

高分子材料

译文集

GAOFENZICAILIAO

上海科学技术文献出版社

高分子材料译文集
《高分子材料译文集》编辑部 编

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)
新华书店上海发行所发行
上海市印刷十二厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 5.5 字数 137,000
1980年5月第1版 1980年5月第1次印刷
印数 1—3,800

书号: 15192·76 定价: 0.70 元

《科技新书目》154-105

出版者的话

高分子合成材料具有许多优异的特性，如重量轻，比强度高，耐化学药品，耐磨，有较高的介电性能和加工方便等，在一些新兴的科学技术领域中显示了它们的独特用途，已成为工业、农业、国防和日常生活中不可缺少的材料。

随着高分子合成材料的不断发展和应用范围的不断扩大，高分子材料将发挥更大的作用。大力研究高分子材料科学技术对全面实现农业、工业、国防和科学技术现代化具有极其重要的作用。为了配合高分子材料的科技发展，我们就塑料、橡胶和合成纤维以及复合材料方面选择了有关提高材料性能、生产技术合理化和推广应用中的一些新动向、新进展、新成就的文章，供有关科技人员参考。限于篇幅，对一些功能性高分子材料和高分子材料设计合成等未及列入，有待今后介绍。

由于选择和编译的资料有一定的片面性和局限性，加以我们的业务水平有限，恳切希望读者提出宝贵意见并予以指正。

本书在编辑过程中承方谔声同志协助审稿，特致以谢意。

编者

1979年5月

目 录

1. 高分子.....(1)
2. 新型高分子导电体及光导体材料.....(5)
3. 合成耐热杂环聚合物的新成就.....(11)
4. 天然橡胶最近的化学发展.....(17)
5. 合成橡胶的最新进展.....(21)
6. 热塑性橡胶.....(26)
7. 粉末橡胶.....(34)
8. 液体橡胶.....(41)
9. 高强度合成纤维制备和应用方面的进展.....(51)
10. 锦-涤纶复合纤维(62)
11. 热塑性塑料基复合材料.....(70)
12. 复合化技术的性能~~和经济性~~.....(76)

高 分 子

中 纪 男

新的聚合物的研制工作正在进行之中，不久它将取代现在的通用树脂。本文将介绍一下其中几个有趣的项目。

交替共聚物

利用单体电子的接受体及给予体的性能，使之形成电荷传递络合物而聚合，得到交替共聚物。这方面已经发表了很多的论文，本刊也曾刊登过类似文章，但对其应用于工业产品中的例子还很少报导过，仅发表过用于合成橡胶、电子摄影中的例子。本文将介绍二、三个交替共聚物应用于工业产品的最新研究例子。

表 1 异戊二烯与马来酐的交替聚合

添加溶剂	对甲苯的 添加量(%)	聚合温度 (°C)	反应时间 (小时)	粘 度 (厘泊)
不 添 加	0	50	17	35
二氯甲烷	20	60	18	49
甲 醇	10	50	7	11
水	1	50	17	29
水	2	50	7	24
水	3	50	17	8

注：粘度为 5 克试样溶解于 95 克水中所得之值。

在使之形成电荷传递络合物而交替共聚的过程中，采用一种调节分子量的方法。这种方法应用了溶剂化效应，是靠下述的第一溶剂与第二溶剂不同组合而进行的。所使用的单体有乙烯、丁二烯、异戊二烯等给予体单体以及马来酐、衣康酸等接受体单体。使这些成对的单体在第一溶剂即苯、甲苯、丙酮中共聚，此时加入甲醇、乙醇、二甲替甲酰胺或水等第二溶剂后，分子量就起变化。

这种第二溶剂的添加效应如表 1 所列。添加二氯甲烷会增大分子量，而加入甲醇及水则降低分子量。

另外，有报告提及交联性的交替共聚物。用乙烯及氯乙烯做给予体单体，用丙烯酸乙酯做接受体单体。这种交替共聚物以甲基三辛基氯化铵及己二胺甲酸盐为交联剂，在 150°C 交联反应 24 小时时的数据列于表 2。

表 2

	交联前	交联后
抗张强度(公斤/厘米 ²)	45	141
抗张弹性模量(公斤/厘米 ²)	31	105
肖氏硬度(A)	56	58
断裂伸长率(%)	605	400

脂环族聚合物

对于降冰片烯与双环戊二烯之类双键的脂环族化合物的开环聚合的研究工作近来正在蓬勃开展之中。图 1 为 2-氰基-5-降冰片烯与环戊烯的共聚物。聚合催化剂用的是六氯化钨和三乙酰乙丙铜铬。也有将降冰片烯与乙烯及丙烯进行共聚。

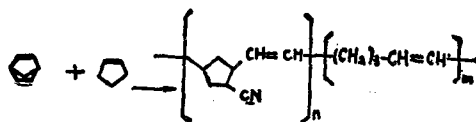


图 1 2-氰基-5-降冰片烯与环戊烯的共聚物

这些研究一般应用于合成橡胶但也略有变化，将环戊二烯的齐聚物加水而得的粘度为 100~50 厘托的液状化合物，试用于与电子设备有关的电力输送及开关装置等方面。

这种脂环族聚合物除应用于合成橡胶

外, 也有如图 2 所示, 将降冰片烯的甲硅烷基衍生物应用于胶粘剂的尝试。

作为水溶性降冰片烯聚合物, 为图 3 所示的 5-(2'-吡啶)-2-降冰片烯聚合体。

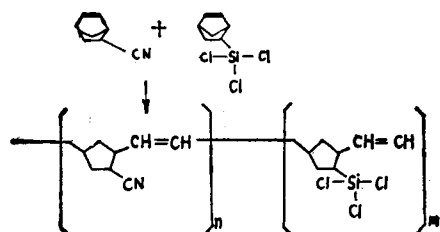


图 2 2-氰基-5-降冰片烯与2-三氯硅烷-5-降冰片烯的共聚物

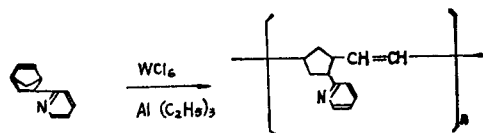


图 3 5-(2'-吡啶)-2-降冰片烯的聚合物

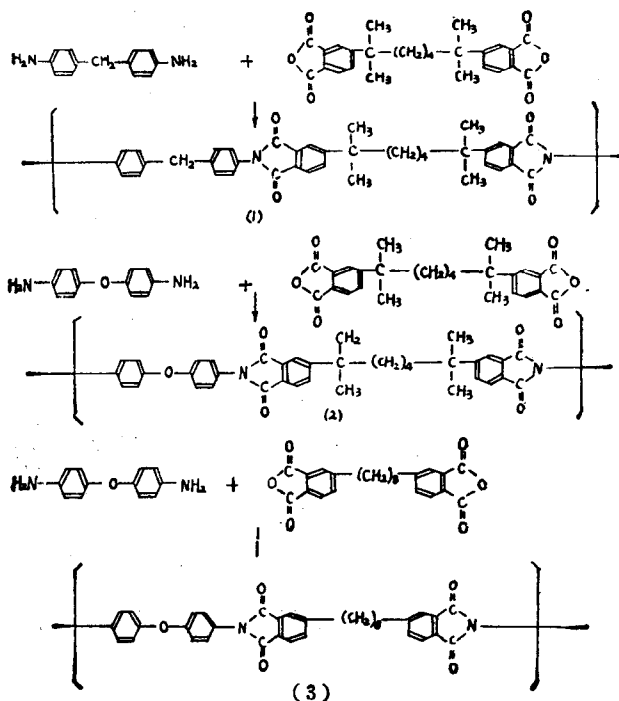


图 4 聚烷撑酰亚胺的合成

另外已经知道了一种感光性底版的制造方法, 即将5-降冰片烯-2-羧酸甲酯聚合物溶解于甲苯中, 加入 2,6-双(4'-叠氮基苄叉)环己酮成为感光性树脂, 涂在铝版上干燥后进行曝光, 用甲苯溶去未固化部分制成感光底版。

耐热聚合物

对能热塑性加工成形的耐热聚合物, 研究的例子已日益增多, 例如: 图 4 所示的聚烷撑酰亚胺在温度高达 400°C 时还可使用。各种化合物的性能列于表 3。

表 3

	化合物 (1)	化合物 (2)	化合物 (3)
分解温度 (空气中 10°C/min ⁻¹ 时升温)	565°C	555°C	560°C
玻璃化温度(T _g)	160°C	167°C	122°C
密度(克/毫升)	1.19	1.20	1.05

另外, 如图 5 所示的重叠状聚合物, 当一到达最终形式的聚(苯并咪唑啉啞啞啞)时, 就丧失热塑性, 在此之前处于热熔融状态, 因此可以在 200°C 左右进行加工成型或层压。之后, 在 500°C 左右加热变成重叠状聚合物。这种聚合物的耐热特性如图 6 所示。

无烟聚合物

现在耐燃性树脂的研制工作颇为活跃, 希望能得到在高热时不产生烟的无烟树脂。

在最近的研究中已有报道说, 对于强烈加热聚氯乙烯树脂时产生的氯气和盐酸等等的烟, 可以用添加巯基苯并噻唑铜、巯基苯并噻唑锌等来抑制。

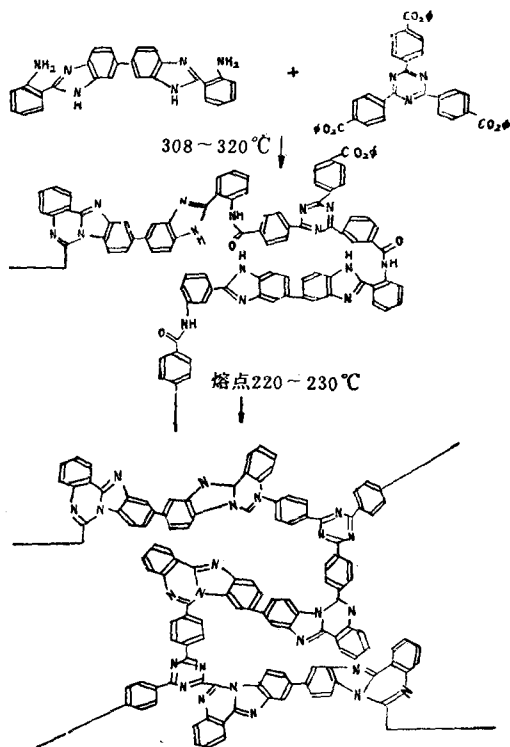


图5 苯并咪唑的合成

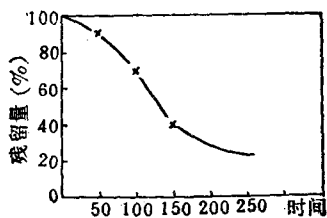


图6 370°C时的耐热特性

也有人研究利用镍化合物的不同组合来抑制卤素气体的产生。表4为它的数值。

表4

镍化合物	添加量 (克)	铁化合物	添加量 (克)	烟的发生率 (每分钟)
—	0	—	0	556
NiI ₂	5	—	0	191
—	0	Fe ₃ C	5	263
NiI ₂	4	Fe ₃ C	1	161
—	0	Fe ₂ (MoO ₄) ₂	6	371
NiO	3	Fe ₂ (MoO ₄) ₂	3	173

注：添加量为对100克聚氯乙烯树脂的用量。

电镀涂饰用阳离子聚合物

现在电镀涂饰用的载色剂是采用福特公司的阴离子型水溶性聚合物。近来已经探明：阳离子型比阴离子型在密着性、防锈性方面都优越得多。如图7所示，有叔胺的醇和异氰酸酯的反应生成物再与双酚型环氧树脂反应，就得到阳离子型环氧聚氨酯树脂。

另外如图8所示，在阳离子型电镀涂饰的载色剂中，有采用甲基丙烯酸-N,N-二甲基乙酯、苯乙烯及甲基丙烯酸羟乙酯的共聚物的例子。

此外有使双酚型环氧树脂与二乙醇胺反应，接着加入甲苯二异氰酸酯及丁醇使之反应，再加入聚酰胺树脂的例子。

涂料用氟聚合物

如图9所示，在丁醇中加入四氟乙烯和4-羟丁基乙烯醚的共聚物，与四氢呋喃四羧酸一起，用对甲苯磺酸作催化剂，涂布于物体之上，在135°C下经过两小时加热反应得到含氟膜层。

别的方法还有：使聚四氟乙烯分散在水中，加入Al₂(OH)₅Cl·H₂O，涂布于物体上后，在400°C下烧结30分钟，制得氟树脂膜层。也有在聚四氟乙烯的水分散液中加入粒径为13毫微米的硅溶胶，在物体上涂布干燥后进行烧结得氟树脂膜层。

医用聚合物

将图10所示的一种离子聚合物浸在肝素溶液中，使肝素在离子聚合物上析出结合的方法。

或者将硅橡胶薄板用电弧放电进行表面改质加工。涂上骨胶质的盐酸溶液，干燥后

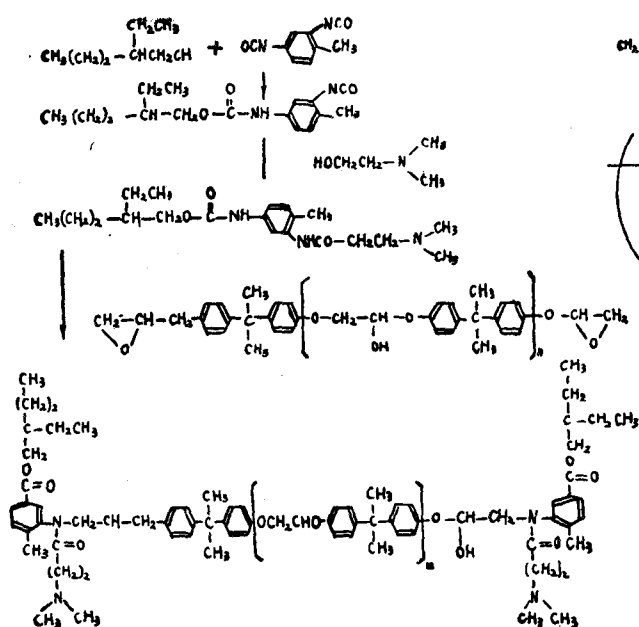


图7 阳离子型环氧聚氨酯树脂

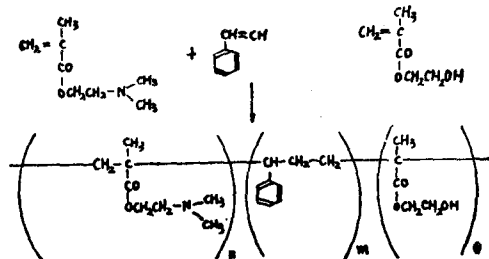


图8 阳离子型甲基丙烯酸酯共聚物

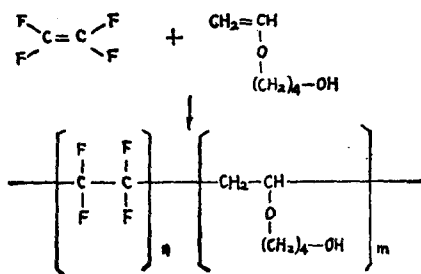


图9 四氟乙烯与4-羟丁基乙烯醚的共聚物

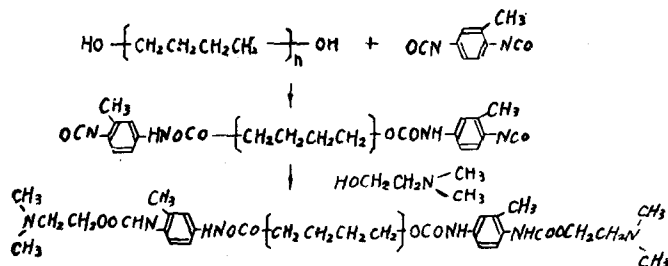


图10 离子聚合物的合成

用 γ 射线照射,使骨胶朐与硅橡胶结合,这样得到的产品具有极强的密着力,可作人工内脏器官用。

聚乙烯吡咯烷酮是有名的人造血液,但现在正在研究将甲基丙烯酸-N-(2'-羟丙基)酯的聚合物作人造血液用。

的尝试,本文不作一一介绍。但应指出,作为可用于注射成型的耐热树脂已有聚苯硫醚及聚苯砜等。还有一种虽是无机聚合物,但却具有与有机聚合物相似性质的磷腈聚合物等。

用光来分解废弃的塑料的尝试也颇为盛行。另外,大量的新课题的研究也正在进行之中。

展望未来

在研究开发工作中正不断地进行着大量

胡敦译

译自《化学工场》

Vol.22. No.1 (1978) 42~45

新型高分子导电体及光导体材料

姚 野 屈 弘

前 言

本文作者对乙炔聚合体的导电性进行了研究, 1961年^[1]时在聚合物科学杂志(J. Polymer Sci.)上发表过文章。此后又发表了许多关于导电性有机材料的研究报告^[2]。大体上弄清了导电性聚合体应具备的一些必要条件。本文想从晶体结构观点出发, 对高分子的导电性加以论述一下。

但光导性并非一定与晶体结构有关, 现从载流子发生与载流子传递的观点, 来讨论高分子的光导性。

新型导电高分子

四硫代富瓦烯(TTF)-四氰基醌二甲烷(TCNQ)及铂氰络合物(KCP)等所谓单向导电物质已受到注意, 因此, 人们已从与晶体结构的关联性来论述电导度了^[3]。采用分子轨道近似算法可对分子的电子状态作相当程度的解释, 但是, 这样的理论只适用于孤立的分子。实际上, 我们所获得的可作导电材料的试样是多晶性粉末或非晶性粉末, 用这种分子轨道近似计算来预知物性是不可能的。

TTF·TCNQ晶体的电导度有显著的各向异性, 垂直于分子面的轴向, 具有似金属的高电导度。分子面的间隔极近, 距离为 $3.17\text{ \AA}$ 。因此, TTF与TCNQ相互之间可望具有密切的 π 电子轨道间相互作用。

一般认为在高分子中是得不到这样的单

晶的。以后又发现了(SN)_x的单向导电性物质。高分子链平行于b轴方向, 链间的距离约为 $3\text{ \AA}$, 与TTF·TCNQ相近。在超低温下发现(SN)_x转移到超导状态, 对此, 正在酝酿^[3]一些应用方案。

尽管晶区与非晶区共存是高分子的特征之一, 然而非晶性还是高分子的致命性质。我们在1960年阐述过: 要使高分子具有导电性, 结晶度高是必要条件之一^[4], 我们研究过乙炔聚合体的结晶性与电导性之间的关联, 就是其中的一例^[5]。提高结晶度则高分子链间的距离缩小, 预计可提高高分子链间 π 电子轨道间的相互作用。用超高压法把多晶粉末压缩, 高分子链间的相互作用变大将会大大提高电导度。这样的压力效果, 我们也在乙炔聚合体上测得^[6]。用高分子材料可得晶格缺陷少而均匀的单晶, 是熟知的事情。

如果分子内有长的共轭双键的高分子链正规地排列所构成的单晶, 则估计该单晶中, 会有类似于TTF·TCNQ的电导度各向异性。对这样的单晶, 如果加以详细的物理测定, 则会获得导电材料今后开发的线索。已知(SN)_x的物理性质会随合成条件而变化, 所以可望能有这种导电高分子单晶的报道。1974年英国玛丽皇后学院(Queen Mary College)的D. Bloor曾发表过研究结果^[7]。1930年以来, 已知许多乙炔衍生物在固态下易于聚合, 得到大的单晶^[8]。Wegner^[9]对这样的乙炔衍生物的固态聚合曾作过详细的研究。

Bloor^[7]把 $10 \times 10 \times 2$ 毫米的双甲基磺

酸己二烯二醇酯的单晶配制成丙酮溶液, 将该红色单体单晶迅速地加热到 50°C , 用高压加压, 发现单晶仍能进行聚合。

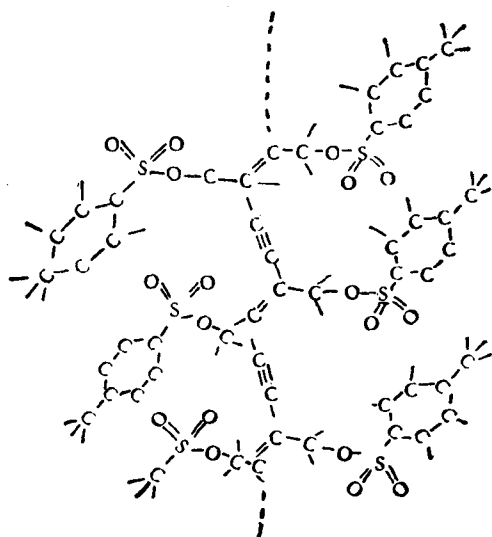


图1 双甲苯磺酸己二烯二醇酯的聚合体结构

该聚合体的化学结构可见图1。在该聚合体单晶中, 认为高分子伸展状态存在的。实质上, 属于晶格缺陷少, 而有 $P2_1/b$ 对称的单斜晶系。该单体单晶聚合约 1%, 在 $4\sim 300\text{K}$ 的温度范围测定了吸收光谱^[11]。4.2K 的测定结果示于图2(a)。主吸收带显示在 $17,000\text{ 厘米}^{-1}$ 及 $16,500\text{ 厘米}^{-1}$ 处^[12]。图2(b) 示有主吸收带对不同测定温度下的变化情况。该两个吸收能差(以 厘米^{-1} 表示)见图2(c)。这种吸收差异, 不论是在图2所示的部分聚合的试样上, 或完全聚合的试样上都有存在。因此, 认为这种差异不是由于单体单晶性质的缘故, 而是由于聚合体链所造成的。

另外, 测定了聚合 1% 的单晶与聚合 100% 的单晶的喇曼光谱^[13]。两者的光谱大体上相似。在图3中表示出用 $16,600, 16,850, 16,950\text{ 厘米}^{-1}$ 的激光照射下的喇曼谱线 953 厘米^{-1} 及 957 厘米^{-1} 的强度。测定温度是 4K, 试样是 1% 聚合的试料。这两个喇曼谱线与吸收光谱一样, 随温度的上升, 光谱能

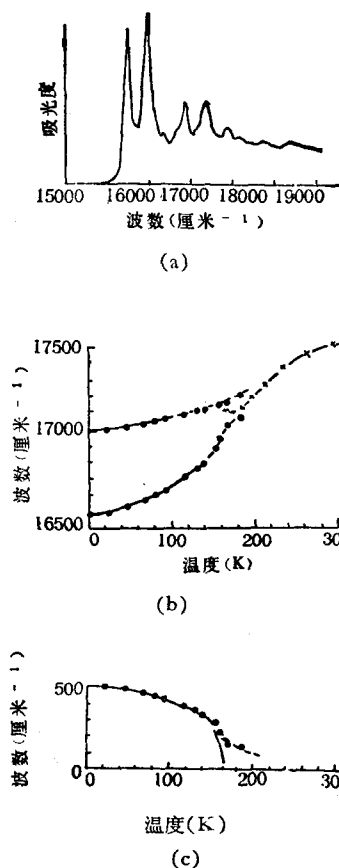


图2 双甲苯磺酸己二烯二醇酯晶体部分聚合体吸收光谱的温度依赖性

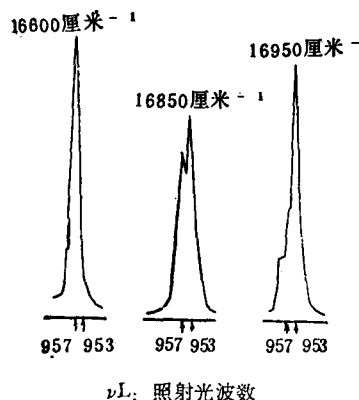
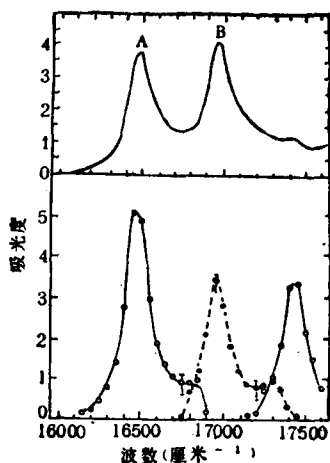


图3 双甲苯磺酸己二烯二醇酯晶体的部分聚合体喇曼光谱

差急速减少, 在 160K 时, 渐近于零。957 厘米⁻¹ 的喇曼谱线, 随温度的上升而急速地偏移, 因此, 与图 4 的结果相对应, 认为和 16,500 厘米⁻¹ 吸收光谱关联的电子激发态是与声子相关的。还认为 17,000 厘米⁻¹ 的吸收光谱是与结晶晶格强烈耦合的电子激发态相关的。



● 953 厘米⁻¹ 谱线 ○ 957 厘米⁻¹ 谱线
图 4 双甲苯磺酸己二烯二醇酯晶体的部分聚合体的吸收光谱与喇曼散射截面

图 5 是该高分子单晶的反射光谱。实线的光谱是按高分子链方向极化的偏振光, 在 300, 77, 42K 时测定的结果。波形线是与高分子链成直交方向极化的偏振光测定的反射光谱, 在该方向上, 没有反射率的波长分散。这个实验事实表示: 由光产生的激发状态的电荷分布变化是沿着高分子链方向发生的。

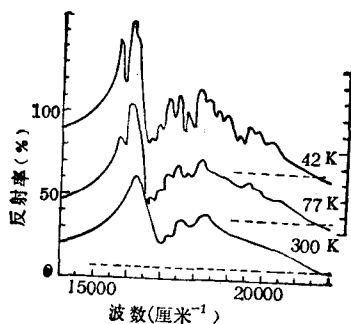


图 5 双甲苯磺酸己二烯二醇酯晶体聚合的聚合单晶的反射光谱

电导度没有 (SN)_x 那样高, 与半导体差不多^[14]。这可能由于高分子链是交替的共轭系 -(C=C-C=O)- 的原因。

Bloor^[15] 进一步用图 6(A) 的单体合成如 (B) 的聚合体单晶。这种聚合体在 2K 时, 在 17164 厘米⁻¹ 处, 观测得尖锐的吸收峰。

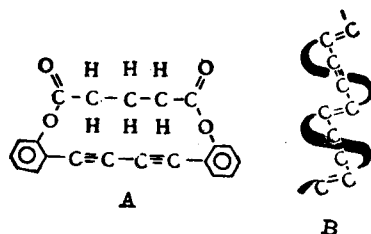


图 6 戊二酸双苯酯丁二炔及其衍生物

Müller^[16] 用同样的方法配制聚双苯氨基甲酸(5,7-十二碳二炔-1,12 二醇酯) 的单晶。该聚合体单晶吸收强的 18,800 厘米⁻¹ (约 530 毫微米) 迁移偶极矩对高分子链只以 4° 倾度而极化。

从这些单晶上看到的吸收峰是非常有趣的。聚(苯乙炔), 乙炔聚合体的吸收端分别为 2.1~2.4 电子伏^[17,18] 和 1.8 电子伏^[5,19], 两者都接近于 2.0 电子伏。该能值与 Bloor 的两只试样、Müller 的试样的吸收能值接近。用 Wilson^[20] 计算法, 则双甲苯磺酸己二酸二醇酯聚合体内有吸收波段结构。价态谱带与传递谱带的间隔大致在 1.5 电子伏, 载流子迁移率评价为 3 厘米²/伏特。用 Reimer^[21] 的脉冲光电流测定, 则高分子链方向的载流子迁移率为 2.8 厘米²/伏特。若按照 Lochner^[22] 用正常光的光电流测定, 则高分子链方向的载流子迁移率与其直角方向的载流子迁移率之比为 $(8 \pm 3) \times 10^2$ 。

根据 Bloor 论文^[15] 推断, 该聚合体有金属的光泽性, 单晶内连续的聚合体链沿着高分子链向上延伸。

由 (SN)_x 联乙炔聚合体研究结果, 如能满足下列条件:

(1) 单体和聚合体的晶体结构相类似;

- (2) 聚合前后几乎没有体积变化;
- (3) 单体及聚合体的分子是个平面结构;
- (4) 聚合体中, 高分子链整个范围里有共轭体系;
- (5) 高分子链间的距离接近 $3 \sim 3.5 \text{ \AA}$ 。则将会得到良好的导电材料。上述条件是得到高导电性结构的必要条件。

新型的光导高分子

对于有机半导体的光导性只对蒽、聚乙烯吡啶(PVK)进行详细的研究。PVK的光导性随着结晶度的增加^[23]和分子量的增大^[25]而增加的。如果用减色法测定^[24], 分子量在10,000以上, 侧链吡啶基的重叠大致不变, 而构成硬棒状分子^[26]。

当在PVK中加入电子接受体时, 则光导性就立即增大。目前已有许多电子接受体方面的报道, 但, 当前以2,4,7-三硝基苊酮(TNF)为最佳。PVK中加进不同分子比的TNF, 其迁移率发生变化: 当(TNF)/(PVK) < 0.5 , 则空穴迁移率大, 当(TNF)/(PVK) > 0.5 , 则电子移动率一样大^[27,28]。前者为p型半导体, 后者为n型半导体。

Reucroft^[29]发表了PVK·TNF系的光生伏打电能转化的研究内容。根据实验结果, 他们谈到波段理论是能够适用于PVK·TNF体系的。认为PVK·TNF络合物是进行所谓的载流子发生, TNF是移动它的载流子的^[27]。IBM的Gill, Seki两人强调这一点, 于是提出电子跳跃模型方案^[30]。

PVK的侧链吡啶基大时, 由于侧链间的重叠, 故称为是刚性分子^[31]。聚 α -氨基酸为刚性高分子。我们采用图7的方法合成聚 $[\gamma-(\beta-N\text{-吡啶乙基})-L\text{-谷氨酸酯}]$ (PCLG)^[32], 在涂氧化铟石英玻璃上成膜, 照图8(b)所示的方式进行蒸镀一层半透明金。图8(d)是把在氧化铟上成膜的PCLG薄膜浸

渍在TNF的苯或丁酮溶液里, TNF仅在其表面扩散, 以后, 再蒸镀金。图8(a)表示由PCLG和TNF的混合液制成薄膜后再蒸镀金的。图8的(b)(c)(d)分别略记为 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG} // \text{Au}$, $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG/PCLG} \cdot \text{TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 。PCLG在苯、丁酮中既不膨润也不溶解。还有, PCLG在 120°C 以上热处理后是不溶化的, 且定向度也上升^[33]。

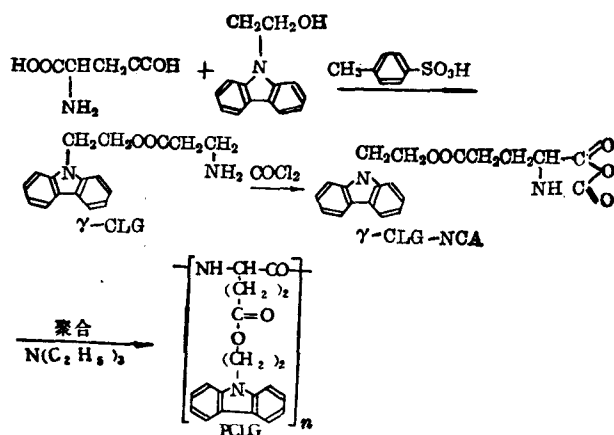
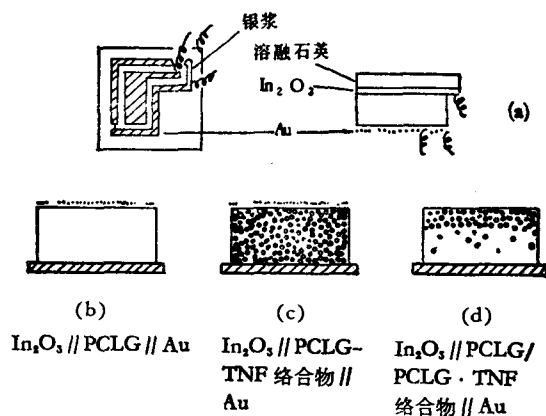


图7 PCLG的合成法



-: 透明金电极
- : 聚 $[\gamma-(\beta-N\text{-吡啶乙基})-L\text{-谷氨酸酯}]$ (PCLG)
- : 2,4,7-三硝基苊酮(TNF)
- : PCLG-TNF 电荷-转移络合物
- : In_2O_3 薄膜
- ▨: 熔融石英板
- 透明的导电膜板电极

图8 PCLG和PCLG·TNF系光电池概念图

对这些试样进行了有趣的电流、电压特性^[34]、光电效应^[34]、光导性^[35]的测定。

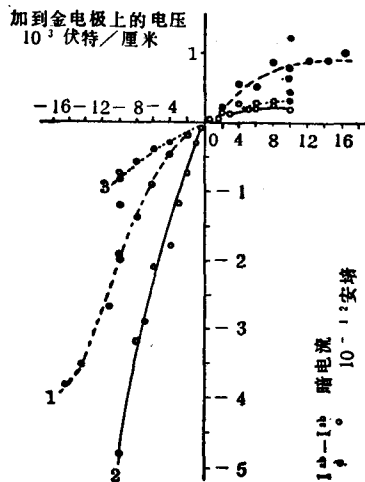
设光照射一边作正极,施加电压时的光电流作 I_p^+ ;光照射一边作负极,施加电压时的光电流作 I_p^- ,则在 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 中,

当 $(\text{TNF})/(\text{PCLG}) = 1/10$, 则 $I_p^+ > I_p^-$;

当 $(\text{TNF})/(\text{PCLG}) = 1/1$, 则 $I_p^+ < I_p^-$ 。

这个关系和前述的 $\text{PVK} \cdot \text{TNF}$ 体系相对应^[36]。此外,那光导性在 $\text{PCLG} \cdot \text{TNF}$ 体系的电荷移动吸收带附近变为最大。

$\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG/PCLG} \cdot \text{TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 中, PCLG 为 p 型半导体, $\text{PCLG} \cdot \text{TNF}$ 络合物为 n 型半导体,在 $\text{PCLG/PCLG} \cdot \text{TNF}$ 络合物的界面上会形成被视为无机半导体的所谓 $p-n$ 结。于是测定了电流、电压特性。施加电压 V 和暗电流($I_a^0 - I_0^0$)的关系示于图9。 I_a^0 , I_0^0 为电压施加及不施加的情况下,被观察测到的电流值。以金电极一边作

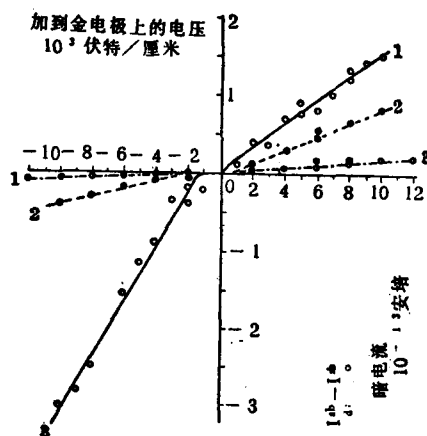


曲线(1): 厚23微米的薄膜浸于TNF溶液(2.5重量%)中123小时
曲线(2): 厚12微米的薄膜浸于TNF溶液(2.5重量%)中123小时
曲线(3): 厚11微米的薄膜浸于TNF溶液(2.5重量%)中169小时

图9 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG/PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 体系光电池内的 I_a 和 V 的关系*

正极,而施加电压时的暗电流不论在那个试样上,都随着施加电压 V 的增加而 I_a 也稍微增加,以致到达一定值。另一方面,以金电极一边为负极而施加电压时的暗电流 I_a 随着 V 的增加而急剧增加。

在 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG} // \text{Au}$, $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 体系中,如图10所示,看不出这种异常的 I_a-V 关系。



曲线(1): $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$
(分子比1:1), 厚26微米
曲线(2): $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$
(分子比1:0.1), 厚20微米
曲线(3): $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG} // \text{Au}$, 厚13微米

图10 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG} // \text{Au}$ 体系和 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 体系在光电池中的 I_a 和 V 的关系*

波段理论的适用问题是与光电效应的结果一起研究的。

应用波段理论而定性地表示了 $\text{In}_2\text{O}_3 // \text{PCLG/PCLG-TNF}$ 络合物 $// \text{Au}$ 体系的光电池模型(图11)。当光照射在金的一侧(M_n)时, $\text{PCLG} \cdot \text{TNF}$ 层有高吸光度,在金电极附近,载流子(电子)发光,由于 Au 与 PCLG-TNF 界面有弱的空间电荷作用,认为载流子(空穴)移动向 $p-n$ 接合面迁移。因而,表面上电流是从 In_2O_3 层(M_p)流向 M_n ,这是图11的(A)。反之,当光照射 M_p 时,光

* 图9及10中纵座标 $I_a^0 - I_0^0$ 应改正为 $I_a^0 - I_0^0$
——编者注

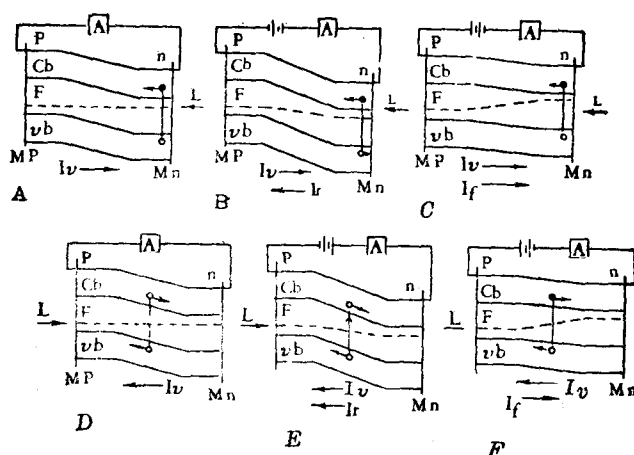
进到 p - n 接合的附近生成电子和空穴对。电子通过 n 型的 PCLG 层, 空穴使 p 型的 PCLG · TNF 层移动。从而 I_s 从 M_n 流向 M_p , [图 11(D)]。

(A) 的光电效应较 (D) 的光电效应大。当 $I_p^- > I_p^+$ 时, 光导度大。其结果的解释可如图 11(B)(C)(E)(F) 所示。这样也能说明图

9 关于暗电导度的结果。

以上试样相反地在下层涂 TNF, 在它上面用 PCLG 成膜, 也得到同样结果。从光导度角度看, 以 TNF 在下层的方法为好。

在下层, 涂以混有多量 TNF 的聚 α -氨基酸衍生物溶液, 在电场或磁场下脱溶剂, 成膜时则 TNF 进行定向。



(A) 热的平衡状态, (B) 反偏压, (C) 正向偏压,
(D) 热的平衡状态, (E) 反偏压, (F) 正向偏压,
 p : p 型 PCLG n : n 型 PCLG · TNF 的各层 M_p : In_2O_3 电极 L : 光照射
 M_n : 金电极 V_b : 价态谱带 c_b : 传导波带 F : 费米标号 I_v : 光电流
 I_r : 反偏压下的电流 I_f : 正向偏压下的电流

图 11 In_2O_3 // PCLG/PCLG-TNF 络合物 // Au 体系光电池试样的能量关系

PCLG · TNF 络合物以极薄的为好。这里可发生载流子形成, TNF 层如果成为载流子移动层, 则可望得到效率高的光导膜。在各层内, 要求分子非常有规则地定向。

以色素来讲, 柯达克色素, J-缔合物^[38]也深有興味。

结 束 语

导电高分子合成的研究, 从化学途径来说, 已作了大量的尝试。第二部分中叙述的研究是以物理学方法为主的。在描述合成目标时, 对这种物理学角度的见解, 不能不给予高度的评价。正确的物理计测, 在可能的试样上, 也应从化学方面表现出来。

固体物性研究者对超导性有机材料提出

否定的看法, 但对超导有机材料而言, 合成象第二部分所叙述的单晶高分子化合物的尝试, 是有希望的。

晶格缺陷、触媒碎屑、非晶区域都会大大地影响电导度。从结晶状态的单体转化为聚合体是极有意义的方法之一。应用方法^[37]姑且不论, 在大量开发电导度大的高分子材料时, 对晶体结构有考虑的必要。

开发光导材料一定要知道薄膜的物理性质。作者在开发光导材料问题上考虑过不用光导高分子材料, 但是, 应当有必要寻找低分子量的高光导性结晶, 如何使其定向, 就会成为重要的事情。

(参考文献略)

钟伟如译 沈歧周校

译自《高分子》Vol.27, No.2 (1978) 102~107

合成耐热杂环聚合物的新成就

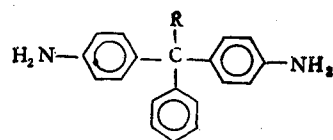
B. B. Коршак А. Л. Русанов

近二十年来,对杂链状聚合物,包括芳杂环聚合物在内的合成着重进行了研究。制成了大量地已有广泛实际应用意义的耐热聚合物(如聚酰亚胺^[6]聚苯并咪唑^[7,8]、聚-1,3,4-噁二唑^[7]等)。研究的成果已在概述^[9,10]中叙述,它论述了聚苯并咪唑、聚噁二唑、聚三唑、聚吡唑、聚苯并噁唑、聚噻唑、聚喹噁啉、聚酰亚胺的合成方法和性能。有些芳杂环聚合物具有良好的综合性能——高的热稳定性、耐热性、耐火性、耐辐射性、高的解电性和变形强度等。但這些聚合物的大多数不易加工成制品,所以在近 10~15 年中特别关注如何合成改善过加工性能的芳杂环聚合物(主要是依靠提高有机溶剂中的溶解度)。最好的效果是向芳杂环聚合物引入耐热性不比芳杂环聚合物主链链节差的体积大的和(或)极性的侧基。本概述不再讨论铰链型*聚合物,因在不久前发表的文献^[11~13]中已探讨过它们的合成方法和性能。

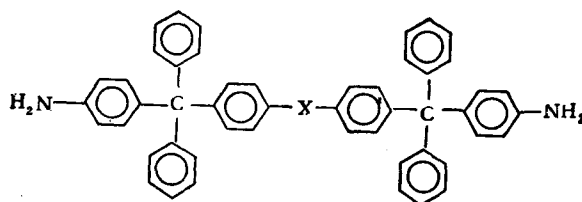
聚酰亚胺

合成可溶于有机溶剂中的聚酰亚胺的最通用的方法是,用芳族二胺与芳族四羧酸二酐反应而成。同时,一种或两种原料组份含有适当的取代基。聚酰亚胺用一步法(不析出预聚物)或二步法(析出聚酰胺酸预聚物)制得。文献^[14,15]中所引述的主要类型的取代基,或者是可以连接在苯环之间的中心碳原子(或其它元素)上,或者是直接连接在芳环上。

在中心碳原子上含有取代基的二胺中,常用的通式为:



式中 R—H、CH₃ 或 C₆H₅ 是三苯基和四苯基甲烷系列^[16~19]的化合物以及有两个四芳基甲烷基的二胺^[20]:



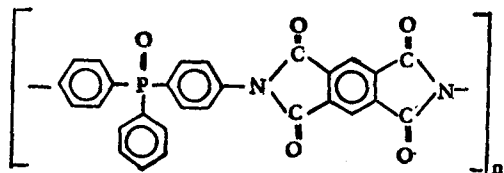
式中 X—S、O、NH 或 CH₂

用这类二胺为基础的聚酰亚胺能溶解在硝基苯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和好些其他溶剂中。在合成得的聚合物系列中,热稳定性最好的是用双-(4-氨基苯基)-二苯甲烷为基础的聚酰亚胺,在热氧破坏条件下,于 400°C 时开始分解,400°C 时丧失 10% 的起始物质。用这类聚合物可制得耐热的涂料、纤维、薄膜和用于增强塑料的粘合剂^[20]。

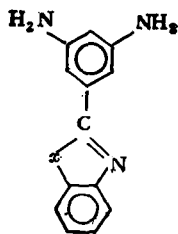
在不是碳原子的中心原子上含有取代基的二胺系列中,采用了含有 POC₆H₅^[21~23]、NC₆H₅^[21,24,25]、Si(C₆H₅)₂^[21,26]、OSi(C₆H₅)₂^[21,26,27] 基的双-4-氨基苯撑系列的化合物来合成可溶性聚酰亚胺。含有二苯基硅氧烷链节的聚酰亚胺可溶解在有机溶剂中,但具有较

* 原文 Кардо 系 Cardo——译者注

低的热性能^[21,26]。中心磷原子上含有苯环取代基的聚合物能溶于有机溶剂中,并具有不燃性。通常采用同分异构的双-(氨苯基)磷氧^[21,28]作为含磷的二胺。在这类聚合物中,含磷均苯型聚酰亚胺^[21]具有最大的热稳定性。分子式为:

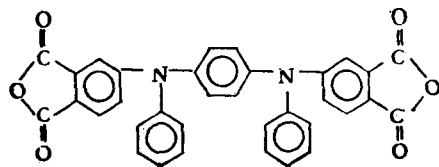


在芳环上直接连有取代基的二胺系列中,用来合成可溶性聚酰亚胺,采用了含有碳环侧基的化合物,例如,4-苯基-3,5-二-(间-氨苯基)-1,2,4-三唑^[28,29]、2,5-双-(4-氨苯氧基)-4,6-二苯基嘧啶^[30]和各种含苯基喹噁啉环的二胺^[31~35]。在含有杂环侧基的二胺中间,最有意义的是含有吡啶取代基^[36,37]的化合物:

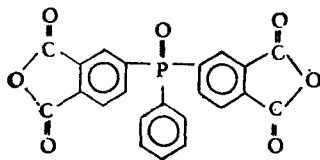


用这类二胺可制取耐热的、可成膜的、能溶于酰胺类溶剂中的聚酰亚胺^[36]。

在应用含有侧基的二胺来增加聚酰亚胺的溶解性的同时,也曾尝试利用含各种取代基的四羧酸二酐。用不是碳原子的中心原子上含有苯取代基的四羧酸二酐合成了一些可溶性的聚酰亚胺,例如,芳族二胺与N,N'-二苯基-N,N'-双-(3,4-二羧苯基)*-对-苯二胺二酐^[38,39]用两步合成环缩聚法制得可溶于二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷的耐热聚酰亚胺:

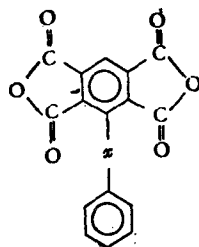


苏联^[40~45]和外国的学者用芳族二胺与双-(3,4-二羧苯基)-苯磷氧二酐反应,合成了可溶于二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺中的聚酰亚胺:



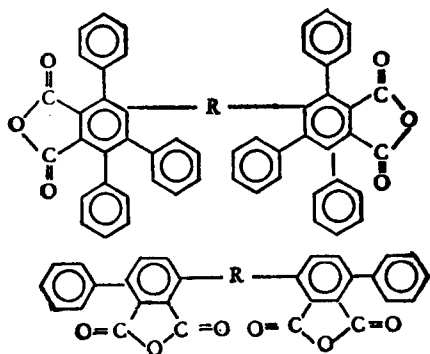
这类聚合物的软化温度为230~330°C,破坏温度为440~500°C,温度的选择取决于所选用的二胺结构而定。用这类聚合物为基础的薄膜具有尚佳的强度性能。芳族二胺与双-(3,4-二羧苯基)-二苯基硅烷二酐^[47]进行高温成环缩聚,可制得溶解于氯仿、二氯甲烷、四氯乙烷和酰胺类溶剂中的聚酰亚胺。这类聚合物在480至500°C范围内软化,具有成膜性。

在取代基直接连在环上的二酐系列中,用来合成可溶性聚酰亚胺采用了以下类型的化合物^[48~51]:



以不用 Дальс—Альдер 反应制得的二酐,其结构式为:

* 原文文字与分子式不符——校者注



能赋予聚酰亚胺可溶于有机溶剂中的所有这些方法，都有一个相同的缺点，即必须采用尚未工业化生产的难得到的化合物作为单体，而合成带芳酰亚胺侧基的聚酰亚胺的方法在相当程度上能克服这一缺点，它是用双-(邻苯二胺)与四羧酸二酐反应，把生成的聚-(邻-氨基-邻羧基)-酰胺用芳族二羧酸环状酐处理，再对反应产物进行化学亚胺化而成^[56~58]。

带有邻苯二酰亚胺邻-取代基的聚酰亚胺能很好地溶于酰胺类溶剂中，并可配成溶液，加工成薄膜和纤维，在240~400℃时软化。根据热重量分析数据，其热稳定性为400~450℃，这视所选用的单体结构而定。这一方法的主要缺点是，在合成聚-(邻-氨基-邻羧基)-酰胺的第一阶段时可能会发生凝胶。很明显，今后的研究方向是克服这一缺点。

聚苯并咪唑

提高聚苯并咪唑的可溶性主要向两个方向发展：苯并咪唑环上位置1的氢用苯基来取代以及在此环的其他位置上引入取代基。“通常”的聚苯并咪唑具有强的分子间氢键系统，故而在有机溶剂中的溶解性不好，刚性强。除此以外，苯并咪唑上具有不稳定的氢原子使这些聚合物耐热氧化稳定性低^[59,60]。可以预料，用苯基取代苯并咪唑位置1上的氢原子，将导致聚合物发生化学增塑作用并增加其溶解性和热氧化稳定性。

聚-N-苯基苯并咪唑最初是用双-(N-苯基-邻-苯二胺)与二羧酸二苯醚反应而成^[61~65]。把咪唑环上的氢原子用苯基来取代，会使聚苯并咪唑的热氧化稳定性有所提高^[59,60,66]并改善其溶解性。但是在该种条件下所制得的聚合物的分子量，要用其制取具有满意变形强度性能的制品是不够的。用两步法反应能大大地增加聚-N-苯基苯并咪唑的分子量：双-N-苯基-邻-苯二胺与二羧二酰氯反应，然后把聚-邻-苯胺酰胺进行加热环化或化学环化^[67~76]。第一步在酰胺类溶剂介质中反应，生成能很好地溶于酰胺类溶剂中的高分子量预聚物。具有更高分子量的聚-邻-苯胺酰胺是在惰性溶剂环丁砜中进行聚酰胺化(第二步)而制得^[75,76]。用二羧二酰氯使双-N-苯基-邻-苯二胺进行选择性的酰基化比使双-邻-苯二胺进行选择性的酰基化要容易得多，这个事实可以用由于电子和空间排列的因素而使苯代氨基发生强烈的钝化作用所致来解释。

聚-邻-苯胺酰胺在氯化氢^[69]、甲酸和二氯醋酸存在下，以及在多磷酸介质中^[67,71]进行固相加热^[67~76]，环化成聚-N-苯基苯并咪唑。

用固相加热环化脱水，特别是用催化环化脱水制得的聚-N-苯基苯并咪唑具有高的环化率(但不排除在分子键上存有邻苯胺酰胺键节)。

应当指出，虽然聚-邻-苯胺酰胺在多磷酸中可环化成聚-N-苯基苯并咪唑^[67,71]，但把双-N-苯基-邻-苯二胺与芳族二羧酸或其衍生物在多磷酸中反应，直接合成聚-N-苯基苯并咪唑却未曾成功过^[74]。对这种现象目前还不能加以解释。

把用两步法制得的聚-N-苯基苯并咪唑与不带取代基的聚苯并咪唑的性能作对比表明，聚-N-苯基苯并咪唑具有较好的溶解性(所有的这类聚合物，包括刚性很大的和有对称结构体系的这类聚合物，均能溶解在甲