

对高分子化合物研究工作的管及

王葆仁

(中国科学院化学研究所)

二十世紀後半世紀被公認為進入原子能時代和高分子時代。原子能是新型的能源，高分子化合物是新型的材料。高分子材料的優越性主要的有三個方面：(1)品種多，具有各種特性，并可綜合幾種不同的性能在一種材料上；能應各種不同的要求。(2)原料豐富，如煤、水、鹽、空氣、沙石，到處都有，不受地區資源的限制。(3)加工方便，節省勞動力，可以大量生產；許多品種，用後還可以回收再用。這些都勝過其它材料。

高分子材料最主要的性質是具有彈性和塑性，導熱性弱，絕緣性高，比重小，比較堅韌耐磨，不易受氣候因素及細菌、霉菌侵蝕，外表美觀。因此在各種工業，包括尖端技術和日常生活中，逐漸地從代用品發展為必需品，成為不能缺少而無可代替的材料。在生產方面，高分子的品種與數量不斷直線上升。全世界化學家的研究工作與高分子直接有關的，估計在一半以上，間接有關的更多。除化學家外，還有許多科學家的科學家也從事於高分子材料的研究。

在新中國建國以前，我國在分子方面的研究工作幾乎完全是一個空白。生產方面也只限於一些加工工業。建國以來，科學家們在黨的領導下，研究路線面向實際，高分子的研究和生產有了比較迅速的發展。大躍進以後，分子方面的研究，更在全國範圍內大規模地、蓬勃地展開。這在建設社會主義方面將發生巨大的作用。

考慮到各方面對分子的需要情況、過去國內的研究基礎和生產水平，結合今後的发展，對分子方面的研究方向進行討論，是十分必要的。我們不揣簡陋，謹對目前階段的研究任務，提出一些極不成熟的意見。

一、在尖端技術方面，新技術對於材料性能提出了新的要求。現有的工業生產的強化，也需要新的材料。這些方面的需要，主要可以歸結為耐高溫、高強度、耐腐蝕、耐輻射、高度絕緣等幾種性能。實際應用的材料必然要具備兩種或兩種以上的綜合性能，比如只耐高溫而沒有強度的材料，顯然是沒有多大用途的。

(一)耐高溫材料。高速度的飛行器，在飛行時與大氣摩擦，發生高溫。在速度超過音速時，器材表面所達到的溫度，有如下表：

速度(音速倍數)	1	2	3	4
溫度達	高度：12000公尺，外界溫度 -56° -18° 99° 287° 530°			
溫度達	高度：海面飛行，外界溫度 15° 67° 219° 482° 847°			

當速度超過4個音速以上，器材的溫度將直線上升，如在10個音速時將達到 $3,000^{\circ}\text{K}$ ，到20個音速時可達到 $6,000-8,000^{\circ}\text{K}$ 。

載人的飛機速度正在向2,3到4倍音速發展，這里首先碰到的材料問題是座艙玻璃的問題。用聚甲基丙烯酸甲酯製成的有機玻璃只能耐到 90°C ，特種含氮的有機玻璃也只能耐到 120°C ，無機玻璃不能耐驟然沖擊，而在4個音速時無機玻璃也將熔融。其次是隔熱材料，最好的有機硅泡沫塑料也只能耐到200余度。飛機外殼常用的鋁鎂合金，發火點只有500多度。因此，長期（至少幾個小時）的耐高溫的透明塑料、泡沫塑料和增強塑料是急需解決的課題。其餘如耐高溫的密封材料，也需要解決。

至於一、二十倍音速的飛行器如火箭之類，表面溫度更高，但是好在工作時間很短，往往只須一二分鐘。在短時期耐高溫方面，塑料要比金屬優越。因為塑料的熱容較大，導熱較慢，不熔化而分解成為氣體有保護作用，同時燃燒較慢，燃燒熱較小。現在已有能耐 $6,000-10,000^{\circ}\text{K}$ 幾分鐘的酚醛尼龍絨增強塑料。甚至象火箭發動機的燃燒室和噴氣嘴，也有用塑料製造的嘗試，這樣，短期一二分鐘能耐高溫的增強塑料是急需進行研究的。與此同時，在這樣高溫下測定性能的设备也必須裝備起來。

在使用塑料時，膠合劑是必要的，在相應溫度之下具有相應強度的膠合塑料與金屬，膠合塑料與塑料的膠合劑，要同時進行研究。

與研究耐高溫塑料的同時，耐高溫的彈性材料，如硅橡膠、氟橡膠以及不易燃的磷橡膠，也是迫切需要研究的。此外，如耐 $500-800^{\circ}$ 甚至 $1,000^{\circ}$ 的防護漆，可以防止金屬的氧化，也是重要的課題。硅橡膠和氟橡膠主要是要提高它們的強度。應該指出，這些耐高溫材料，還需同時耐得住低溫。

(二) 高强度材料。金属具有較高的强度，現在已經有若干增强塑料其强度可以同金属相比。例如：

材料	抗張强度(公斤/平方公分)
鋼(普通)	5,000
鋼(最硬)	7,000
鉄	2,600
鋁	900
鋁鎂合金	3,000
銅	2,200
聚酯增强塑料	2,000—3,000
环氧树脂增强塑料	4,000
聚酯定向玻璃絲增强塑料	7,000—7,500

这些增强塑料，不但具有高强度，而且比重小，不傳热，对电絕緣，耐腐蝕，可以用在金属所不能用的地方，而成型也比較方便，应当大力开展研究。除了环氧树脂和不飽和聚酯以外，其它树脂如酚醛(見前)、糖醇、聚酰胺、橡膠和它們的变体，也都是值得試驗的。

与增强塑料的研究同时，应向硅酸鹽的研究和生产部門提出一項要求，即是細度高的中性玻璃纖維和石英纖維。增强纖維愈細，做成的增强塑料强度愈高，最好直徑要能在2微米左右。

除了增强塑料以外，定向聚合物和接枝聚合物，如橡膠酚醛的接枝聚合物、ABS型的接枝聚合物等等；高彈性的橡膠，如耐磨的聚亞胺酯橡膠和羧酸橡膠；高强度的膠合剂，如鋼与鋼的膠合剂、鋁鎂合金的膠合剂等等，都是具有較大作用的材料。

(三) 耐腐蝕材料。在尖端技术方面所需要的高能燃料，如液氧、液氟、过氧化氢、发烟硝酸之类，均有强烈的腐蝕性。貯存的容器和导管，都不能用一般金属材料，除用特种合金或硅酸鹽等材料外，可以用适当的高分子材料。至于垫圈和密封材料，更需要高分子材料。在这里除了要耐腐蝕外，还要在低溫时有足够的强度。制造这些高能燃料以及其它具有腐蝕性化学品的化学工業里，各种器材，如管道、分餾塔、甚至反应器，也可以部分地用高分子材料解决。

耐腐蝕性比較大的是含鹵素的高分子，尤其是含氟塑料最为突出，如聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯和其它含氟高分子材料。它們可以直接制成設備或是作为金属器材的保护涂层。研究制造和提高它們的質量，研究它們的加工成型是迫切需要的。如何把聚四氟乙烯薄膜和金属膠接起来，或是把稳定的乳液噴涂在金属表面，再經過处理成为牢固的涂层，是具有重大意义的課題。更值得注意的是，制成全氟或是全氟氮的具有交联結構的高分子化合物，这样將提高它們的耐热性和强度，消除冷流的性質。

在較高溫度时，金属器材极易受空气氧化和水蒸汽或雨滴的腐蝕，硅漆、鈦漆和其它类似的漆料都值得进一步去研究。

(四) 耐輻射材料。在原子能的和平利用方面，耐

輻射的材料是极端重要的。这可以分为兩方面，一种是抗輻射的材料，它們的化学結構比較稳定，射綫對它們的破坏性不大，从而可以作为結構材料。另一类是防輻射的材料，它們可以保护工作者不受放射綫的伤害，从而作为防护材料。

对于有机高分子化合物來說，上面这两种功能都是較难达到的。含有較多苯环和較大共軛体系的高分子对于放射綫比較稳定，但稳定程度不能和无机物相比。至于吸收放射能，有机物中的碳、氢等原子都不行，分子結構亦易被破坏。但是可以用无机化合物作为填充剂和分子混合成型来解决。在需要透明材料的时候，无机玻璃如鉛玻璃、硼玻璃仍然是比較好的，因为吸收 γ -綫或中子与能吸收这些放射的原子数目有关，如果把象硼、鉛这类原子引入有机物分子以內，合成和成型比較困难，厚度和重量也必然大大的增加。虽然如此，在需耐較高的冲击强度而能耐小剂量的放射能的透明材料时，含硼、鎢、鉛、釷等原子的有机玻璃还是非常需要研究的。吸收 γ -綫需要重金属原子，它們很难和碳原子成鍵，但是也可能通过其它原子引入有机分子以內来制成高分子化合物。

离子交换树脂，在提取和回收核燃料以及处理廢水时具有重要的应用。各种抗輻射的有机和无机离子交换树脂的研究，必須大量开展。

(五) 高度絕緣材料。高絕緣材料在电力工業和国防工業上具有极其重要的意义。我国的发电量將以最大的速度增加，农村发电要遍地开花，三峡的宏偉計劃要求举世无比的大功率发电机。这就給絕緣材料提出很艰巨的任务。高分子的优越性之一是电絕緣性。目前的研究証明，某些高分子的絕緣性能已超过一切无机材料。如介电耗損，在頻率自50到3,000百万周时，聚苯乙烯及聚四氟乙烯已达 $1-2 \times 10^{-4}$ ；表面电阻，聚苯乙烯和聚乙烯已达 1×10^{16} 欧姆；体电阻，聚乙烯和聚四氟乙烯已达 1×10^{17} 欧姆-厘米，而牽伸过的聚酯膜更达到 10^{19} 欧姆-厘米；击穿电压，如聚乙烯达1,000伏/千分之一吋，聚乙烯咪唑更达2,000伏/千分之一吋。

上列数字自然不是极限的，随着这些品种純度的提高，以及新品种的不断出現，絕緣性能也將會不断提高。

从絕緣性的角度来看，高压聚乙烯的研究和生产，乙烯咪唑的聚合和聚合物的加工，特种聚苯乙烯，如苯乙烯和少量丁二烯的共聚物以及聚苯乙烯纖維和薄膜，耐高溫(为 250°)的漆包綫漆料和其它絕緣材料等，在国内还注意得不够，应迅速地进行研究并組織生产。如何提高环氧树脂、聚亞胺酯、含硅塑料、特丽綸等的耐热性，也是急待研究的。至于聚四氟乙烯，在前面已經几次提到了。

二、在具有重大国民經济意义的課題方面，目前

阶段的高分子研究工作，应根据党的大中小并举和土洋结合的方针进行三方面的工作：

(一) 对一些最重要的高分子品种，不断进行研究。已经进入生产的，不断提高质量，改进性能；提高产量，强化生产过程，降低成本；探讨新的合成路线，简化步骤；研究加工成型方法、混合配制方法，以显示出最好的性能并扩大其应用范围。尚未进行生产的，迅速进行研究组织生产。下列若干品种必须进行长期性的研究，以解决生产上不断遇到的问题，并在各方面加以改进，它们是：酚醛、胺基、聚氯乙炔、聚苯乙烯、聚乙烯（包括低压、中压及高压）、有机玻璃、卡甫纶、耐纶66、聚丙烯腈、特丽纶、氯丁、丁苯、环氧、聚亚胺酯、聚四氟乙烯、不饱和聚酯、醋酸纤维素及纤维素醚类、各种有机硅高分子和各种离子交换树脂。

(二) 为了适应农村对高分子的需要，利用农林副产品及废料，并贯彻全民办科学的方针，使高分子在发挥群众积极性和集中群众智慧的基础上迅速提高水平，必须早日把一些高分子工业送下乡去。这些品种除了原料和用途能“取之于乡用之于乡”以外，还要设备简单，技术容易掌握，操作比较安全，产品经济实惠。为此必须搞出一套土办法的完善样板，可以在乡社生产，遍地开花。初步考虑，下列几个品种值得进行研究：

(1) 丁二烯橡胶：农村交通工具在滚珠轴承化以后，接着就将是轮胎化，需要大量橡胶。粮食增产，酒精已能在乡社生产，因此提供了丁二烯的来源。用金属钠为催化剂的丁钠橡胶可以推广，而研究用乳液聚合以得优良品种的丁二烯橡胶也必须重点研究。酒精发酵同时还得到杂醇油，应予充分利用。从杂醇油用简易方法得到异戊二烯，可以单独或是和丁二烯共聚来制造好的橡胶，也是值得注意的。

(2) 尼龙9纤维：我国从南到北绝大部分地区都可以种蓖麻，并且可以在田边、路边、屋边、河边等地种植，不与棉粮争地。这就为尼龙9提供了丰富的原料。在各种尼龙纤维中，尼龙9品质最好，合成方法比较简单，辅助原料易得。利用尼龙9可以制成供深翻土地绳索牵引机用的绳索，可以制成鱼网，可以做轮胎帘子线等等。

(3) 糠醛塑料：从农村废料，如玉米芯、棉子壳、稻壳等，可以很方便地制出糠醛。如何把糠醛单独或是和少量酚类、酮类，或是和淀粉、桐油、大漆、木素等制成合用的塑料，是非常有意义的课题。应用的对象可以是电绝缘材料，农村进行电气化，绝缘材料是迫切需要的。

(4) 其它：在有条件的公社里还可以搞聚甲醛、聚乙烯。公社里如果有小型氮肥厂，稍为把操作规程改变一下，利用合成氨的设备就可以做甲醇，再添一

点设备即可以做甲醛。聚甲醛是一个强度高、电气性能好的塑料。有了酒精，乙烯是不成问题的，如果有相当技术力量，低压聚乙烯是可以搞的。聚乙烯塑料性能很好，有很多用途。

(三) 发展新品种。国外有许多新品种在试生产的阶段，其中有不少品种看起来是很有发展前途的。这包括聚丙烯、聚环氧乙烷、聚丙烯酮、盼通*、聚四氢呋喃、聚苯、聚丙烯酸酐酯醇类等。

许多丙烯腈的二元和三元的共聚物，丙烯酸或甲基丙烯酸酯类的共聚物，尤其是接枝和镶嵌共聚物，具有优良的性能，都将有实际应用价值，值得进行研究。

三、在基础研究方面，也要分出一部分力量进行工作，为扩大高分子领域和使用范围创造条件，为控制和改进生产建立理论基础，为合成具有指定性能的高分子材料指示方向。因此要在合成、反应机理和结构与性能的关系三个方面进行工作。

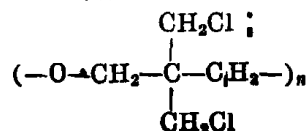
(一) 在合成方面，首先应提到元素高分子化合物。目前各国在进行的工作主要是硅、氟、磷、硼等元素，铝、钛、锡、锆也进行了一些。其余元素的高分子化合物未见文献。模拟无机化合物尤其是矿物的结构，作为高分子主链，而把有机基团附着上去使其能加工成型，应可得到种类繁多而具有优异性能的高分子化合物。特别有意义的是我国比较丰产的元素，如钨、钼、铌以及希有和稀土元素的高分子化合物，值得进行摸索。其次是把一些特别稳定的基团，如一些杂环、稠环、酞菁、络茂等引入主链或侧链，应可得到比较稳定的高分子。把一些具有特殊性能的基团，如生色基、助色基、闪烁基、荧光基等引入高分子，应可以使它们得到特别的性质，可能有应用前途。

共聚和共缩聚开辟了高分子合成广阔的园地，在改进现有品种的性能方面已解决了不少问题，值得进一步发掘。在这里，尤其是接枝和镶嵌共聚，付与高分子以综合性能。而机械法、辐照法、超声波法在实验室已行之有效，如何使其工业化是值得考虑的课题。高分子的相互反应和转化也属于这个范围。

新的聚合方法，如金属引发使烯类聚合成为有一定取向的高分子，已经得到卓异的结果。我国在这方面注意得还不够，应急起直追。其余如辐照引发、超声波引发、热裂解引发、超高压聚合等都应重视起来。在加聚、缩聚之外，不少有机化学反应也可利用来合成高分子化合物。

(二) 在反应机理方面，了解加聚、缩聚的详细反

* 盼通 Penton 是聚二氯代异戊二醇的美国 Hercules Powder Co. 出品的商业名称，它的程式是



应机理才能更有效地控制生产过程。加聚中的鏈傳遞、鏈終止的机理还不很清楚,对分子量大小的控制、鏈的支化交联的防止都还是比较經驗式的。乳液聚合的机理更为模糊,而这个方法却用得极为广泛。縮聚反应动力学还未有一致的看法,縮聚过程中的降解、交换、环鏈互变,以及小分子扩散对縮聚过程的影响等,都还不很清楚。共聚和共縮聚过程还要更复杂一些。定向聚合中催化剂及助催化剂对聚合物結構的影响,还没有得到很好的說明。这些課題都值得深入地探討。这些理論問題必須与生产实际联系起来进行,才不致流于空洞貧乏,并可适当地利用新技术如示踪原子来进行。

(三)在結構与性能的关系方面,分子量和分子量分布是研究高分子性能的最基本的数据,也是控制产品质量的主要依据,这项工作还没有在全国范围内普遍展开。利用X-綫衍射、电子衍射、紅外、微波、磁共振、电子显微鏡等技术研究高聚物的分子結構和序态結構,还没有受到足够的重視。这些设备的

装备与技术的掌握,应当看作是高分子研究的基本建設。

加工成型目前还是处在經驗式阶段,固态和熔融态高分子的流变学,增塑剂、填充剂和分子的相互作用,晶区与非晶区結構在紡絲与牽伸过程中的轉化,交联結構形成的机理,在机械力与較高溫度下断鏈与重整过程,都需要大量进行研究,才能使加工成型有理論依据,而显示出每一种高分子的最好性能。

高分子对热和光的稳定性,主要决定于高分子的結構,其中的相互关系了解得还不够多。同时微量甚至痕量杂质可能发生很大的影响,何种杂质增加稳定性,何种杂质降低稳定性,机理如何,也很少系統性的研究。高分子的介电性質也决定于本身結構和微量杂质。从超純單体制造成的超純高分子,可能具有极不寻常的性能。

其余如膠合剂的膠合作用、增强剂的增强作用,对这些本質問題都还缺乏了解,是值得仔細研究的。

含氟高聚物的发展

赵瑞年 路之康

(中国科学院化学研究所)

近年来随着科学技术的发展,对耐热、絕緣及耐化学試剂材料的要求与日俱增。这对合成含氟高聚物方面的工作,起着一定程度的推动作用。由于氟原子的体积較小,可以合成一系列与碳氢化合物相类似的碳氟化合物,在这些化合物中,由于氟原子的特殊性質,以及碳-氟鍵比碳-碳鍵牢固等因素,使它們的高聚物表现出优异的耐热与絕緣等性質。同时由于在碳鏈上引入的氟原子对碳鏈有遮蔽的效应,使一般化学試剂不易与碳原子接触进行化学反应,这样就使高聚物具有較好的耐化学試剂的特性。

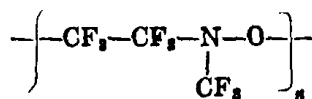
据不完全统计,1956年全世界含氟塑料的消费量約达2,000吨^[1]。其中聚四氟乙烯佔90%左右,其次是聚三氟氯乙烯。目前已經有許多国家生产聚四氟乙烯,关于它的特性已經众所周知了。

在含氟橡膠方面,近年来出現了几种新的品种,其中有的尚在实验室阶段,有的已成为小量供应的商品。此外在含氟聚合物分子量的測定、加工、結構与性能的关系,以及新型含氟杂鏈聚合物的合成等方面,都开展了一些研究工作。

在研究試制中的新型含氟聚合物主要有下列数种:

(1) 四氟乙烯与亞硝基三氟甲烷的共聚物,全氟

亞硝基化合物可以 R_FNO 表示($R_F=CF_3, C_2F_5\cdots$)。亞硝基三氟甲烷(CF_3NO)是这类化合物中的典型代表。在这个化合物中亞硝基($-NO$)的性質,与一般亞硝基化合物(例如亞硝基苯)中的亞硝基有显著的差異。在这里, $N=O$ 双鍵在某些方面与 $C=C$ 双鍵相似,可以进行聚合,并生成稳定的聚合物^[2]:



它的热稳定性很好,适于工业应用。

(2) $CF_3-N=CF_2$ 聚合物^[3]: 亞硝基三氟甲烷与四氟乙烯反应可以得到一种化合物Oxazetidine。將它在700°C热裂,生成 COF_2 和 $CF_3-N=CF_2$ 。在 $CF_3-N=CF_2$ 中的 $N=C$ 双鍵与 $CF_3-CF=CF_2$ 中的 $C=C$ 双鍵很相似,可以进行加成反应,例如与HF反应,制得第二胺 $(CF_3)_2NH$ 。值得注意的是,这个單体能够聚合,可制得新型的聚合物。

(3) Teflon 100X^[4,5]: 四氟乙烯与全氟丙烯的一种共聚物的商品名称叫做Teflon 100X。它在545°F左右軟化,能够用一般热塑性聚合物工艺过程进行加工成型。由于它的熔融粘度較低,所以容易加工成管材、棒材及制成涂料。它的性質与聚四氟乙烯