶具有优良的工艺性质，苏联学者颇推崇这种橡胶，我国应尽速从事研究并促使生产。

羧基橡胶的硫化作用是双重的，一方面是一般的碳链间的硫桥交联，另一方面是羧基借金属氧化物的交联。在金属氧化物的硫化点是羧酸盐基及金属氧化物的团集，经X-射线衍射法检定，这种团集有如肥皂溶液中的胶束，油溶性的烃基聚集在一起，这里则相反是羧酸盐基聚集在一起。而羧酸盐基之间或残留的金属氧化物分子间以及两者的相互之间的力是不大的，当橡胶分子被拉伸时，聚集的羧酸盐基可以分离，当应力消失时则又聚集起来，好象是个缓冲点，橡胶分子不致在应力下即断裂C—C键，因之这种橡胶能具有较高的抗张强度，耐揉曲性及耐磨性。但是这种橡胶目前还存在缺点，即羧基与金属氧化物的反应过快，在配炼时易于发生早期硫化现象，尚须研究解决。

三元共聚的另一项工作是丁二烯、苯乙烯与2-甲基5-乙炔基吡啶的共聚，所得共聚物具有较高的抗张强度。三元共聚，特别是与含有能在橡胶分子中起交联作用的功能团的单体共聚，是改进二烷类合成橡胶的重要方向之一。

III. 特种橡胶

1. 硅橡胶 硅橡胶是比较耐高温和低温，同时又具有良好的电绝缘性和耐油性的橡胶，是

精密電訊器材的必要材料。工業上已有 CK-T 的生產。它的单体是二甲基二氯硅烷，先進行水解縮聚，從縮聚產物中分出環狀四聚物，再開環縮聚而得聚合度達 6,000 的硅橡膠。這種橡膠經配煉，用過氧化苯甲酰硫化後，可應用於 250°C — 70°C 的溫度範圍內，但永久伸長率較大些。設硅橡膠分子中引入乙炔基，每 100 個甲基中引入乙炔基 1—4 個；同樣硫化後能擴大應用溫度範圍至 300°C — 90°C 之間，而且永久伸長率也低。不僅能提高耐熱溫度，而且由於含有乙炔基可進行一般的硫化，這種膠可以與其他橡膠混合，經過一般的硫化來使用，這對提高混合膠的耐熱溫度，極有意義。用 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 取代硅橡膠中的部分甲基，則能增加與金屬的粘附性。

研究硅橡膠的配煉硫化也是極為重要的，蘇聯在這方面已取得良好的成績。由於硅橡膠的強度低，必須選擇白碳黑（即粒度極細的 SiO_2 ）、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等補強劑才能提高硫化膠的強度。蘇聯目前採用自製的白碳黑 N-33 強度可達 40—45 千克/厘米²，設用改進的白碳黑，強度達 55—60 千克/厘米²。應用於高電絕緣的膠料須用白碳黑補強，其他用途的，則用 TiO_2 補強。但 SiO_2 的熱穩定性不及 TiO_2 ，現在正研究混用氧化鐵、氧化鉻等的混合補強劑。回收硅橡膠的工作也是值得注意的，在配煉硅橡膠時，加入部分回收硅橡膠，不僅經濟而且能提高耐寒性。

蘇聯在硅橡膠的輻射硫化方面已進行了許多工作，目前已得到結論，輻射硫化的較過氧化苯甲酰硫化的硫化膠耐熱性高，永久伸長率低，這是輻射加工的一個成功的例子。

2. 液體橡膠 應用液體橡膠加工，可採取噴佈、塗佈及搪襯等簡便的方法，節省很多加工動力，硫化後可得附着牢固的薄膜。粘度為 7—38 泊或更低的液體聚硫橡膠已有生產，液體氯丁橡膠亦已研究成功。它們是極好的耐油和耐老化的橡膠，前者的耐油性更顯著，後者則適宜應用於保護裝置在室外的機械。

3. 丁吡橡膠 蘇聯在研究丁吡橡膠方面已完成實驗室的工作，目前正在進行試驗工廠的階段。這種橡膠是丁二烯和 2-甲基 5-乙炔基吡啶用乳液聚合而得的共聚物。由於吡啶環上的氮原子能進行季銨鹽化反應，因此具有在較高溫度時的耐油性，特別是耐二酯類的潤滑油，所以有其特殊用途。

IV. 展 望

我們在訪問全蘇合成橡膠研究所時，承該所副所長 B. A. Долгопоск 通訊院士在百忙中抽出了時間給我們做了合成橡膠的成就和展望的報告。他指出丁腈橡膠的優異性質，CK-II 及 CK-II-1 的高度定向性，這些已略述如上。他並提到已發表的關於應用於低溫聚合的氧化-還原引發體系，認為這方面的研究應向零下幾十度或更低的低溫聚合發展，由此並探索游離基聚合的定向可能性。Ziegler 催化聚合以及類似的催化體系，也是值得深入研究的，催化機構目前尚未明確，還須研究闡明，尋找安全有效的催化體系也還待努力。這類催化聚合的優點是我們可以控制聚合過程的增長反應，這在目前的游離基型聚合是不可能控制的，而且催化聚合有高度定向性，所得產物結構均整，機械性質也就提高。飽和的合成橡膠也是很有意義的，乙炔與丙烯共聚，可得結構上有如飽和的天然橡膠的共聚物。推廣之，乙炔可與許多 α -烯烴共聚，所得飽和的橡膠具有較好的彈性和老化性，而且原料可取給於煉油氣，頗為經濟。為着要使之能進行硫化，可於单体混合物中加入 1—3% 的二烯類，使在主鏈中有少量的雙鍵。尋求耐高溫的橡膠是目前的重要問題。作為橡膠材料是在材料的玻璃化溫度以上使用的，所以尋求耐熱橡膠比尋求耐熱塑料困難得多。他認為總的原則應從強鍵能的方向去考慮。