

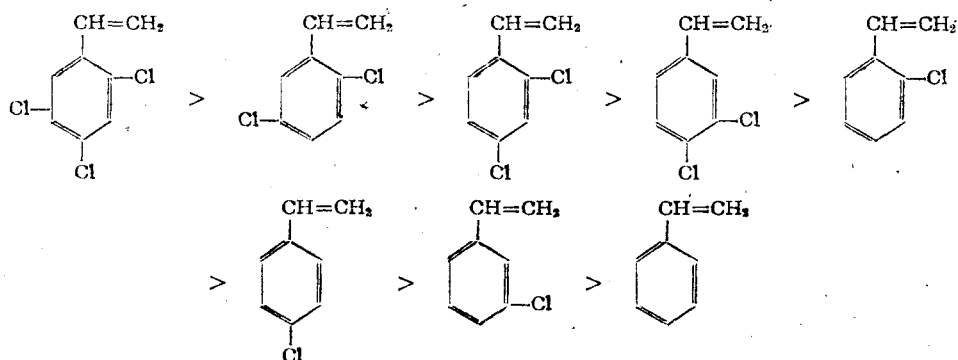
苏联和民主德国在提高高分子化合物 耐热性方面所进行的一些工作

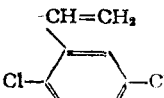
任 德 熙

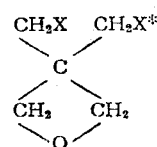
笔者于去年十二月至今年三月参加了教育部组织的化学化工考察组，在苏联和民主德国的一些高等学校、科学研究机关和少数工厂进行了参观访问。这两个国家都很重视提高高分子化合物耐热性方面的科学研究工作，因为解决这项任务不仅是尖端技术上需要，而且能扩大高分子合成材料在一般工业上的应用范围。因此在这里把我们看到和听到的一些情况做个介绍。

(一) 卤代高分子化合物方面：

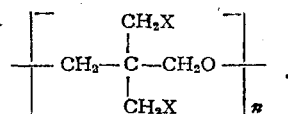
(1) 氯代方面 莫斯科 Менделеев 化工学院 И. П. Лосев 教授研究氯代丙烯酸酯的聚合，加丙烯酸乙二醇酯做稳定剂，可以得到耐热 $130-140^{\circ}$ 的有机玻璃。列宁格勒高分子化学研究所 М. М. Котон 教授研究了氯代苯乙烯的反应性能，发现聚合速度



其中  聚合物的介电性、分子量及耐热性皆很好。他还研究

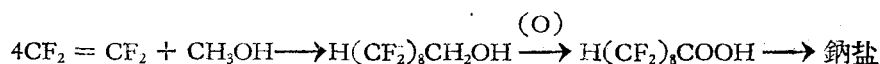


的聚合,用 BF_3 做催化剂在 -20° 至 -40° 进行,聚合物的构造为



民主德国科学院塑料研究所用 H. E. T. (六氯代内亚甲基四氢邻苯二甲酐)做固化剂可提高低分子量热硬浇铸环氧树脂的马丁耐热值至 $170-175^\circ$ (普通固化剂不加填充剂最高至 120°)。

(2) 氟代方面 莫斯科有机化学研究所及列宁格勒合成橡胶研究所皆研究氟代硅氧烷做为耐热、耐油合成橡胶的单体。列宁格勒高分子研究所所长、通讯院士 С. Н. Данилов 的研究室研究氟代五元醇衍生物与甲基丙烯酸形成的酯做为耐热高聚物的单体。莫斯科纺织工业学院 З. А. Роговин 教授研究成功以氟代烯烃共聚物为基础的氟代碳链纤维,可溶于丙酮,但能耐王水,商品名称为 Фторлон。莫斯科的 Карпов 物理化学研究所研究成功以氟代苯乙烯为基础的离子交换树脂。莫斯科橡胶研究所 А. С. Кузминский 教授研究了 Кел-Ф (三氟氯乙烯与偏二氟乙烯共聚物)及 PFP/VF (全氟丙烯与偏二氟乙烯共聚物)的热解聚机理,发现后者在 300° 时的分解速度比前者小的多,但微量低分子化合物的存在能大大降低二者的热稳定性,所以单体的纯净对于保证含氟聚合物的耐热性极为重要。民主德国德雷斯登硅与氟有机化合物研究所 Richard Müller 教授用过硫酸铵为引发剂, $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{COONa}$ 做分散剂在 40° 、40 大气压进行四氟乙烯的悬浮聚合, $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{COONa}$ 从四氟乙烯在甲醇溶液中的调节聚合然后氧化来合成:



他还研究三氟氯乙烯与偏二氟乙烯及全氟代丙烯与四氟乙烯的共聚。民主德国科学院塑料研究所用全氟代内亚甲基四氢邻苯二甲酐做环氧树脂的固化剂估计可以得到马丁耐热达 300° 的浇铸体。

* $\text{X}=\text{Cl}$ 时,聚合物美国商品名称为 Penton。

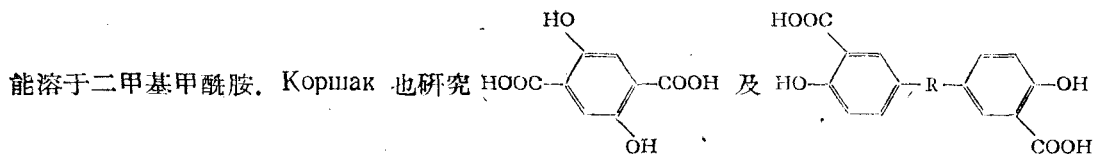
(二)元素有机高分子化合物:

苏联正在根据週期表系統地研究元素有机化合物(參看 Несмеянов 院士在我国做的报告,載于化学通报 1959 年第 7 期)及其高分子化合物,我們瞭解到的工作只是其中一小部份。

(1) **硅有机高分子化合物** 莫斯科元素有机化学研究所通訊院士 K. A. Андрианов 及 A. A. Жданov 在三个方面进行工作:第一,在硅氧鏈中引进其它元素,象 Al、Ti、Sn、Ni、Sb 等皆在进行。含 Al 的聚硅氧結果很好,可以得到馬丁耐热 400—420° 的塑料,在工业上已加以利用。第二,主鏈为 M—O,側鏈含硅氧烷的高聚物,其单体为 $\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3$, $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4$ 等。第三,用化学接枝法得到聚硅氧的接枝和鑲嵌共聚物。莫斯科有机化学研究所 Д. А. Петров 通訊院士利用 —Si—H 鍵上 H-原子的活性进行有机硅化合物的合成,例如从 HSiCl_3 加乙炔来合成三氯乙烯硅烷,从二氯甲基硅烷加四氟乙烯合成含氟有机硅橡胶的单体 $\text{CHF}_2\cdot\text{CF}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{Si}}}\text{—CH}_3$, 从二氯甲基硅烷加氯苯合成甲基苯基二氯硅烷等等皆是。列宁

格勒化工学院 Н. И. Смирнов 的教研室利用同样原理,在有机硅橡胶分子中引入 Si—H 鍵来进行它的接枝及硫化。列宁格勒大学有机化学教研室(教研室主任为 Б. Н. Долгов 教授)用三甲基丙基(或丁基)硅烷进行脫氢,得到 $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH=CH—CH}_3$ (或 $\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{H}_7$); 可与甲基丙烯酸甲酯进行共聚。

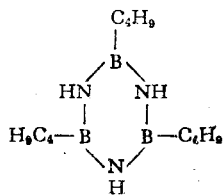
(2) **含金属元素的高分子化合物** 莫斯科元素有机化学研究所通訊院士 B. B. Коршак 教授和列宁格勒高分子化学研究所的 Котон 教授皆研究四乙酰对二甲苯的絡合金属高聚物,可以絡合的金属有 Be、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Fe、Ni、CO 及 Al,得到軟化点 170°—350° 的高聚物,

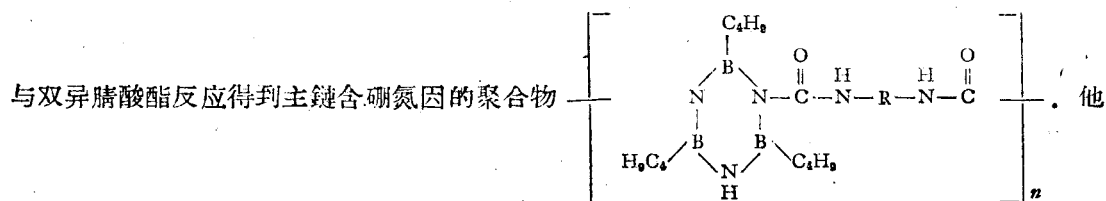


还有 8-羟基喹啉衍生物的絡合金属高聚物。Котон 还研究 $\text{CH}_2=\text{CH—}\underset{\text{MR}_3}{\text{C}_6\text{H}_4}$ 的聚合,

M 为 Pb、Sn 等四价金属,双鍵与金属隔一苯环比直接联于金属較易聚合一些。他也研究 $\text{CH}_2=\text{C—COOSnR}_3$ 的聚合,可以得到高耐热性的、透明的聚合物。

(3) **其它元素高分子化合物** 莫斯科元素有机所 Коршак 的研究室用

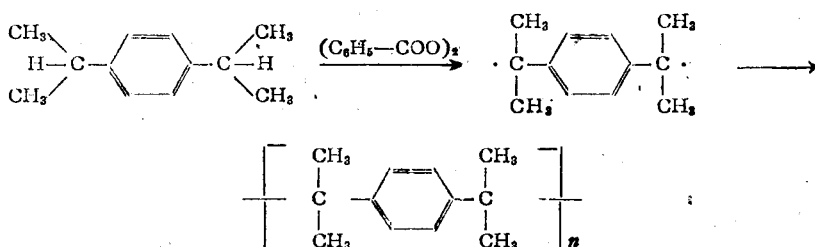




还研究对水解稳定的聚硼酸酯的合成。该所在 Кабанник 院士领导下关于有机磷化合物的工作重点已移向高聚物方面了。他在我国已做过关于这方面的报告^{*}，因此在这里就从略了。莫斯科大学通讯院士 В. И. Спичин 教授正在研究主链含 —N=P— 及 —N=B— 的高分子化合物。民主德国科学院无机化学研究所 Erich Thilo 教授正在研究磷酸盐的无机高分子化合物。

(三)主链含芳环及杂环的高分子化合物：

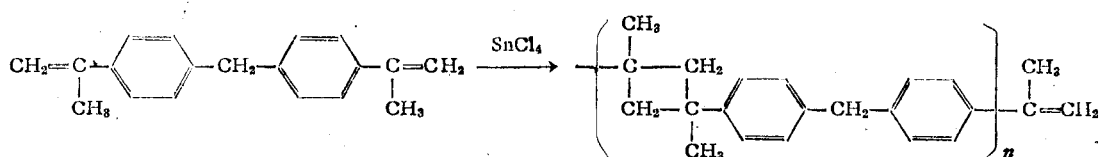
由于链中含环状结构的高分子化合物热稳定性较高，所以这方面的研究工作很受重视。选择的单体一般需在环与环之间以脂肪族结构，以改进链的柔韧性。莫斯科元素有机化学研究所的 Коршак 和 С. Л. Сосин 从对二异丙苯用再结合聚合反应 (Полирекомбинация) 得到分子量为 1 万，熔点为 $210\text{—}250^\circ$ 能溶于二甲基甲酰胺的聚对二异丙苯。再结合聚合是一种崭新的聚合反应，其原理是将含有两个活性氢原子的有机化合物与能分解为自由基的化合物反应，形成双自由基，产生的双自由基重新结合为高聚物：



利用这个反应，可以直接从饱和化合物合成高聚物。和这类似的有对二甲苯在 1000° 高温和 1—2 毫米汞柱压力下的热聚合，可以得到熔点为 400° 的聚对二次甲基苯。这项工作列宁格勒高分子化学研究所 Котон 的研究室中进行。在同一研究室利用 α -甲基苯乙烯在阳离子型聚合催化剂影响下能形成环状二聚体的反应从

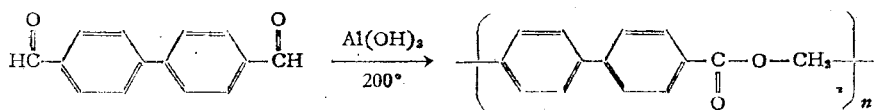
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{---R---C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \quad (\text{其中 } \text{R}=\text{---C}_6\text{H}_4\text{---})$$

等) 合成高聚物，例如：



^{*} 该报告登在化学通报 1958 年 12 期 696 页。

这个研究室还利用 Тищенко 反应从双醛合成与聚酯相似的高聚物,例如:



熔点 240—250°。在莫斯科精细化工学院聚合物合成教研室(主任为 С. С. Медведев 院士)

从丙烯醚合成主链含碳氧因的聚合物 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \cdot \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array} \right]_n$ 列宁格勒高分子化学研究所

A. A. Ваншейдт 研究室用 Wurtz 合成法从对二氯甲苯合成聚对二次甲基苯。

(四) 定向聚合:

处于结晶状态的聚合物比相应的无定形聚合物具有较高的熔点,因此同构型聚合物比相应的非同构型聚合物具有较高的耐热性,所以定向聚合在提高聚合物的耐热性方面就成为很重要的方向。苏联各研究机关在这方面进行了大量的工作,我们所瞭解的只是其中很小的一部分。

(1) Ziegler-Natta 型催化剂方面 莫斯科 Карпов 物化研究所 Медведев 院士领导的研究室正用 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 加 TiCl_3 进行苯乙烯的定向聚合,发现聚合速度与单体浓度成正比,与 TiCl_3 的浓度也成正比而与 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 的浓度无关。该所 В. А. Каргин 院士与 К. А. Качешков 博士共同研究 $\text{LiR} + \text{TiCl}_4$ 的廿余种络合物及其聚合催化性能。列宁格勒聚合塑料研究所发现,合成工业上的高密度聚乙烯,用三异丁基铝加 TiCl_4 做催化剂比用三乙基铝好,因为产品分子量随复合催化剂组成比例而变化的敏感程度,后者比前者大的多,因而在聚合时不容易控制分子量。莫斯科苏联科学院石油研究所发现:用三异丁基铝— TiCl_4 催化剂可得到熔点 220—240° 的聚异戊烯,但用同样催化剂只能得到同构体成分为 30%,熔点为 90° 的聚丁烯,如用三乙基铝— TiCl_4 则可得到同构体成分为 70%,熔点 130° 的聚丁烯。对于丙烯的聚合,则用三异丁基铝与三乙基铝的结果相同。列宁格勒高分子化学研究所通讯院士 Б. А. Долгоплюск 发现不用乙醚做溶剂而制得的镁有机化合物如 RMgX 及 R_2Mg 与 TiCl_4 复合对于丁二烯及异戊二烯的定向聚合催化活性很好,但用乙醚做溶剂由于催化剂中含有微量乙醚而活性降到很小。

(2) 氧化物催化剂方面 苏联科学院石油研究所用 Cr_2O_3 催化剂(硅酸铝载体)在 35—40 大气压, 90—140° 得到分子量为 6—10 万的聚乙烯,用 MoO_3 催化剂在 50—60 大气压, 200—240° 得到分子量为 50 万的聚乙烯,产品熔点为 125—130°; 用 Cr_2O_3 催化剂得到分子量为 3—4 万,熔点为 160—165° 的聚丙烯。该所在常压或加压情况下用 Cr_2O_3 亦进行乙烯气相聚合的研究。列宁格勒高分子化学研究所用 Cr_2O_3 催化剂得到接近 100% 的 1-4 反式丁二烯的聚合体,其玻璃化温度低至 -100°。

(3) 锂及锂有机化合物 列宁格勒高分子化学研究所副所长、通讯院士 А. А. Коротков 发现在碱金属及其有机化合物中, Li 及其有机化合物做聚合反应的催化剂时定向作用最强,用这类催化剂可以合成接近 100% 的 1-4 顺式聚异戊二烯。用这种合成橡胶做的轮胎其耐热性能很接近天然橡胶轮胎。他还用同样催化剂研究丁二烯、苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的聚合及其共聚,皆可以得到同构型的聚合物。Коротков 根据大量实验数据,否定了 Ziegler 关于碱金属有机化合物催化聚合是单纯阴离子型聚合的反应机理,证明碱金属阳离子在聚合反应中也起着很重要的作用。

