

无机聚合物与元素有机高分子化合物*

А. Ф. Николаев

近年来,許多国家对元素有机化合物的研究都非常重視,原因是工业上的发展,对材料的机械强度、耐热性、耐腐蝕性等方面提出了更高的要求,这就促使許多化学家对元素有机化合物进行广泛的研究;另一方面,在解决理論化学和应用化学的許多重大問題中,对元素有机化合物的研究,也起有重要的作用。

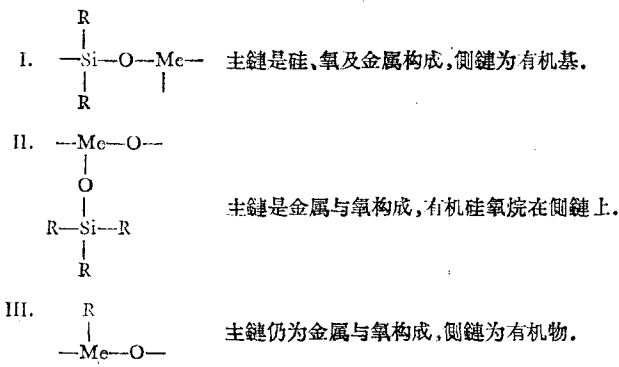
从历史上来看,俄国有許多学者如 А. М. Бутлеров、А. М. Зайцев、С. Н. Реформатский、И. И. Шорыгин 等在这方面曾作过不少的工作。

苏联研究元素有机化合物的学派是由苏联科学院院长 А. Н. Несмелянов 所领导的。М. И. Кабачник、Р. Х. Фрейдлина、О. А. Реутов、А. Е. Арбузов 等学者;在这方面均作了卓越的貢獻。

元素有机化合物的实际用途很广,可利用作抗震剂、杀虫剂、葯剂、合成高分子物等。

* 本文是苏联专家 А. Ф. Николаев 同志于 1959 年 5 月在成都工学院所作的报告,由刘双成口譯,邓繼軒记录,张开整理。本文未經专家本人校閱,如有錯誤由整理人負責。

硅有机聚合物是现代技术上已经获得了巨大意义的一类元素有机化合物，是苏联学者 К. А. Андрианов 和 О. И. Грибанова 于 1935 年开始研究的。硅有机化合物化学发展中的第二个重要阶段是 Андрианов 和 А. А. Жданов 发现了新的一类聚合物——聚有机金属硅氧烷，它的分子链如同无机硅酸盐一样，由交错的硅、氧、金属元素所构成。硅金属有机化合物可分为以下三类：



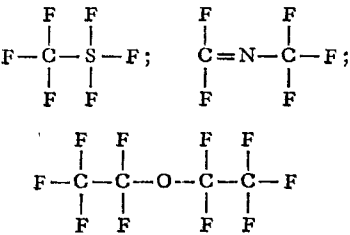
此外，在无机聚合物中，最有价值的是含有 $\begin{smallmatrix} | & | \\ -N-P- \\ | & | \end{smallmatrix}$ 与 $\begin{smallmatrix} | & | \\ -N-P-B- \\ | & | \end{smallmatrix}$ 结构的产物。

当我们讨论每种不同元素有机高分子化合物以前，首先要明确这些都是由共价键结合的重复单位构成的高分子。大家清楚地知道，有一系列的金属和非金属可以形成共价键，现将这一类的元素从周期表中摘录出来：

族 周期	III	IV	V	VI
第一短周期	B	C	N	O
第二短周期	Al	Si	P	S
第一长周期		Ti Ge		Se
第二长周期		Zr Sn		
第三长周期		Pb		

这些元素的高分子化合物并未都进行生产，有些还正在进行研究中。

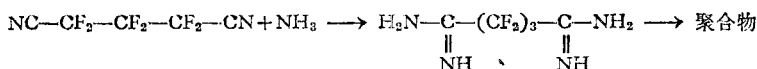
目前组成一般高分子化合物的主链主要是由 C—C、C—O、C—N 等键构成，但这一类键的键能不大，因此耐高温的能力受到了限制。如果引入 S 或金属元素构成高分子的主链，则由于这种键的强度高，耐热性大大提高了。如：



这类含 F 的化合物，在 500℃ 以上仍然很稳定，是值得注意研究的方向。

氮 有 机 化 合 物

用氮作用于含氟二腈化合物，制得全氟二腈：



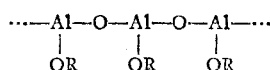
这种聚合物的耐热性很高,外觀呈树脂状,硬度較小,它可以經硫化而成弹性体,其結構目前还不清楚。这种聚合物的耐热性試驗数据如下^[1]:

在 350°C 的空气中暴露 12 小时	失重 1—2%
在 350°C 的空气中暴露 24 小时	失重 2.5—3.0%
在 400°C 下的空气中暴露 6 小时	失重 17.0%

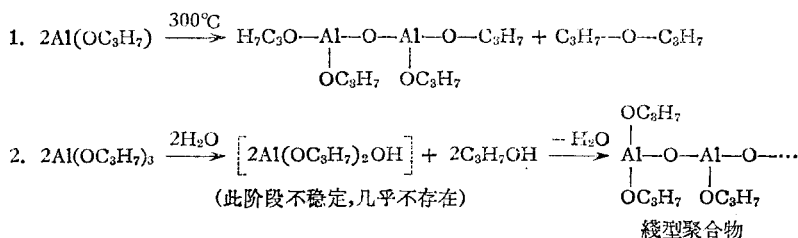
象这样高的耐热性的聚合物,目前还是少有的,聚四氟乙烯也只能在 250°C 下使用,而这种聚合物在 350°C 下使用可不成問題,目前正在研究中。

鋁 有 机 化 合 物

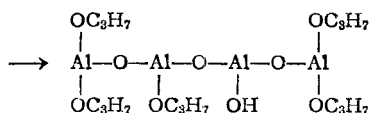
醇鋁在一定条件下,可形成高分子化合物



其主鏈由 Al—O 鍵所組成,側鏈通过 O 与烷基 R 連結,这类有机化合物一些研究者命名为“Alukone”(鋁氧烷)^[2],其制法:



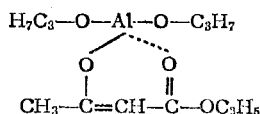
如反应程度大,鏈可繼續下去,而 —OC₃H₇ 水解成为 —OH:



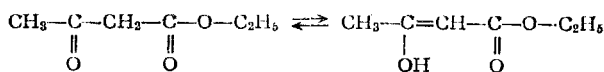
羟基再縮合,即可成为具有交联的高分子化合物。

以上的綫型聚合物通式可写为 $[-\underset{\text{OR}}{\underset{|}{\text{Al}}}-\text{O}-]_n$, 这种綫型聚合物,用作耐高温的材料的意义

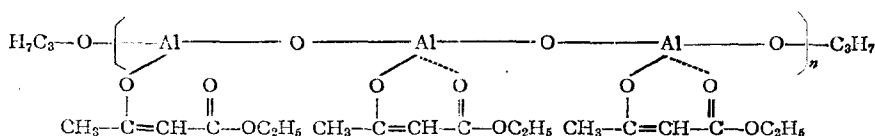
是不大的,而且这种方法所制綫型产物的分子量不易控制。要想制得更稳定的鋁氧烷化合物,可由烯醇式醇鋁与能形成螯形結構化合物作用来制得,如:



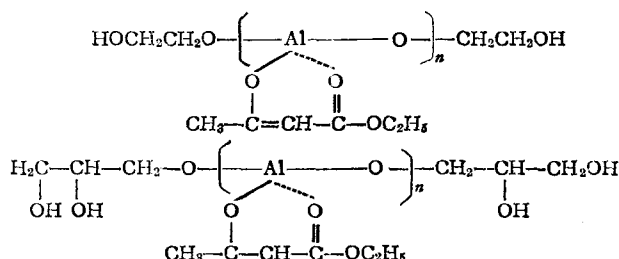
这种由醇鋁在水存在下,与具有能形成螯形結構的互变异构化合物作用时生成。这种互变异构化合物有羟基酮、羟基醛、酮酸和酮酸酯等。乙酰乙酸乙酯即为其中的一种,它的互变异构作用,可表为:



由于生成的螯形鍵非常牢固,因而可以形成較稳定的螯形直鏈状聚合物。



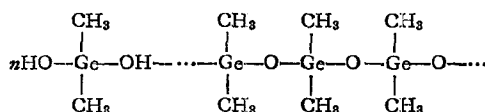
这种螯形聚合物与二元醇作用可生成端基带羟基的聚合物,这些羟基在高温下,就可以形成交链,如用三元醇(丙三醇)则交链的程度更高。其结构如下:



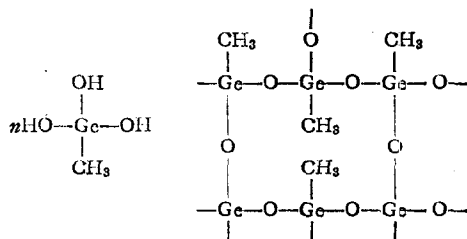
这类化合物正被用作耐高温的油漆。一般油漆用铝粉作填料,最高只能耐 250℃,温度过高,则粘结剂被破坏,余下的金属铝粉与被保护的金属表面粘结力很弱,容易脱落而失去保护层的作用。而用这种螯合形聚合物作成的涂料,在高温下,虽然有机基同样被破坏了但却形成 Al_2O_3 ,这种 Al_2O_3 与金属铝粉及被保护的金属表面仍起强力的粘合作用,故能继续起到保护层的作用。这样作成的涂料可耐高温达 600℃。另外,以有机硅、有机钛的聚合物作成的涂料,也可耐 600℃ 的高温。此外,这种螯合形高分子化合物不仅可作涂料,还可作塑料、层压塑料,预计它的用途将会愈来愈广。

锆有机化合物

锆在周期表中的位置,直接位于硅的下面,所以也能形成与硅相似的高分子化合物^[3-6]。与硅醇相似,烷基锆二醇可以生成高分子物:



锆三醇则与二醇相似,可以脱水生成体型高分子物:

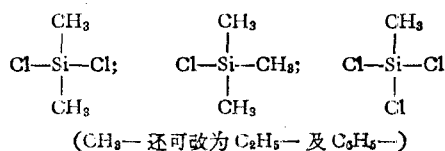


这种交联结构化合物,可耐 300℃ 高温,目前正在研究中。

硅有机化合物的新成就

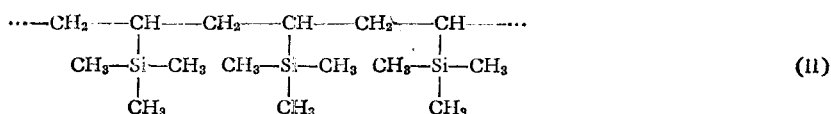
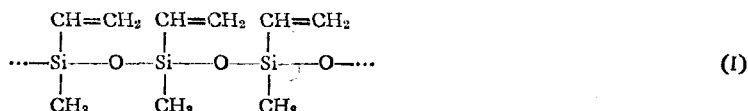
近十年来,在合成新品种的含硅单体方面进行了大量的研究工作,主要有以下几个方面:

1. 将各种官能基引入氯硅烷中去:



这三种烷基氯硅烷系制备硅有机化合物的主要原料, 如果把 CH_3- 换成 $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, 则在一定条件下, 可使分子进行交链, 加大分子间作用力, 而现在制备的硅有机化合物其分子间力是比较小的。其结构见(I)式。

2. 以各种乙烯基代替氯硅烷中的氯原子而成不饱和基硅烷, 若使其双键打开, 则可形成主链上无硅原子的高分子化合物, 如(II)式:

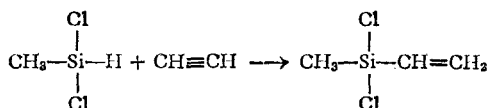


3. 主链上由硅、氧及金属元素构成:

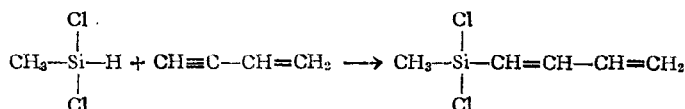


这种高分子化合物耐热性很高, Me 可为三价、四价以致于五价的金属。

合成(I)式的高分子化合物的方法是:

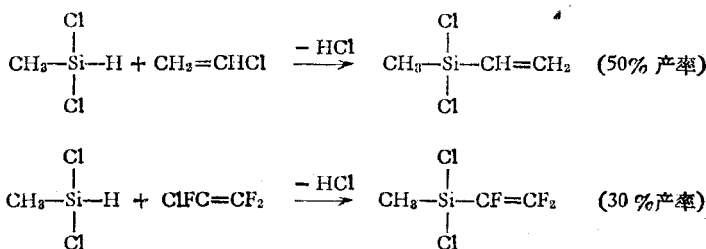


这是在过氧化物存在下与含双键和三键的化合物作用生成的^[7]



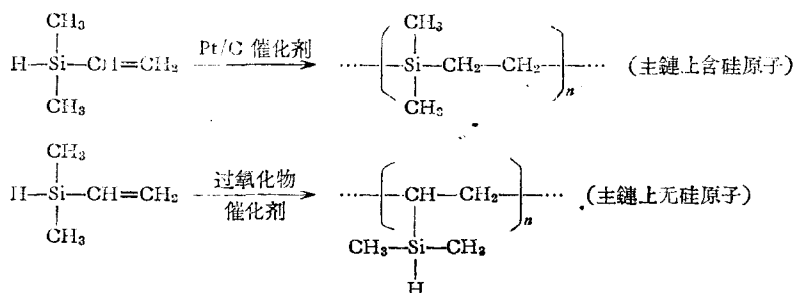
这反应的条件是在 $20\sim 60^\circ\text{C}$, 于低压或常压下, 以 H_2PtCl_6 的异丙醇溶液为催化剂进行反应。也有在 $160\sim 180^\circ\text{C}$, 于加压下, 以渗铂炭为催化剂反应而制得^[8]。

用氯乙烯或三氟氯乙烯与氯硅烷作用, 在 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 下, 脱 HCl 也可生成乙烯氯硅烷或三氟乙烯氯硅烷:



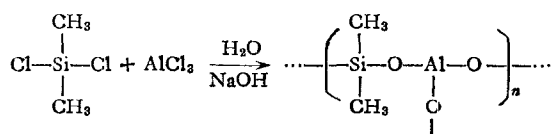
这种化合物只能依靠双键折开进行聚合, 所得分子量低, 但缩聚反应较易进行, 如果用其它基(或元素)把氯取代, 则聚合就更容易。

乙烯基硅烷随反应条件不同, 生成两种不同的高分子物:



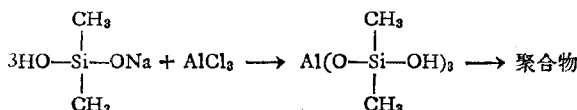
硅金属有机化合物

烷基或芳基二氯硅烷与金属氯化物反应可生成硅-氧-金属键的高分子化合物物,例:



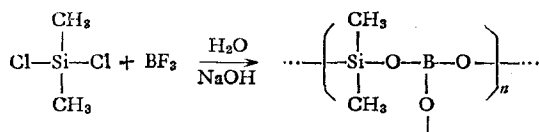
如果用 Zn 代替 Al,则只能生成綫型高分子化合物物。

烷基或芳基二氯硅烷的钠盐与金属盐的交换反应,再继续作用也可得到高分子化合物物,例:



这些聚合物可作为耐热的油漆^[9],以铝粉作为填料,用这种聚合物为树脂配制成的油漆涂在普通钢上,可耐高温达 540°C,涂在不锈钢上可耐 760—870°C,在这样高的温度下,有机结构虽被破坏了,但 Al—Si—O— 键能形成很牢固的薄膜,继续起保护层的作用。

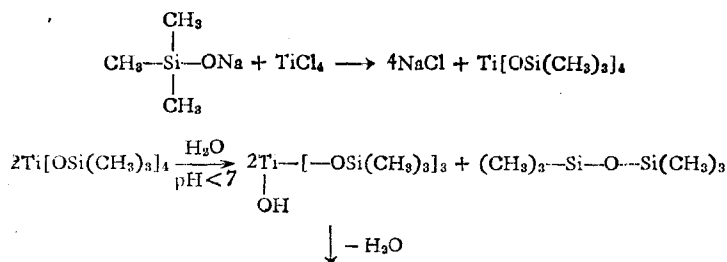
硼硅有机化合物^[10]

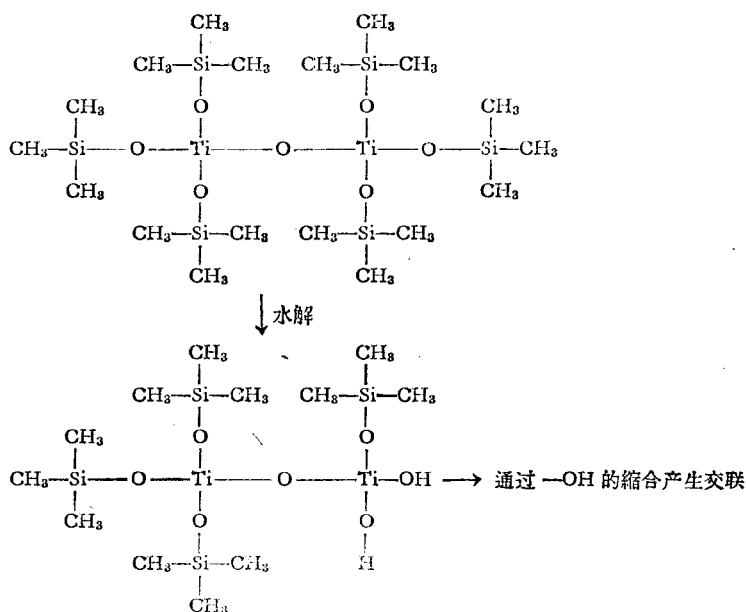


这种化合物仅能制成綫型的产品,它的特点是在高温下固化,低温时为粘滞性物质^[11],与一般高分子物的性能恰好相反。可作为绝缘油、密封剂、液压油、特别是作真空设备的高温腻子甚为有效^[12]。

钛硅有机化合物^[13]

按与上面相似的历程,也可制得含有硅、钛有机化合物:

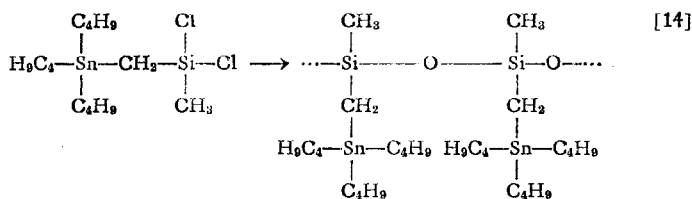




这类高分子化合物有许多新的性能,如耐热性高、电绝缘性好、防潮性好,不透过紫外线等。它还可以作有机树脂缩聚反应的催化剂,摄影胶卷的打底剂、若将其溶液浸渍织物,可使织物具有排水的性质,也可作硅橡胶和聚四氟乙烯的粘合剂。

硅锡有机化合物

按上面相似的方法,也可制成含有硅、锡有机化合物,其耐热性、耐水性也很高,若 Sn 在侧链上,而主链仍为 Si—O 构成的化合物,其分子间的作用力大大增加,因此耐热性显著提高,如:



硅磷有机化合物

如 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$, 它的制法与硼硅氧烷相似,本身为粘性液体,在 $250-300^\circ\text{C}$ 还不发生变化,它可作为消泡剂及树脂的增塑剂,同时还可以使树脂的耐热性提高,又可使树脂不易燃烧,而一般增塑剂只能降低树脂的耐热性^[15, 16]。

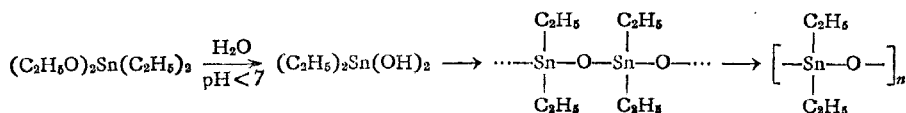
此外,还有 Zn、Cd、Hg、Fe、Pb、Sb、As 也可与硅生成类似的元素有机化合物。

锡有机化合物^[3]

不含硅的锡有机化合物,根据所含锡原子在分子结构中的位置可分为两类:

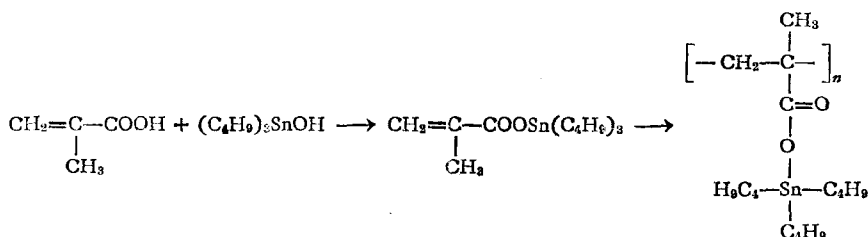
第一类, Sn 在主链上

$\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 由于这种化合物中含有乙氧基,所以在酸性介质中,可以形成高分子化合物:



聚合物耐热性可达 360°C, 不溶于稀酸中(如稀盐酸), 其他的性能与用途尚在研究中。

第二类, Sn 在侧链上

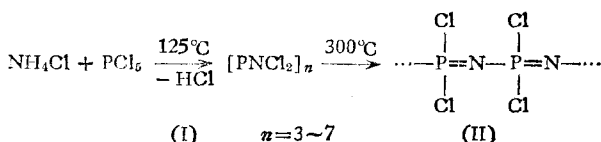


这类化合物具有橡胶状的性质, 可在溶液中或乳液中进行聚合。

无 机 聚 合 物

氮磷无机聚合物^[17, 18, 19]

氯化铵与五氯化磷于加热下反应, 可生成一系列环状聚合物(I), 若继续加热, 则得聚合物(II):

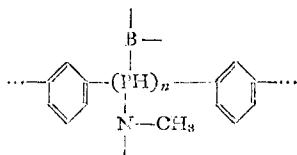


这种聚合物一般称为无机橡胶, 它是透明, 经拉伸可以结晶而成为不透明状的物质。如将 $n=3$ 的三聚体分离出来, 再由其聚合成 II, 它的抗张强度为 18kg/cm², 伸长率为 150—300%。如果直接用 $n=3\sim 7$ 的混合物聚合成 II 式产物, 则抗张强度仅 10kg/cm², 伸长率 280%。

这种化合物由于含有反应能力很强的氯原子, 性质不稳定, 工业上不能应用。但如用苯基或其它基(如 F 原子)将氯取代了得 $[\text{PNF}_2]_n$ 或 $[\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$, 稳定性就可以大大提高, 含 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 基的聚合物, 其耐热性可到 500°C, 但制法目前尚未公开。

硼磷无机聚合物

$[\text{PH}_2-\text{BH}_2]_3$ 在 250°C 以下性能是稳定的^[20], 如用有机基取代 P 上的 H 原子, 则耐热性提高, 如 $[\text{P}(\text{CF}_3)_2-\text{BH}_2]_3$ 耐热性可达 400°C。另外还有一种化合物, 其结构还不清楚, 但其经验式已证实为:



它的耐热性也可达到 500°C^[21]。

为什么要把金属引入高分子物里去和研究制备无机聚合物呢? 我想简单谈谈个人的看法。塑料现在已成为不可缺少的材料, 已经稳稳地进入人类生活和各技术部门中去了。但塑料的某些性能还不能满足工业发展的要求。一般塑料的使用温度为 60—100°C, 有些可达 150—200°C, 只有极少的品种才能达到 250—260°C。

如果塑料不能耐更高的温度, 则火箭、高速飞机、甚至机械化学工业等就无法使用塑料了。耐热性高的聚合物主要用在军事工业上, 许多国家集中了许多技术人员在进行这一方面的研究。这方面的研究已进行了十年左右, 因而有可能比较简单地给大家介绍, 但是要想使这一系

列新聚合物的合成、性能和它們的应用都得到較詳細的解决，还須进行更多的更复杂的工作。最后引用苏联科学院院长 Несмеянов 的一句話作为結束，“以元素有机化合物为基础，可制成許多有用的高分子化合物，它們已在各方面开始起到巨大的作用”。

参 考 文 献

- [1] ХитП, № 6, 114 (1957).
- [2] F. Schlenker, Farbe und Lack, **64**, No. 4, 174—183 (1958).
- [3] N. V. Sidgurick, The Chemical Elements and their Compounds, Oxford, 1950.
- [4] C. A. Kraus, C. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3690 (1930).
- [5] G. T. Morgan, H. O. K. Drew, J. C. S., **127**, 1760 (1925).
- [6] E. A. Flood, J. Phys. Chem., **30**, 1055 (1926).
- [7] C. A. Burkhard, R. H. Krieble, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2688 (1947).
- [8] А. Д. Петров, В. Ф. Митронов, В. А. Пономаренко, С. И. Садых-Заде, Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 954 (1958).
Хим. Наука и пром., III, № 5, 679—680 (1958).
- [9] К. А. Андрианови 等, ДАН СССР, **112**, 1050 (1957).
- [10] М. Г. Воронков, В. Н. Згонник, ЖОХ, **27**, 1476 (1957).
- [11] 美国专利 2644805, 1953.
- [12] 美国专利 2609201, 1952.
- [13] К. А. Андрианов 等, Изв. АН СССР, ОХН, 798 (1956).
- [14] D. Seiferth, E. G. Rochow, J. Org. Chem., **20**, 205 (1955).
- [15] М. Г. Воронков, В. Н. Згонник, ЖФХ, **25**, 469 (1955); **27**, 1483 (1957).
- [16] K. C. Frisch, H. Lyons, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4078 (1955).
- [17] K. H. Meyer, High Polymer, X, IV, Interscience (1950).
- [18] H. N. Stokes, J. Am. Chem. Soc., **17**, 275 (1895); **18**, 629 (1896); **19**, 782 (1897).
- [19] L. Audrieth, R. Steinman, A. Toy, Chem. Rev., **32**, 109 (1943).
- [20] M. G. Church, Trans. P. I., **24**, 216 (1956).
- [21] Chem. Eng. News, **35**, No. 21, 28, 30 (1957).