

## 耐 高 温 高 分 子\*

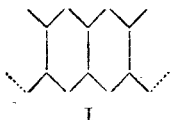
M. M. Котон

对高聚物的耐热要求,在过去,达到 200°C 已算很高的了;而现代工业和新技术的发展,要求一般能耐 300—400°C 的材料,甚至在短暂时间内能耐近千度以至数千度的有机合成材料。一般碳键聚合物已不能满足这样的要求,必须找寻在主链或侧链内含有其他元素的新高聚物。

据目前所知,提高聚合物的耐热性能大致是通过下列一些类型或途径:(1)含氟高分子,(2)在主链中引入芳香环或饱和环,(3)用定向聚合或其他方法控制聚合物的结晶度,(4)在主链中引入 Si、O 或其他元素,(5)增强塑料,等等。目前,这样一些工作大都还在实验室的探索阶段。合成元素有机高聚物,主要系通过聚合反应以及形成螯形化合物,也有一部分系通过缩聚合成的。现就耐高温高聚物的主要类型,分述如下:

## I. 烯 烃 高 分 子

由定向聚合获得的聚  $\alpha$ -烯烃具有晶性结构,其熔点较常法聚合所得大大升高。表 1 列举了定向聚合聚  $\alpha$ -烯烃的软化点。从表 1 中看出,枝化对聚合物软化点有很大的影响,其中以聚 3-甲基丁烯(I)的软化点为最高。



从氟代烯烃出发,是制备耐高温高分子的一个途径。除早已成熟的聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯外,下面一些含氟高分子或则已有小规模商品生产,或则具有潜在前途:

1.  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$  与  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  的共聚物(美国商名 Viton A),是一种耐高温橡胶,可耐 250—300°,分子量为 60,000。

2.  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  和  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  的共聚物(美国商名 Kel-F 弹性体),也是一种橡胶,可耐 200°,其分子量达 50—100 万。

3. 丙烯酸全氟丙酯的聚合物(II)  $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$  可耐 200°,在 -50—150° 范围内是很好的弹性体。



4.  $-(\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2)_n-$ , 1,1,2,3-四氟丁二烯的聚合物,可耐 260°,并耐氧化。

## II. 芳 烃 高 分 子

从苯乙烯及其同系物或取代衍生物,经定向等方法聚合,可以得到软化点较高的高分子。

1. 聚苯乙烯 常法所得聚苯乙烯的软化点约为 80°,在苯环上引入取代基即可提高高聚物的软化点。而另一方面,定向聚合可以提高聚苯乙烯的软化点至 240°,因此取代苯乙烯的定向聚合可以导致高聚物软化点的更加提高。表 2 所示清楚地说明这个问题。为找寻性质良好的耐高温高分子,需要系统地合成在不同位置具有不同数目的各种不同取代基的苯乙烯衍生物。

\* 原文系苏联科学院高分子化合物研究所 Котон 教授于 1959 年 2 月 3 日在莫斯科所作的科普报告,由徐纪平记录,黄葆同整理。

此外,以低温  $\text{BF}_3$  引发聚合的聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的软化点为  $150^\circ$ 。

表 2

聚 取 代 苯 乙 烯	软 化 点 ( $^\circ\text{C}$ )	
	常 法 聚 合	定 向 聚 合
聚苯乙烯	80	240
聚 2-甲基苯乙烯	100	>360
聚 2,5-二甲基苯乙烯	150	>330
聚 2,4,5-三氟-, 2,4,5-三甲基-, 2,3,4,5-四氯苯乙烯	200	

2. 聚氟代苯乙烯 在苯乙烯中的乙烯基上代以氟原子,如  $\beta$ -氟代- $\beta$ , $\beta$ -二氟-或  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -三氟苯乙烯,也可以导致耐高温高分子。后者乳液聚合所得高分子的软化点为  $240-260^\circ$ 。

3. 聚萘乙烯 用 Natta 法聚合  $\alpha$ -萘乙烯可得晶体聚合物,其软化点  $> 360^\circ$ 。从  $\beta$ -萘乙烯则不能得到晶体聚合物。

4. 其他 聚蒽乙烯也具有较高的软化点。聚  $N$ -7-乙烯基吡啶的软化点为  $170-200^\circ$ 。聚 4-乙烯基联苯和聚 4-苯烷基苯乙烯的软化点并不太高,但其耐热稳定性是很好的。

### III. 在主链中引入芳香核、饱和环或杂环

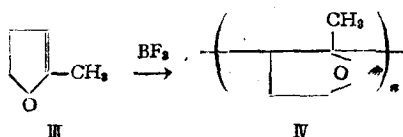
1. 多联苯 五联苯的分解温度为  $395^\circ$ ,六联苯则可耐至  $545^\circ$ 。最高的联苯曾做到聚合度为 34,性硬,在  $500^\circ$  以上脱氢,但不分解。

聚四氟苯,  $(\text{C}_6\text{F}_4)_n$ , 在  $500^\circ$ 、真空下长时间不起变化。

在多联苯的合成方面,较新方法系从 4,4'-二胺基联苯或 3,3'-二羧基联苯开始,然后将所得聚偶氮化合物或聚羧基苯分别脱氮或二氧化碳,以获得多联苯。

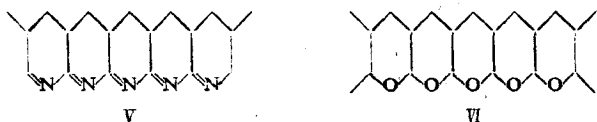
2. 饱和环 聚萘可耐高温,达到分解温度即突然分解。

聚(2-甲基-4,5-二氢呋喃), IV, 系从其单体 III 以  $\text{BF}_3$  低温聚合得来,软化点为  $245^\circ$ 。



其相应的 2-甲基-2,5-二氢呋喃则不易聚合。六环的二氢氧芑的聚合物应更耐热,但产物很脆,不易得到高分子量的产物。

3. 稠环 由聚丙烯腈,在  $140-200^\circ$  和一定条件下稠环化,可以得到 V; 用类似方法也可以得到 VI。二者均为可溶的聚合物,VI 的熔点为  $200-220^\circ$ 。

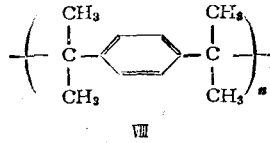


4. 聚对二甲苯 文献曾有将对二甲苯在  $1000^\circ$  及 1-2 毫米汞柱下进行缩合,得聚对二甲苯 (VII), 为不溶产物,在  $380^\circ$  及真空下不变,在  $405^\circ$  熔化并分解。高分子化合物研究所

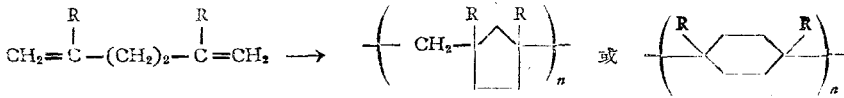
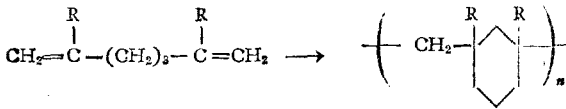


(列宁格勒)的 Ваншейдт 用 Wurtz 反应从对二氯苯制得了可溶的 VII,耐热至  $280-300^\circ$ 。此外, Коршак 等用多次重结合法 (полирекомбинация) 制得聚对二异丙苯 (VIII),其软化

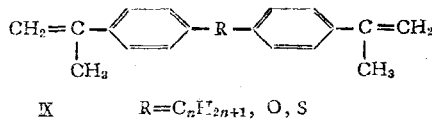
点为 230°.



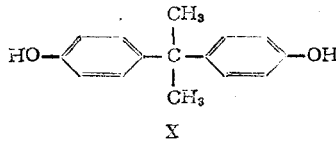
5.  $\alpha, \alpha'$ -二烯的环化



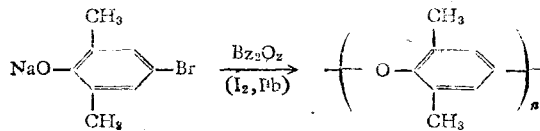
这些产物是高熔点的有机玻璃，软化点 300—400°；当 R=H 时，软化点较低。聚合方法系阳离子聚合。二烯 (IX) 的聚合产物可耐沸騰的 50% 硝酸，可溶于有机溶剂，介电性质良好，但性脆，弹性不好。



6. 聚酐和聚醚 从对、间二苯甲酸或二元酚可以分别得到主键含芳香基的聚酐或聚醚。

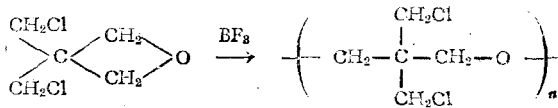


例如，从 (X) 得到可耐 250° 的非晶性玻璃。由下列所得的聚醚的软化温度为 220°，可溶于苯：



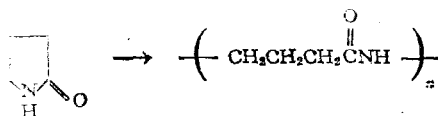
IV. 开环聚合

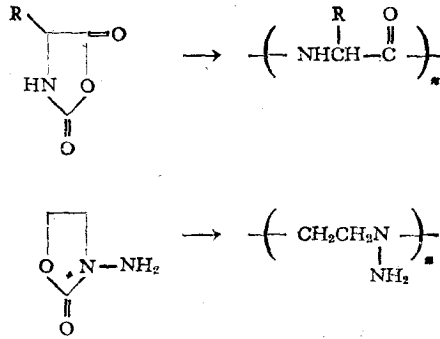
类似环氧乙烯的聚合，下列环氧物的聚合产生聚醚；所得高聚物可以在 300° 加工，不释出



HCl，将上列单体中的 Cl 代以 I，高分子中的碘重达 72.5%，可耐至 290°，在此温度下高聚物完全分解，释出元素碘。

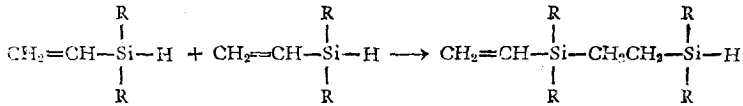
此外，下列一些环化物也可开环聚合：





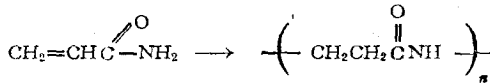
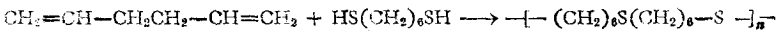
V. 包括氢转移的缩聚反应

1. 硅化物 已知硅上的氢是活泼的；如式中所示加成反应的继续进行导致高聚物的形

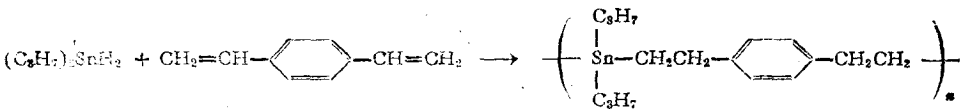
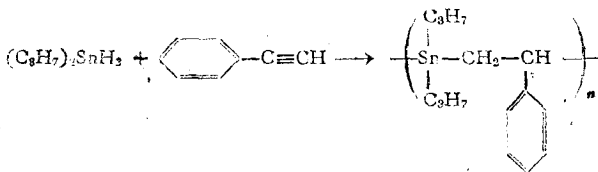


成。Si—C 键高分子是可以耐高温的。用丙烯基氢硅化物，可以得到耐温性较从乙烯基硅化物所得到的为高的高分子。

2. 聚硫醚和聚酰胺 下式所示聚硫醚可拉成纤维；聚酰胺为结晶聚合物，软化点为 >300°。

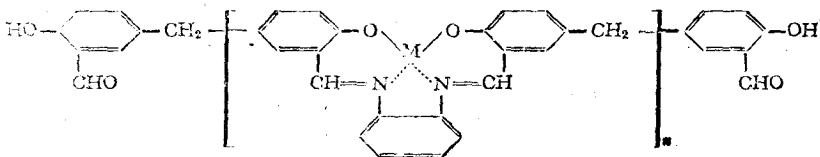


3. 锡化物



VI. 含金属的络合聚合物或螯合聚合物\*

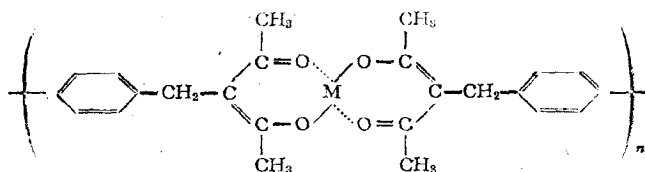
1. 聚 Schiff 碱型



M = Zn, Cd, Co, Fe, Cu, Ni 等, 高聚物不溶。

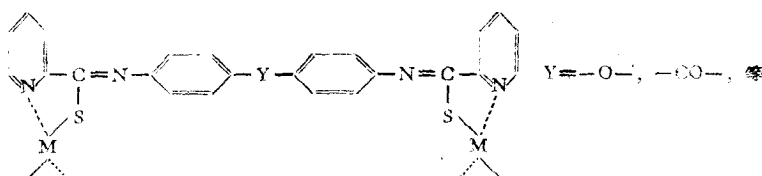
\* 见本期第 113 页。

2. 聚(双-β-二酮)型



所得高分子可溶于有机溶剂;目前所得分子量尚不够高,性脆,但已很耐高温。

3. 聚 thiopicolinanilide 型



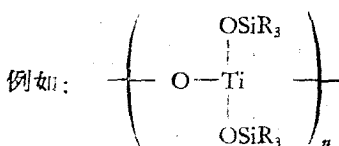
有色聚合物不溶于溶剂,分子量估计在 15,000 左右, M = Zn 时在 380° 仍稳定。

4. 聚肽菁 (фталоцианин)

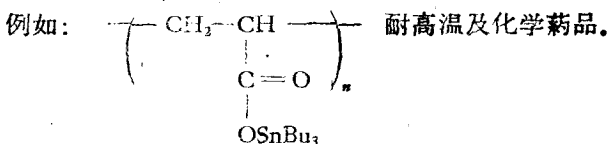
VI. 元素有机高分子

1. —Si—O—型 Андрианов 做了许多关于 —Si—O— 和 —Si—O—Al— 型高分子的研究。

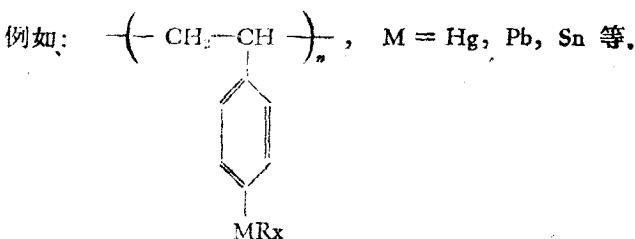
2. 含 Ti 高分子



3. 含 Sn, Os 等高分子



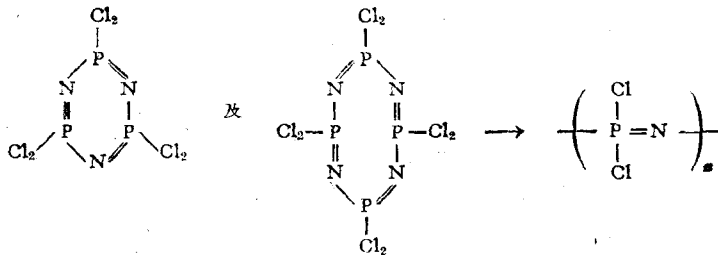
4. 金属取代苯乙烯型



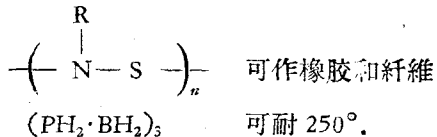
VII. 无机高分子

1. P=N 键高分子

以 NiCl<sub>2</sub> 与 PCl<sub>3</sub> 作用,得到环状的三聚和四聚体,后者再以聚合乃得到高聚物,可供橡胶及塑料用。



2. 其他类型无机高分子 有如下所示:



$(\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_2)_3$  能耐  $250^\circ$ .