

六十年代  
国外塑料品种

上海科学技术情报研究所

# 毛主席语录

我们中华民族有同自己的敌人血战到底的气概，有在自力更生的基础上光复旧物的决心，有自立于世界民族之林的能力。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。



## 前 言

在党的“九大”精神鼓舞下,在毛主席的“备战、备荒、为人民”和“抓革命,促生产”的伟大方针指引下,全国亿万人民鼓足干劲,力争上游,一个社会主义革命和社会主义建设的新高潮正在兴起,全国的革命和生产形势一派大好。

随着我国科研、生产技术的迅速发展,对于塑料性能提出越来越高的要求。为了适应备战和赶超世界先进水平的需要,遵照毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的伟大教导,我所和上海化工局所属的曙光化工厂、高桥化工厂、上海合成树脂研究所、上海合成橡胶研究所、化工研究院、上海石油化学研究所等单位的革命同志,将近几年来国外有关塑料方面的资料作了些编译,供广大工农兵和革命科技人员参考。由于我们水平有限,缺点和错误一定不少,希望大家批评指正,以便我们进一步改进。

上海科学技术情报研究所

1971年5月

# 目 录

耐高温聚合物 .....	1
耐热聚合体 .....	3
环氧树脂粘合剂的组份和使用 .....	11
聚丁烯-1 的制法 .....	12
聚丁烯树脂 .....	13
新型耐热材料——聚酰亚胺和聚苯并咪唑 .....	14
新型聚苯并咪唑的合成 .....	17
大分子主链上含一般酯键的聚苯并咪唑吡咯的研究和合成 .....	18
芳香聚 1, 2, 4-三唑 .....	22
10 聚酰亚胺 .....	23
新型透明聚酰胺 .....	26
菲尼隆——耐热芳香聚酰胺 .....	29
耐热性聚酰亚胺 Vespel 性能 .....	32
尼龙 9 .....	34
从植物油来的尼龙 13, 13/13 和 6/13 .....	37
改进的丙烯腈、丁二烯、苯乙烯共聚物 .....	40
合成木材 .....	42
特透明 AS 树脂的性质和应用 .....	49
氯乙烯和丙烯共聚 .....	50
“Noryl”树脂 .....	53
聚苯醚的性能和加工 .....	56
聚苯硫醚 .....	59
玻璃纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯的新用途 .....	60
一种工业应用的聚对苯二甲酸乙二醇酯新塑料 .....	64
聚-4-甲基戊烯-1 .....	69
“Plyglas”——一种将用于深水的结构材料 .....	71
热塑性尿烷塑料(氨酯塑料) .....	72
“Xylok”树脂 .....	73
用新方法生产聚甲醛 .....	49
一种新的氯化聚乙烯 .....	28
聚苯撑组成 .....	76
新的含氟的导体 .....	41
ACS 树脂 .....	2
透明聚酯——Arnite .....	31
一种新型聚酰亚胺薄板漆 .....	68

# 耐高温聚合物

下列新的聚合物，主要特性是它在受热时有良好的机械性能，并连续在 200°C 以上的高温中有极好的耐老化性能。这些聚合物都是芳香型的，现今我们最熟悉的是它们中间的分子结构中带有酰亚胺及酰胺基团的化合物。

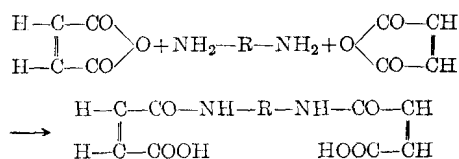
## 聚酰亚胺的高分子结构

从很多的二酐及二胺能得到高分子量的聚酰亚胺。在耐热范围中最稳定的是以二酐及芳香二胺为基料的聚合物。因此，这关系到脱水的缩合反应问题。这种聚合物的热稳定性来源于它的结构是完全芳香族的，不含脂肪族 C—C 或 C—H 等链，后者对于热及氧化是特别敏感的。

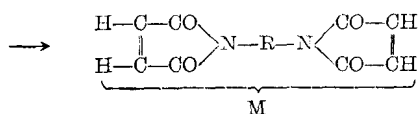
### 法国 Rhone-Poulenc 产物

聚合物“M”的结构是改性的聚酰亚胺型

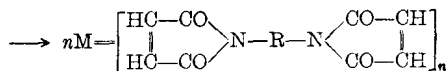
它是由马来酸酐作用于二胺上产生的：



然后环合成酰亚胺：



这个产物叫做双马来酰亚胺，在双键处聚合，得到聚双马来酰亚胺聚合物：



附注：M 聚合物并非是线型的，而是交联的。

### M33 树脂

热固性的聚酰亚胺聚合物的优点在于填充的或纯粹的聚合物都能适合于模件的制造，压力为 100 至 200 巴，在标准受压材料上的温度是 230~250°C。制模周期按模件的适应性而改变，一般来说，厚度 1 毫米时须 1 分钟。得到的模件容易加工。用纯粹树脂制造的模件的特性如下：

密度	1.3
Brinell 硬度 (公斤/毫米 <sup>2</sup> )	17
挠曲强度 (公斤/毫米 <sup>2</sup> ) 25°C	14
200°C	8
250°C	5
挠曲模数 (公斤/毫米 <sup>2</sup> ) 25°C	380
200°C	320
250°C	280
无截痕试样的弹性 (公斤/厘米/厘米 <sup>2</sup> )	25
介电常数 50 赫芝	3.5
10 兆赫芝	3.3
横切电阻 (欧姆·厘米)	10 <sup>14</sup>
介质损耗角正切值 50 赫芝	3 × 10 <sup>-3</sup>
10 兆赫芝	4 × 10 <sup>-3</sup>

模件具有 250°C 高热稳定性 (4000 小时后挠曲强度下降 50%)，在溶剂中及在化学药品中有极好的耐受性，在受热时有优越的机械性能。

### MN3 树脂

这个树脂是一种热固性的聚酰亚胺聚合物。它适宜于制造加压至 400 巴的模件，并在受压的材料上加热至 300°C。MN3 树脂的模件的特性如下：

密度	1.3
挠曲强度 (公斤/毫米 <sup>2</sup> ) 25°C	12
250°C	12
挠曲模数 (公斤/毫米 <sup>2</sup> ) 25°C	400
250°C	280
介电常数 (500 赫芝·25°C) 最初	3.3
1000 小时后, 300°C	3.3
横切电阻 (欧姆·厘米) 最初	10 <sup>14</sup>
1000 小时后, 300°C	5 × 10 <sup>12</sup>
介质损耗角正切值 (500 赫芝·25°C) 最初	4 × 10 <sup>-3</sup>
1000 小时后, 300°C	2 × 10 <sup>-3</sup>

模件具有 300°C 高热稳定性，在溶剂中和在化学药品中有极好的耐受性，在受热时有良好的机械性能。

应用 这些纯粹的或填充的树脂模件在各种范畴中的用途很广，特别是对在 200°C 以上的耐高温性及机械性能的要求，都能满足。在航空工业、汽车工业及电机工业上，具有多种用途。可由变换器来加工为齿轮，滑轮等等，亦可用在研磨器中及制动配件中。M33 树脂能接受填充料达 80%，并在以上两种工业中具有比酚醛树脂高得多的工作效能。

## 层压塑料

聚合物“M”可用 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-pyrrolidone)溶解,亦能用别的溶剂溶解。

### 预浸渍

现在研究将玻璃纤维进行连续的预浸渍。

涂饰玻璃纤维 E, 牌号 158Tissaverre, 相当于美国制品 181。

目前所用的整理剂是 A1100, 它是胺基硅烷型树脂 Rhodorsil 3100。别的整理剂还在研究。为了塑料包复的实施,涂饰玻璃纤维“R”,它相当于美国制品“S”,其抗拉强度较玻璃纤维“E”高 20%。预浸渍的试验表明,聚合物“M”的涂饰温度为 120°C。由于 N-甲基吡咯烷酮的沸点高(206°C),其通风管必须十分有效。

### 层压塑料的制造——“M”聚合物

预浸渍品的迭放是用一张边缘打洞的铝片隔开的,于 100°C 时加压到 15 巴,并在一小时内升温到 250°C。250°C 的阶段只须维持十分钟,冷却后从 150°C 起即可取出层压塑料。为了得到最高的性能,在 200°C 经 24 至 48 小时的再加热是必须的。一个有 30% 树脂的层压塑料具有下列特性:

挠曲强度(公斤/毫米 <sup>2</sup> )	25°C	60
	200°C	37
	250°C	19

耐热老化性能(公斤/毫米<sup>2</sup>)(在 25°C 测试的挠曲强度的演变为在 250°C 中有效时间的函数)

2300 小时后	46
3000 小时后	42

此层压塑料不应用于 300°C 的温度中,因为在此温度中经 500 小时后,它将完全崩解。

电性能	吸水前	吸水 24 小时后
比电阻(欧姆·厘米)	$1.3 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{12}$
介电强度(千伏/毫米)	22	16.5
介电常数	4.7	5.4
介质损耗角正切值于 1 兆赫芝	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$

这些测试是用 2.3 毫米厚层压板完成的。24 小时后增重约 0.2%。

### 浸渍油漆

用丙酮-苯乙酮混合溶剂的 M 聚合物溶液能作为浸渍油漆使用,其级别为 180°C,用在电机零件材料中的级别为 200°C。它有良好的集合性能及极低的热塑性。这个油漆应该在 7 小时中逐渐升温至 250°C。经过 250°C 2 小时热煮后,它具有如下性能:

0.08 毫米厚度上的介电强度(千伏/毫米)	95
横切电阻(欧姆·厘米)于干燥中	$1.5 \times 10^{16}$
于水中 24 小时后	$2.5 \times 10^{15}$
在螺线管上的集合性能(公斤)	
在 25°C 中测试	30
在 200°C 中测试	10
经过 200°C 400 小时热老化后	18
经过 200°C 3000 小时热老化后	6
经过 250°C 1300 小时热老化后	4
经过 300°C 250 小时热老化后	4

在油漆及涂料范畴中, Rhone-Pouleuc S (法国)曾投产一种特别的树脂。

摘译自《L'officiel des Plastiques et du Caoutchouc》1969, No. 8, p 622~624

## ACS 树脂

ACS 树脂是一种热塑性工程塑料,它是由丙烯腈,苯乙烯与氯化聚乙烯接枝共聚而成的三聚物。这种树脂与 ABS 树脂相比,由于 ABS 中的丁二烯含量由氯化聚乙烯所取代,因此,ACS 树脂的特点是具有优良的耐候性与突出的抗冲击强度。

ABS 树脂的缺点是耐候性差,这是由组成中丁二烯分子里双键结合所造成。在 ACS 树脂中,是以分子里没有双键的氯化聚乙烯取代丁二烯,与丙烯腈、苯乙烯接枝共聚而成,而且氯化聚乙烯具有吸收冲击能量的特点,因而 ACS 树脂比 ABS 树脂具有优异的耐久性与更高的抗冲击性能。例如 ABS 树脂露

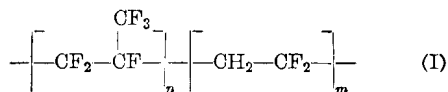
置 50 小时后,其断裂伸展长度为 1/6 吋;而 ACS 树脂露置 200 小时,其断裂伸展长度为 1/2 吋。另外,ACS 树脂的伊氏(Izod)冲击强度(当氯化聚乙烯含量为 25%)为 6~8 呎-磅/吋,较 ABS 树脂为高。ACS 是无定形的,故而模塑收缩率低(0.2~0.4%),尺寸稳定性是优良的。ACS 树脂的缺点是由于含氯的缘故,加工模塑温度限于 220°C 下,高于此温度进行加工会引起降解作用。这种塑料是近年日本昭和电工公司研究发展的。

摘译自《British Plastics》, 1969, No. 9.

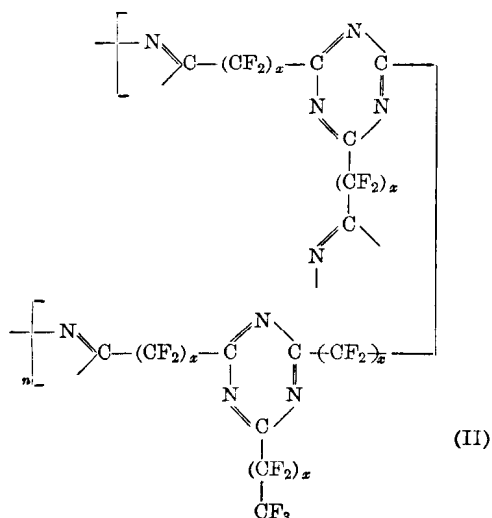
# 耐 热 聚 合 体

大多数有机聚合物在 200°C 以下熔融，其中有些稍高于 200°C，便迅速分解。所谓耐热聚合物，是在高温下，其结构和强度没有什么变化，一般来讲在空气中的耐热性至少可达 300°C，而在惰性气体中，可高达 500°C。具有这些性质的聚合物，在结构中常带芳香基团，特别是杂环型，使之有熔点高或难熔以及在溶剂中溶解性差的特性。这点为加工带来困难，因而限制了它的应用。

对于耐热性橡胶很为需要，但至今还没有在 500°C 下长期使用的橡胶材料。目前最好的材料是氟橡胶，但它在 400°C 已迅速分解。只能在较低的温度下使用。Viton(I) 是全氟丙烯-偏氟乙烯的共聚体。它能在空气中 200°C 下使用数月，而性能没有变化。能在 260°C 下工作 1000 小时以上。瞬时使用温度可达 500°C。

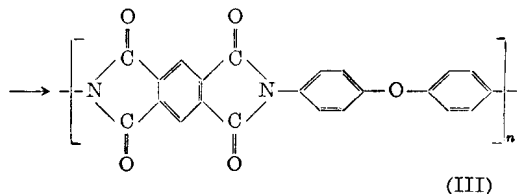
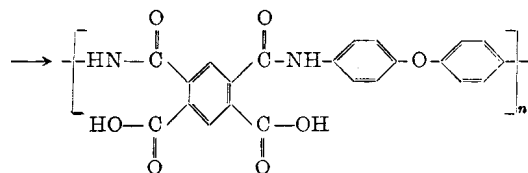
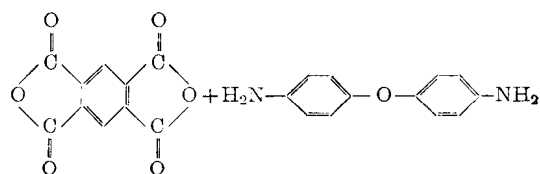


Brown 把三氮杂苯单元引入全氟烷撑单元(II)，但最近没有它的发展报道。



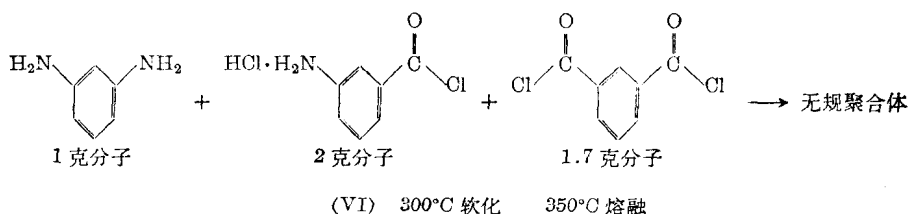
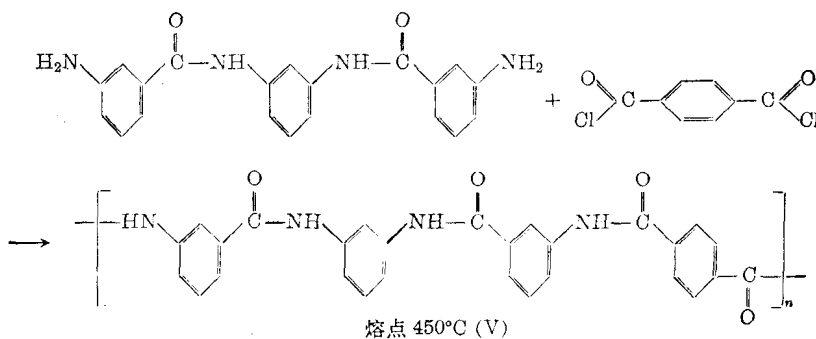
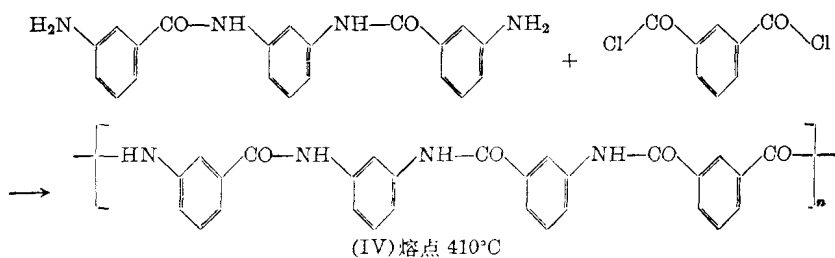
聚酰亚胺是耐热的聚合物，可用作塑料和薄膜，也可抽成纤维。它的品种较多，在商业上的名称有二个，Vespel 和 Kapton，分别为塑料和薄膜。苯均四酸酐和对二氨基对二苯醚反应生成一种聚酰亚胺

(III)。它在空气中，400°C 下，100 小时失重 < 10%，它能冷至液态氮的温度，而不影响强度。制成薄膜可在空气中，-269~400°C 范围内，顺利使用，至 800°C 开始碳化，至 900°C 还未熔化。在空气中，300°C 下可使用 1 个月，在 400°C 下可用 1 天。在 500°C 下，抗张强度仍达 4,000 磅/时<sup>2</sup>。在 500°C 氩气中 1,000 分钟失重约 7.5%。



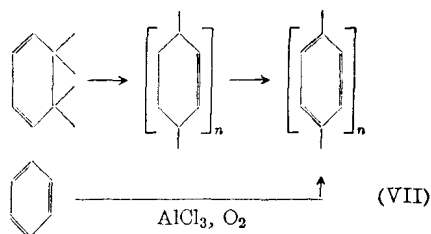
聚酰亚胺在成环之前，必须经过酰胺酸阶段。在酰胺酸阶段中，这聚合物能溶解于惰性溶剂中，能用来铸型或抽丝。然后闭环，形成一个不溶、难熔的聚合物。聚酰亚胺对碱催化水解较敏感，但这并不影响它的功用。

有一种芳香聚酰亚胺名叫“Nomex”，用作抽丝，在 370°C 下不熔，但迅速分解。芳香酰胺的共聚体有耐高温性质，柔顺性优良。例如，N,N'-间苯撑二间胺基苯甲酰胺和间苯二甲酰氯反应所得的聚合物(IV)，熔化温度为 410°C。在 450°C 分解试验中，表明它热失重为 10%。同一个胺和对苯二甲酰氯反应得到聚合物(V) 熔化温度为 450°C，它在 500°C 下，失重 10%。间位无规聚合物(VI)的软化点为 300°C，350°C 时熔融。上述有序共聚体可制成韧性薄膜和强度高的纤维。



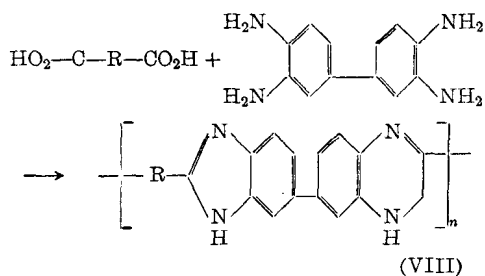
这些有序共聚物有很好的耐辐射性。

另一类耐热聚合物是聚苯，其中有些已进入试验阶段，但还未进行商品生产。聚苯可以通过聚1,3-环己二烯脱氢和苯的弗瑞迪-克莱福特缩合来制备。聚苯是深褐色的，不溶解的，易熔的聚合物，加工较困难。应用粉末冶金术得到一种材料，可用于航空上的烧融材料。邻、间和对三联苯进行弗瑞迪-克莱福特缩合得到的可溶性聚合体易于加工。



近几年，着重研究了聚芳香基杂环化合物。1961年提出芳香基聚苯并咪唑 (VIII和 IX)。它是由芳香基四胺和芳香二元酸二苯酯缩合而成的。由这种缩合可以制成杂环聚合体，它具有良好的耐热性。以

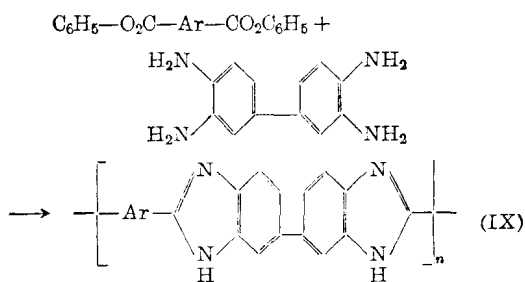
前用脂肪二元酸和芳香四胺来制备聚苯并咪唑，但关于有用的性能没有什么报道，这些缩合反应对于制备芳香聚苯并咪唑是没有用的，因为在这种缩合温度下，芳香酸已被脱羧。



经过多次试验后，发现芳香四胺和芳香二元酸二苯基酯缩合可以得到高分子量的聚合体。许多种聚合体都可采用这种缩合方法。

这类聚合物可以通过芳香二元酸，它们的甲基酯，酰胺或相应的腈化物和芳香四胺在多聚磷酸中进行缩聚。这方法可以避免使用对氧敏感的游离芳香四胺。聚苯并咪唑是金黄色至黑色的有色聚合体，在  $400^\circ\text{C}$  以下，不熔，



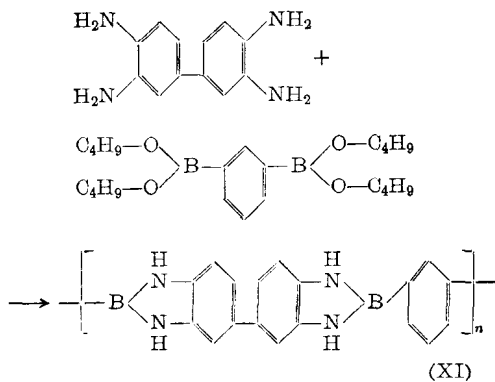
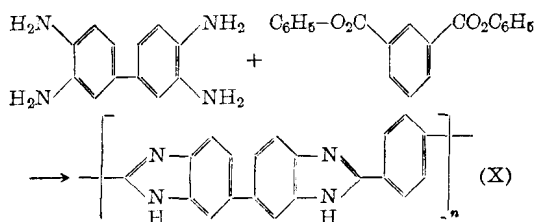


它们溶于硫酸，微溶于甲酸和三氟醋酸中。这些聚合体用X射线观察表明不是结晶体，溶于惰性溶剂，如二甲基亚砷，二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮和六甲基磷酸胺。所有这些物质都不导电。在400°C下短时加热，便不溶于任何溶剂，即使是硫酸也不溶。在氮气中，热至500°C不失重。在空气中300°C开始氧化。它们不易水解，经得住热硫酸溶液或热的25%氢氧化钾溶液的作用。

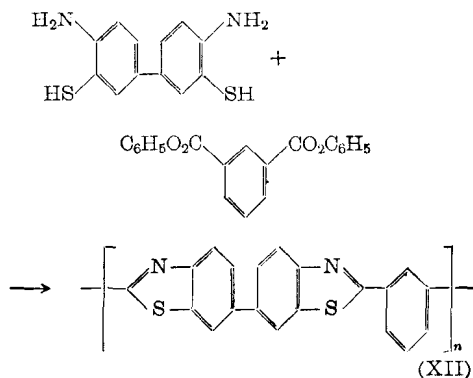
聚苯并咪唑(X)是由3,3'-二氨基联苯氨和间苯二甲酸二苯酯缩聚而成。这反应是混合二种固相单体，在惰性气体中于250°C加热1~2小时，直至产生泡沫状的东西为止。然后冷却至室温，进行粉碎后，再隔绝空气加热350~400°C几个小时，至完全聚合为止。聚合物是金黄色的固体，溶于二甲基亚砷和二甲基乙酰胺。在二甲基乙酰胺中的特性粘度为0.5~1，它是取决于聚合时间原料的配比。有一样品用光散射法测得分子量为54,000，它在二甲基亚砷中的特性粘度为0.8，在硫酸中的特性粘度为3.3。这种聚合体可以制成薄膜和通过二甲基乙酰胺溶液进行挤丝。这些薄膜和纤维在300°C以上，仍有很好的机械性能。

这种聚苯并咪唑用来做玻璃层压树脂有很多优点，也可用来做粘合剂，但它必需是低分子量的，能熔融的。

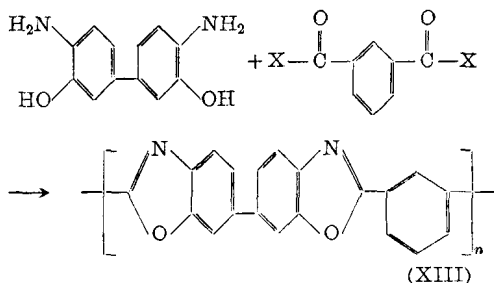
某些结构相似的聚合体(XI)是通过芳香二元酸的二硼酸取代酯，和四胺缩聚而成。在这里一定要用丁酯而不能苯酯，因为后者析出的苯酚有酸性，足使碳硼键裂开。这些聚合物有很好的溶解性和耐热性。由于它对水解很敏感，所以没有被广泛研究。



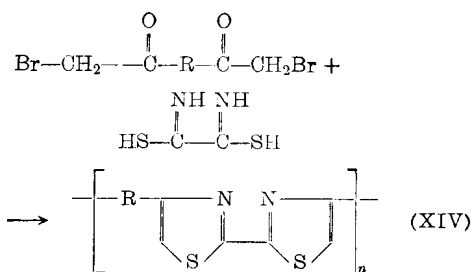
用苯酯和芳香胺反应可以制得二类新的聚合物：聚苯并噻唑和聚苯并咪唑。3,3'-二硫代联苯胺和间苯二甲酸二苯酯缩合得到聚苯并噻唑(XII)。它在空气中耐热达600°C，在这样条件下，失重仅达1%。聚合物只溶于硫酸。目前还很少应用。



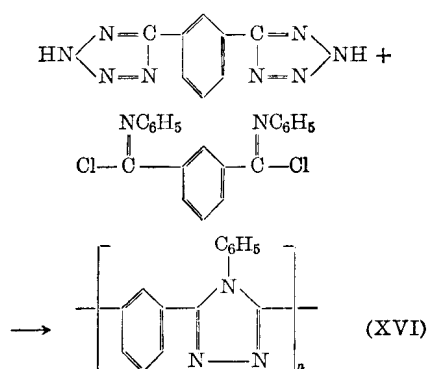
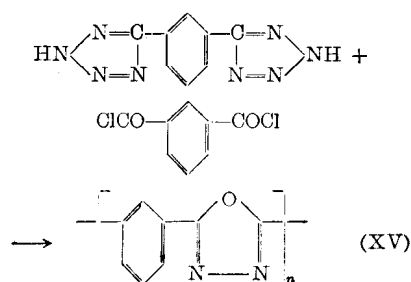
3,3'-二羟基联苯胺和间苯二甲酰氯或间苯二甲酸苯酯，缩合制得聚苯并咪唑(XIII)。这聚合体在氮气中耐热500°C，但仅溶于硫酸，一般较难处理。



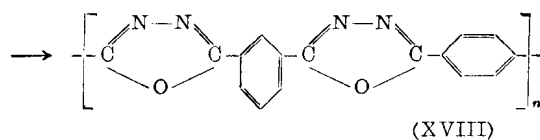
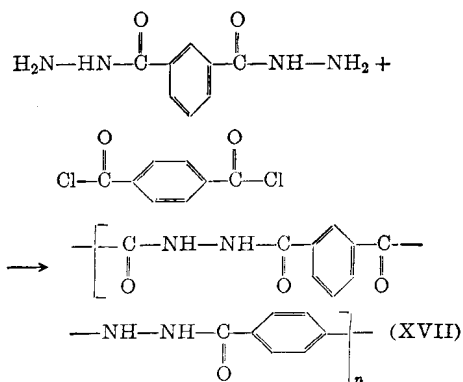
从双溴甲基酮和二硫代硫胺反应来制备聚双噻唑(XIV)，它能耐500°C，此时失重20%，在900°C下失重50%。它是褐黄色的，长时间暴露在日光下转为粉红色，这表明它有光氧化作用。聚合物不溶化，一般也不溶解。



除上述之外，还研究一些包括噻唑和咪唑结构的聚合物。在实验室里采用 Huisgen 双极加成反应来制造芳基和噻唑交替结构的聚合物 (XV)，分子量约为 6,000，是有色的，在 350°C 以下不熔，仅溶于硫酸。加工困难。耐热性良好，在 520°C 的氮气中失重很小。



采用类似的反应来制备芳基和三唑交替结构的聚合物 (XVII)。这种聚合物分子量稍高，溶解性颇好，耐热性较相应的噻唑聚合物稍差。



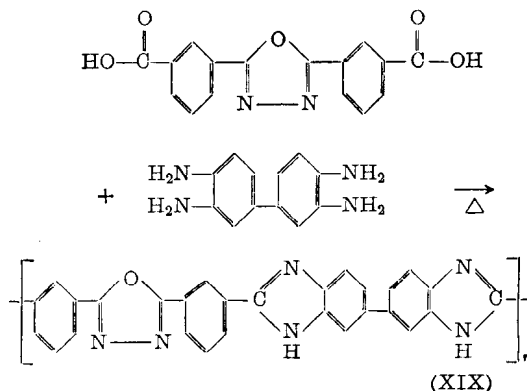
另一些新聚合体含有噻唑和三唑结构。首先制成相应的聚酰肼 (XVII)，然后转为噻唑 (XVIII) 或三唑结构。它能合成高分子量产物，而且可以在聚酰肼阶段制成纤维，然后转为芳香结构。这些聚合物有很好的耐高温性，特别是有很好的抗氧化性。由聚噻唑制成的纤维有很好的应力强度 (3 克/袋) 和绳结强度。在 400°C 空气中加热 30 小时后，强度至少维持原来的一半。在 300°C 空气中加热 700 小时后，强度也能维持原来的一半。在 300°C 下测试它的强度至少为 2 克/袋。

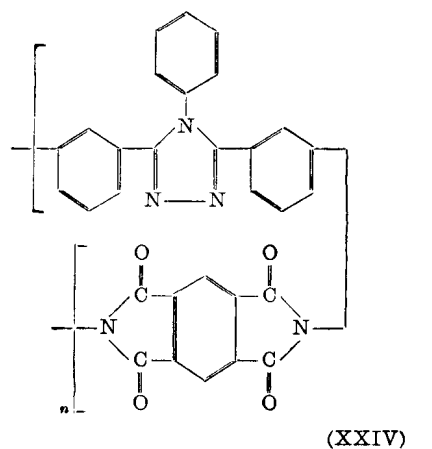
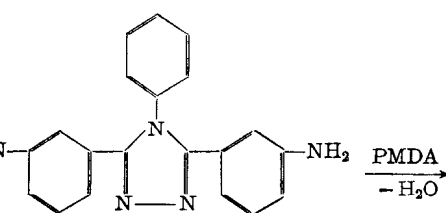
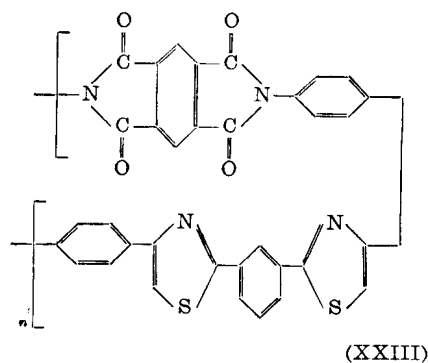
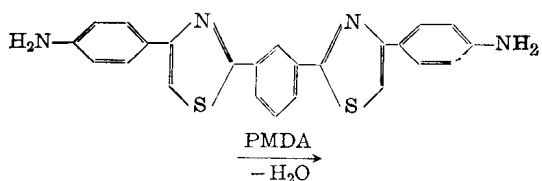
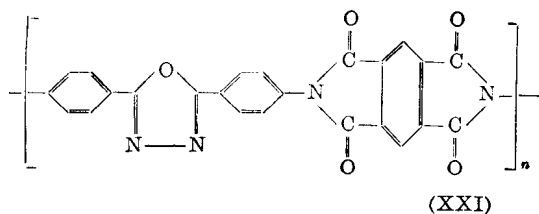
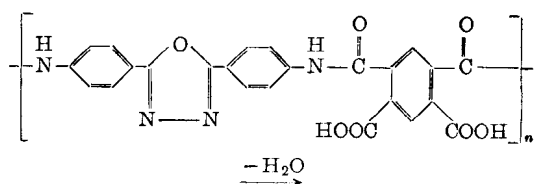
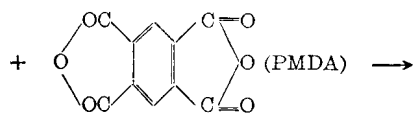
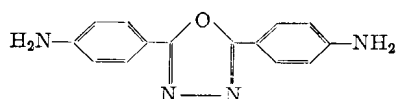
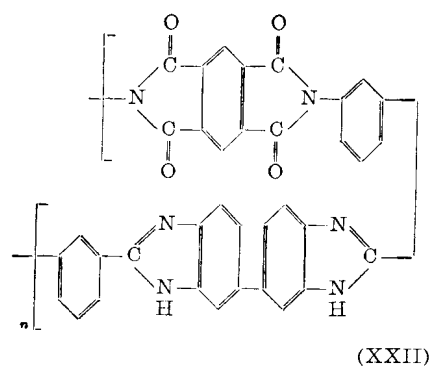
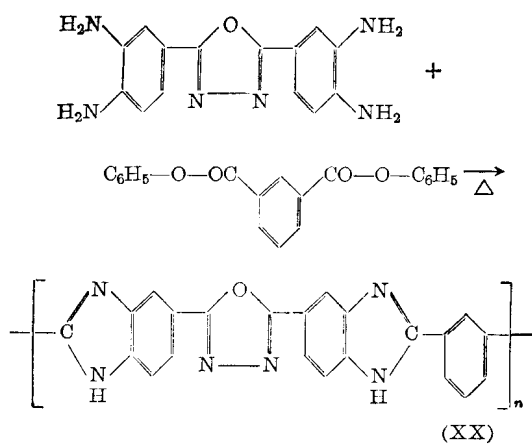
从相应的硫肼制备噻唑，然后闭环。这些纤维具有很好的应力性质，在空气中加热至 300°C 114 小时，仍能保持 92%。在 400°C 空气中 32 小时，应力强度能保持 60%，比噻唑纤维好。

运用有序共聚体的设想发展了一系列的耐热有序杂环聚合物 (XIX~XXIV)。它们的热学性质已列于下表中，所列的分解温度是指在该温度下的氮气中，失重约 10%。据此，聚苯并咪唑是 600°C，聚酰亚胺 570°C，聚三唑 490°C。

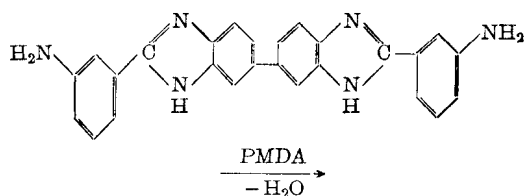
有序杂环共聚物的热学性质

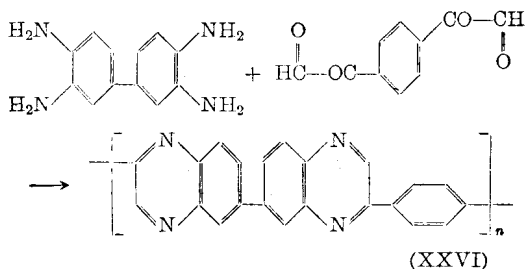
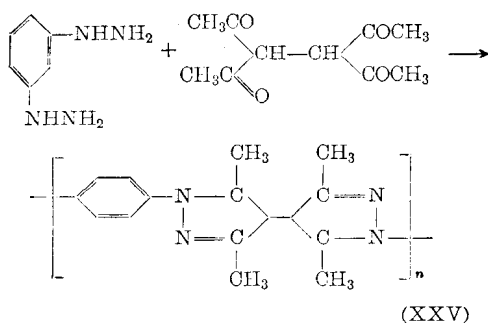
聚合物编号	熔融转化温度 (°C)	分解温度 (°C)
XIX	530	—
XX	525	520
XXI	525	550
XXII	530	510
XXIII	565	550
XXIV	450	510



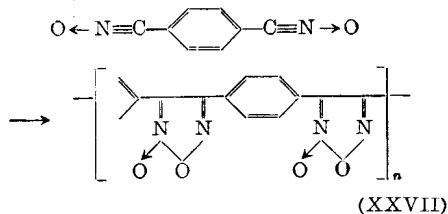


由芳香双胍和三丙酮乙烷反应制得一种聚合物 (XXV), 具有交替的苯基和吡唑结构。这聚合物在 400°C 氮气中仍能稳定, 但超过这温度, 便迅速分解。另外由 3, 3'-二氨基联苯胺和 1, 4-二乙二酸反应来制取带有噻唑结构的聚合物 (XXVI)。这些聚合物在空气中可热至 500°C, 在氮气中可达 800°C, 但很难加工。

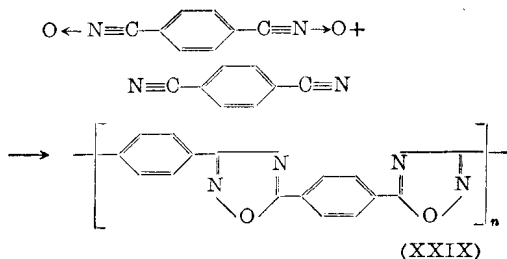
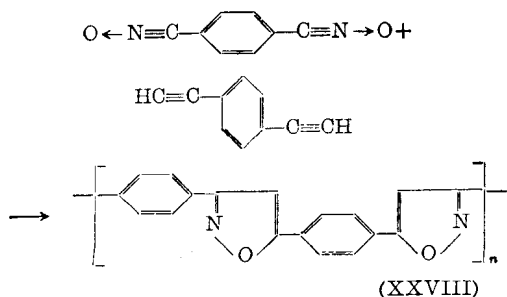




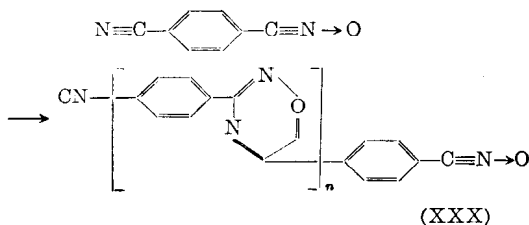
在二个噻唑啉中间引入一个氧原子，聚合物溶于六甲基磷酰胺。然后可以制成薄膜。它在空气中耐热 500°C。在噻唑啉环节之间，具有硫原子和砷基的聚噻唑啉已被制得，比其它的有更好的溶解性，并且仍然显出巨大的热稳定性。



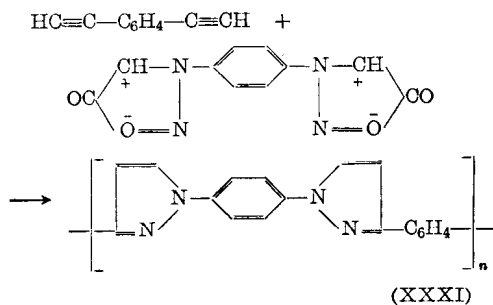
近年来，许多 1, 3-二极加成反应已被用来生产新的杂环聚合物。已经发现对苯二腈氧化物在该液中聚合而生成一具有交替的苯撑和 Furoxan 单元的产物 (XXVII)。当对苯二腈氧化物和 1, 4-二乙炔基苯反应，产生的聚合物具有交替的苯撑和异噻唑单元 (XXVII)。双腈氧化为与对苯二腈反应产生具有噻二唑单元的聚合物 (XXIX)



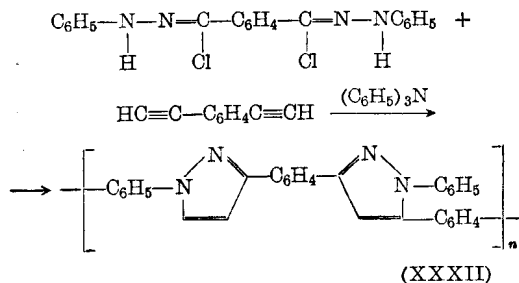
已能在固相反应中均聚对-腈基苯基腈氧化物而获得一具有交替的苯撑和噻二唑单元的产物 (XXX)。



已经处理了间和对-二乙炔基苯与斯德而而获得具有交替的苯撑和吡唑环的聚合物 (XXXI)。



缩合了双-腈亚胺与联乙炔而获得了具有交替的苯撑和吡唑环的聚合物 (XXXII)，它在 420°C 是稳定的。

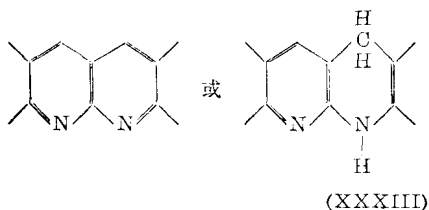


所有这些新的 1, 3-二极加成反应产生的聚合物的特征仍然没有完全了解。

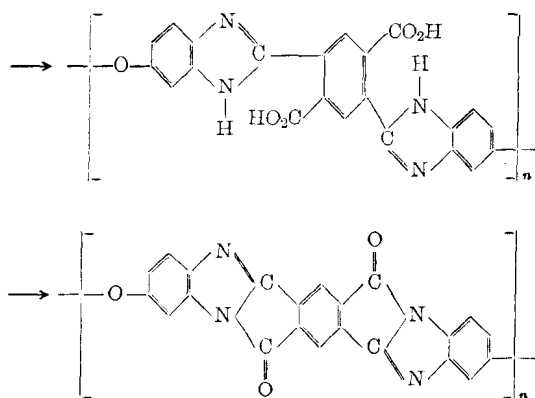
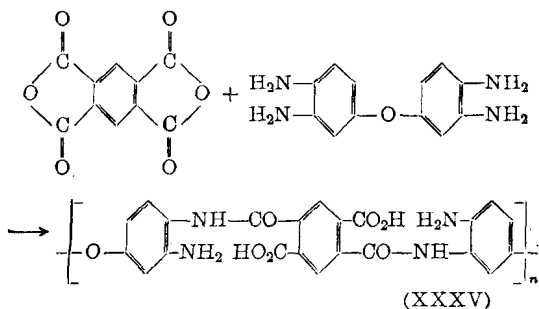
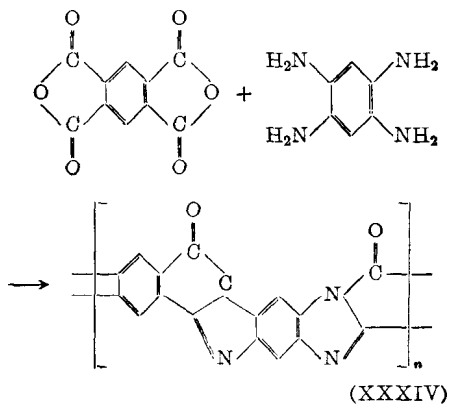
这些各种芳香杂环聚合物结果的调查表明，当重复单元是用单键联结于芳香环节之间，则聚合物

在氮气中对 500~600°C 是稳定的。而在各种杂环重复单元之间都没有什么变化。这些聚合物在空气中的稳定性变化很少，并且似乎是氢含量最少的一种对氧敏感最小。在溶解作用中有着显著的变化，并且聚苯异咪唑好象是一系列聚合物中最易处理的。

通过聚丙烯腈的调节热解作用而获得的“black orlon”，热稳定性已引人注意。这一热解物质似乎是聚喹唑啉或者是部分氢化的聚喹唑啉 (XXXIII)。



这两个绞形或梯形结构的稳定性已经引起许多努力合成有高分子量的如此结构。第一个成功合成这样的芳香杂环结构的是在 1965 年。均苯四甲酸酐和 1, 2, 4, 5-四氨基苯的反应产生一梯形结构 (XXXIV)。这一反应是复杂的，并且有几个可能的中间体阶段，也有异构现象的可能性，但还没有完全地研究。模拟的非聚合的天然结构的大量工作已经做了，这一反应也被应用到象 3, 3'-二氨基联苯胺和四氨基二苯醚这样的四胺以获得非梯形结构，它有时比从四氨基苯衍生所得的更易加工。



四氨基苯的衍生物不熔并仅仅溶于硫酸，热重量分解分析表明它在氮气中到 600°C 仍稳定，以及在这一阶段发生的失重似乎是由失水所致，因为酰胺链没有完全形成。

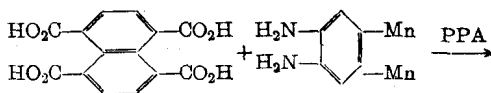
已能控制均苯甲酸酐和四氨基二苯醚的反应以获得一可溶的中间体的酰胺-酸类型聚合物 (XXXV)。

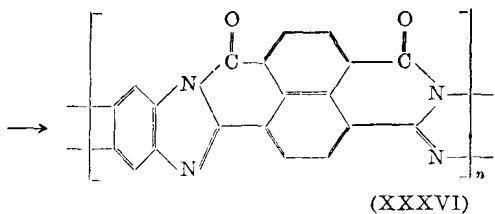
在最后闭环之前，聚合物能溶解在二甲基乙酰胺中并铸成薄膜。当通过进一步加热，最后的闭环能够达到，如此获得的聚合物对 500°C 显示出很好的热稳定性。这样制得的薄膜具有优良的耐辐照稳定性。它的抗张性能在暴露于 10,000 兆镭 ( $10 \times 10^9$  伦琴当量) 后本质上没有变化。

以类似的方法从 3, 3'-二氨基联苯胺衍生所得的聚合物制备了薄膜。这一薄膜是深红色的，非常柔软并有 700,000 磅/吋<sup>2</sup> 的模量，11,000 磅/吋<sup>2</sup> 的韧性和 2% 的延伸率。在 600°C 以下，不显示放热，在干燥空气中直到 550~600°C 的温度而没有明显的失重。

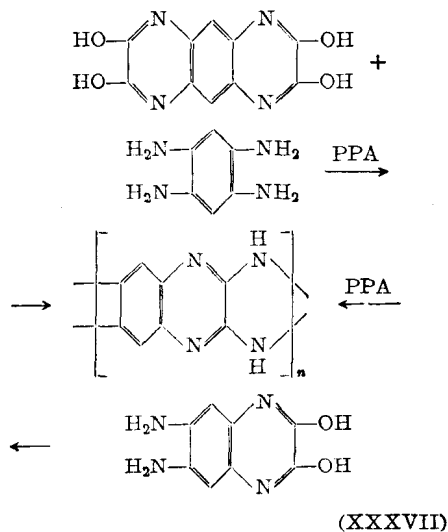
可以推测，从四氨基苯得到的并具有完全梯形结构的聚合物，能够以类似的逐步的过程制备。因此，获得完全具有梯形结构的薄膜和纤维的方法是有可能的。

已从 1, 4, 5, 8-萘四羧酸和四氨基苯在多聚磷酸中的反应制备了一类似的结构 (XXXVI)。这一聚合物在氮气中，600°C 以下没有失重，在空气中在 500°C 以下的失重曲线中有很小的曲折。它能以硫酸溶液纺成纤维，抗张强度为 3.4 克/袋。

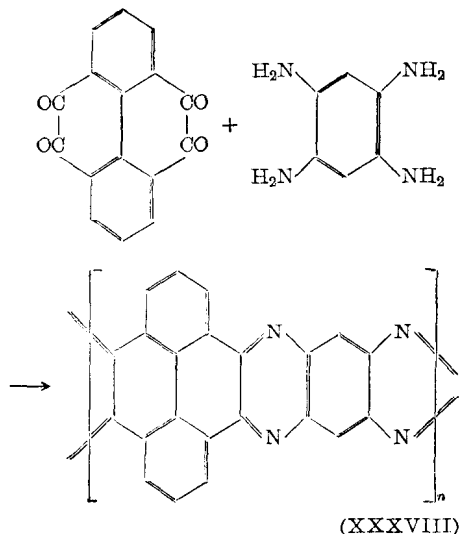




第三种类型的梯形聚合物 (XXXVII) 已经通过 2, 3, 7, 8-四羟基-1, 4, 6, 9-四吡啶与 1, 2, 4, 5-四氨基苯在多聚磷酸中的缩合以及 2, 3-二羟基-6, 7-二氨基喹啉在同样试剂中的自缩合而获得。这是一深色的聚合物, 它在 350°C 以下不熔化, 稍溶于硫酸和甲磺酸。在后一溶剂中, 显示的特性粘度为 2.5。在热重量分解试验中, 从 200°C 到 600°C, 它逐渐失重, 这一失重似乎是由于失水所致, 显示出闭环产生的梯形结构是不完全的。600°C 以后失重更迅速, 直到 900°C 失重 15%。在空气中这一聚合物在 400°C 以上迅速失重。至今还未找到从这一聚合物加工为有用的物品的方法。



已从 1, 2, 4, 5-四氨基苯与 2, 5-二羟基-对-苯醌以及从同样的胺和 1, 2, 6, 7-四酮茚制得了梯形的聚喹啉 (XXXVIII)。



第一类不比普通的线性聚杂环有更大的热稳定性, 看来是梯形形成不完全。第二类聚合物显出在对质子有惰性的溶剂中有好的溶解度以及优越的热稳定性。在空气中, 热重量分解曲线上的较大的曲折点在 460°C, 而在氮气中曲折在 683°C。这二种情况中, 曲折前的失重都小于 4%。

这些关于梯形结构的新的研究, 显出似乎有希望将这一类产物加工成薄膜和纤维, 而这些薄膜和纤维表现出好的热和氧化稳定性, 在温度上至少要超过非梯形结构的 100°C。至今所有试验过的聚合物表明, 完全的梯形结构尚未获得。因此, 这 600~650°C 的限度并不是从这样的结构所获得的最后的限度。

译自《Pure and Applied Chemistry》  
1968 年, 16 No. 2~3, 351~368

(上接第 16 页)

试样处理条件	静力弯曲时的强度极限 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )
原始的	7200~7700*
300°C 下热老化 100 小时后	6000~6300**
水中煮沸 2 小时后	6600~6900**

\* 20°C 下试验  
\*\* 300°C 下试验

还作成了用 ПВИ-1 胶胶合金属结构的工艺。在不同温度下用 ПВИ-1 粘结的联结构钢 30ХГСА 的强度如下:

试验温度, (°C)	抗剪强度极限, (公斤/厘米 <sup>2</sup> )
20	200~220
200	170~220
300	170~200

在现有的生产水平下, 聚酰亚胺和聚苯并咪唑比其它聚合材料要贵。所以应当在其它材料不能运用时才采用它们。运用聚酰亚胺和聚苯并咪唑的优良电性能, 高机械强度, 耐热性和对各种辐射的稳定性能解决现代技术的许多重要问题。

译自“Пласт. Массы”1968, № 5, 第 15 页

## 环氧树脂粘合剂的组份和使用

环氧树脂粘合剂可用于木材与金属及陶瓷的粘接。金属中,铝及钢较易粘接,铜与铅较难粘接。金属表面先经化学处理,除去(或使之改变)氧化膜,如:铝用热(60°C)的混合物(10分硫酸,1分重铬酸钠和30分水)处理5~10分钟。钢则用磷酸溶液,偏硅酸钠,纯碱和洗涤剂处理。

金属用的具有代表性的环氧粘合剂如下:

1. DER 321 树脂(以双酚 A, 双甘油醚)为基础的树脂,环氧当量为 190, 粘度为 6 泊, 含有 11% 反应性稀释剂(Reichhold-Beckacite)100 份, 短纤维石棉 10 份。

Beckalide BF 502 (聚酰胺, 氢当量为 105, 粘度为 250 泊(Reichhold-Beckacite)100 份

硬化后, 此种粘合剂可有如下强度(公斤/厘米<sup>2</sup>)(剪切)。

材 料	常温下硬化	90°C 下硬化 (2 小时)
铝	100	174
不 锈 钢	100	200
普 通 钢	98	192

2. DER 331 树脂(以双酚 A、双甘油醚为基础, 环氧当量为 190, 粘度为 130 泊) 100 分。

精制二氧化硅 100 分

Beckalide BF 502 100 分

在 90°C 下二小时硬化后可使铝具有剪切强度 140 公斤/厘米<sup>2</sup>。

3. DER 337 树脂(以双酚 A、双甘油醚为基础, 环氧当量为 230~250, 半固体) 100 分

二聚氰胺 5 分

短纤维石棉 10 分

在 175° 下 2 小时硬化后具有剪切强度, 对铝为 123 公斤/厘米<sup>2</sup>, 对不锈钢为 162 公斤/厘米<sup>2</sup>, 对普通钢为 136 公斤/厘米<sup>2</sup>。

金属的粘接广泛应用于航空和汽车制造业中结构零件的制造。

粘结玻璃则使用由 60 分 DER 331 树脂和 40 分 Beckalide BF 505 (氢当量为 100 及粘度为 10 泊的聚咪唑酮)组成的粘合剂。硬化在常温下需进行 24 小时。为使化合物呈透明状态, 不加填充剂。此种粘合剂可用于粘结阴极电视管前部分。

水泥用粘合剂的组成:

DER 331 树脂	100 分
煤焦油树脂(Orgol 焦油)	149
短纤石棉	40.8
滑石粉	61.2
胶体二氧化硅	4.1
均三嗪(含 50% 的酸)	32.6

此种混合物室温下的生活力(硬化前的时间)为 4 小时。硬化后, 化合物对水与碱均稳定。

对于用于水下(桥梁建筑中的水泥的粘结用的)粘接剂的组分:

DER 321 树脂	100 分
Plastorit O (填充剂 Societe Vollard)	30
氧化钛	10
砂(0.1~0.3 毫米)	20
Epotufx 934(胺产物, 环氧当量为 180~200 粘度为 50 泊)	100

粘合剂的生活力在室温下为 45 分钟, 硬化需 20 小时左右, 在 4°C 下约为 48 小时。

着色用的粘合剂(皮革胶粘于聚氯乙烯物件上)的组分:

DER 331 树脂	50 分
Erbepox 151(环氧当量为 450~520 粘度为 450 泊的弹性树脂)	50
super-Beckacite 2000(粘接树脂)	40
石灰	50
丙酮	5
Beckalide BF 504(聚酰胺、氢当量为 100, 粘度为 125 泊)	55

粘合剂的生活力约为 6 小时, 常温下硬化需 48 小时。

摘译自 «Экспресс информация Высоко. Мат.» 1969, №. 10 p. 57

# 聚丁烯-1 的 制 法

所用催化剂,几乎都是用烷基铝和氯化钛类的,其聚合反应和聚丙烯非常类似。

Topchive 等研究了使用  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  和  $\text{TiCl}_4$  的聚合反应,他们将  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  和  $\text{TiCl}_4$  的克分子比对于聚合物的极限粘度、结晶聚合物的含量进行了研究。

大约  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6:\text{TiCl}_3$  之克分子比为 10:1 时,结晶聚合物的收率为 82%。反应温度对聚合物的收率也是很敏感的。最适宜的反应温度是 20~30°C。

Medalia 将  $\text{TiCl}_4$  与各种烷基铝 ( $\text{AlR}_3$ ) 所组成的催化剂进行研究,最高的反应速率是当 Al:Ti 为 1.5~1.7 范围内,最适宜的聚合温度是 30~40°C。

此外,Estman 等公司用烷基铝和氯化钛型催化剂进行聚丁烯-1 聚合反应的研究,并有结果。

根据 Natta 烷基铝和氯化钛催化剂的种类不同,对结晶聚丁烯-1 有如下的关系。

表 1 各种烷基铝和氯化钛对结晶聚丁烯-1 含量的影响

	结晶聚丁烯-1 (%)	
	$\text{TiCl}_3$	$\text{TiCl}_4$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	65	46
$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	—	36.8
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	67.7	47.3

又根据日本专利,在没有溶剂存在下连续添加催化剂进行聚丁烯-1 聚合。方法是:在聚合釜中将含有 3.2 克  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  的戊烷溶液加到 30 克 NaCl 和 3 克  $\text{TiCl}_3$  中去,在氮气中混合后,加热到 50°C,在真空下将存在的戊烷完全除去,然后在 90°C 时,导入 45 克丁烯-1。将反应釜保持三个大气压,结束后用甲醇、乙醚盐酸、甲醇进行精制,得 30 克聚合物。然后用丙酮、乙醚、庚烷进行萃取,萃出馏分的得率为 81%,这是高结晶聚合物,固有粘度是 1.07。这种无溶剂聚合所制得的聚合物,比有溶剂存在下所制得的,具有低可塑性、高软化点、分子量高、结

晶性高的特点。萃取结果见表 2。

表 2 聚丁烯-1 萃出物的粘度

	丙 酮 (%)	乙醚萃取		庚烷萃取	
		百分率	粘度	百分率	粘度
不用溶剂聚合	5.3	13.9	0.46	80.7	1.07
用溶剂聚合	3.44	33.8	0.33	62.7	1.00

另一方面,根据 Petro Tex 的聚丁烯-1 的制造专利,除了用  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{AlR}_3$  外还加入第三种物质。第三种物质是周期表中 IIB 族或 IVA 族的金属,或金属混合物合金或汞齐。将这类第三种物质以 100 目以下的微粉末加于  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{AlR}_3$  之中。也就是说,因为用 1 克分子的  $\text{AlR}_3$  和 1 克分子的  $\text{TiCl}_4$  所组成的混合触媒,反应速度和收率都低,并且物理性能也不好,而在这混合物中添加金属汞齐 1/3 克分子作为催化剂,则提高了收率,改善了物理性能。

也有用  $\text{SnCl}_2$  来代上述金属微粉的专利,例如  $\text{TiCl}_4$  24 毫克分子和  $\text{SnCl}_2$  4 毫克分子及 200 毫克分子正庚烷于 20 分钟内加入到反应釜中,加完后于 20 分钟内保持于 90~94°C 温度,然后将丁烯-1 以每分钟 3 克的速度慢慢通入到聚合反应釜中,并在 91~98°C 的温度,聚合反应 4 小时。反应结束后进行干燥,制得 46 克的聚丁烯-1。其中等规聚丁烯-1 的馏分为 86%。熔融指数是 1.49、密度为 0.914、屈服模量为 13000 磅/时<sup>2</sup>、抗张模量为 33700 磅/时<sup>2</sup>、屈服点是 1.690 磅/时<sup>2</sup>。用  $\text{SnCl}_4$  (4 毫克分子) 来代替  $\text{SnCl}_2$  的话,只不过得到 4 克的聚丁烯,熔融指数为 4.2、密度是 0.89。由此可见用  $\text{SnCl}_2$  与用  $\text{SnCl}_4$  是非常不相同的。烷基的碳原子数以 2~4 为最好。

还有 Phillips 公司用  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  和草酸钾、草酸钛以及溴化氢催化剂,而印度的标准油公司用  $\text{LiBH}_4$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  或用  $\text{LiAlH}_4$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  为催化剂。



# 聚 丁 烯 树 脂

聚丁烯树脂是立体等规聚烯烃树脂中的一个新品种。虽然聚丁烯在化学上和外观上与其它的聚烯烃类塑料相似，但是它除了有普通聚乙烯那样的挠性外，还有着高强度和突出的耐冷流性和耐环境应力开裂等有利性能。

聚丁烯是一种高度晶态的等规聚合物，由丁烯-1组成等规的分子构型。制造的方法是由丁烷脱氢变成丁烯，提纯，然后聚合而成。其密度一般在0.908~0.916克/厘米<sup>3</sup>范围内。

## 性能

虽然聚丁烯和其它聚烯烃很类似，但是它却具有各种性能的均衡性，这也就是为什么聚丁烯可以用于许多要求高工作特性的领域内。这种均衡的特性包括具有高的强度和柔软性，非常低的冷流性、韧性和优良的耐磨耗性，非常高的耐环境应力开裂性，而且这种性能在-25°C的温度范围内还可保持。

聚丁烯既具有通常聚乙烯的柔软性，又具有非常低的蠕变性。在长时期具有应力的情况下使用时，对于塑料来说，是一定要考虑蠕变性的，在某些情况中，由于聚丁烯具有非常高的耐蠕变性，因此它比某些虽然具有较高温度但耐蠕变性差的材料有用得多。尤其在较高的温度时更是如此，因为很多塑料一旦温度升高，它的耐蠕变性就迅速下降。例如在长时期的应力情况下，聚丁烯在180°F时所做的应力寿命试验的强度相当于聚丁烯在常温(室温)所具有的强度。

聚丁烯的耐磨耗性是相当好的，例如它的耐磨耗性(未曾改性的聚丁烯的耐磨耗性)象丁苯橡胶，因此，认为可以应用在用水润滑的轴承制品和鞋子制品上。

聚丁烯的各种理想性能可以保持到200°F左右，而其维卡耐热温度为235°F，几乎与其熔点相接近。

聚丁烯有着突出的环境应力开裂性，在长时期的试验过程中，一些会促进其它聚烯烃产生应力开

裂的因素，对于聚丁烯来说却不会引起破裂。例如，在Igepal溶剂中于120°F的温度聚丁烯试样经过二年的试验却并不发生开裂。

聚丁烯的耐化学药品性，一般来说，也是相当好的。虽然在较高的温度时，烃类和氯代脂族烃可以作为它的溶剂，但是对于像醇类、酮类、碱类、稀酸、动物油和植物油，它是不受影响的。聚丁烯在紫外光辐射下有降解倾向。

## 用途

聚丁烯最独特用途是作管材。由于聚丁烯既具有柔软性，低的耐蠕变性，又具有耐应力开裂性和耐化学性，因此是制造管子的好材料。这些性能使得聚丁烯可以作为具有特殊要求的管道、以及作大型的管道和供水系统的管道之用。

聚丁烯由于上述性能，因此正推荐用这种树脂做可以卷起来、可以折迭的灌溉系统上用的管子。这种产品用来从水源供应水到需要灌溉水的地方。

用聚丁烯做成的薄膜，建议用作重型包装袋，在电气工业上用的带，以及在农业上和建筑上用作遮蔽物以及防风设备。

用聚丁烯做的要求有挠性和耐蠕变性以及需要具有优良耐磨耗性的各种鞋子制品正在进行试验。

聚丁烯可以做成单轴性定向薄膜，这种薄膜具有二种特殊性能，沿着定向轴强度增加，耐撕裂性减低。此外这种定向薄膜在很大程度上灵敏性很象弹性体，也就是说它们在周期性的应力作用下几乎完全能回复到原状。

具有方向性的撕裂性能，可用于设计那些易打开的包装，而高的强度和弹性可用于制造特殊的狭带。

聚丁烯既可以与直链聚乙烯相容，又可以与聚丙烯树脂相容，使得它可以作为聚乙烯或聚丙烯的混炼剂，从而做成特殊薄膜和特殊挤塑被复物。

聚丁烯也正在发展为石蜡类涂料的改性添加剂，从而制得具有优良坚韧性的涂料。