

国外耐高温聚合物

上海科学技术情报研究所

前 言

在伟大领袖毛主席“抓革命、促生产、促工作、促战备”和“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针指引下，广大革命人民意气风发，掀起了工农业生产的新高潮，形势一派大好！随着工农业生产的发展，特别是国防工业和尖端技术的迅速发展，不少同志希望我所能提供有关耐高温聚合物等方面的资料。

鉴于这一情况，我们对无产阶级文化大革命前编译的《耐高温聚合物》译丛一书，征集了有关生产、科研单位的意见，认为尚有一定的参考价值，故将该书少量印刷出版，供有关方面参考。

《耐高温聚合物》译丛系无产阶级文化大革命以前编译的，书中必然存在不少问题，请同志们根据毛主席“批判地吸收外国文化”的教导，有批判地参考。若书中存在问题，请批评指正。

上海科学技术情报研究所

1970. 7.

目 录

合成耐热聚合物的进展.....	1
耐热高聚物的现状.....	49
聚芳香杂环化合物.....	69
聚均苯四甲酰亚胺.....	80
聚苯撑苯并咪唑	101
开辟耐高温途径的芳香族杂环聚合物	113
邻位芳族四元胺和芳族二元酸酐的聚合物	118
应用傅-克反应合成耐热芳香聚合物.....	143
聚苯、聚苯醚和聚苯撑硫醚型耐热聚合物.....	153
链上带有芳香环的聚合物的热分解	177
聚环己二烯-[1, 3]的制备与芳香族化及继续交联 III	189
二元醇类的硅烷聚合物	203

合成耐热聚合物的进展

В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз

引言

近年来,由于航空、无线电技术、火箭技术和其他部门都需要应用更多的耐热材料,从而对耐热聚合物引起极大的兴趣。

用作为电绝缘材料和各种机器、仪器的工作零件的聚合物,应该在高温下长期工作仍能保持其机械性能。但是,长时间处于高温下对聚合物是有害的,由于温度的直接作用和高温下在氧、水和其他化学试剂的作用下化学反应加快进行而引起聚合物的破坏。

首先应当指出,耐热性的概念未完全确定,因此各个作者解释耐热性的意义往往是不一样的。我们认为,耐热性应该理解为还保持着聚合物的外形和它所固有的机械性质的那个温度。耐热性在某种意义上相当于聚合物的熔点或软化点。

应该指出,在温度影响下的聚合物机械强度是变化的,如图1所示。

在无负荷下的耐热性相应于聚合物的软化点。负荷越大,温度越低。以在负荷作用下的极限温度所表示的聚合物耐热性和其软化点之间具有直接的联系,可以下列关系式表示:

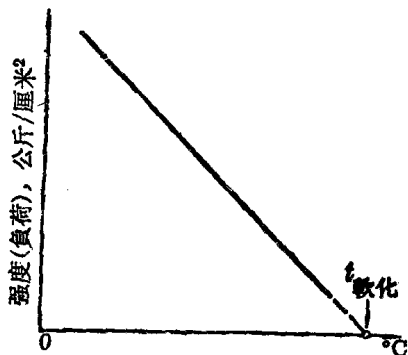


图1 聚合物的强度和温度的依赖关系

$$\tau = b \cdot t_{\text{软化}}$$

此处 τ ——耐热性, $^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{软化}}$ ——软化温度, $^{\circ}\text{C}$; b ——系数, $b=1-\frac{\sigma_{\tau}}{\sigma_0}$,
此处 σ_{τ} ——在 τ 温度时的负荷, 公斤/厘米²; σ_0 —— 0°C 时的负荷,
公斤/厘米²。

聚合物耐热性取决于其分子中原子間鍵的强度及聚合物分子对各种化学变化的能力, 首先是对降解的能力。对于比较聚合物使用性质的非常简便的鉴定, 可以采用聚合物的强度下降到原来平均值的 50% 的温度值。

本文的目的在于总结最近发表的有关聚合物耐热性与其结构的依赖关系的资料, 以及在这个基础上给出有关这方面的近况。

耐热性与大分子鏈节结构的依赖关系

观察耐热性和大分子结构的依赖关系是研究聚合物结构及其性质之間联系的許多問題中的一个重要方面。从这个观点来看, 实质上既是大分子鏈节結構的問題, 也是整个大分子本身的結構問題以及組成聚合物的分子之間的相互作用的問題。

大分子的鏈节结构是决定聚合物熔点的最重要的因素。在图 2 中繪出的是各种类型聚合物的熔点。熔点在零度以下的聚合物仅有聚乙烯醚、杂鏈聚酯和聚硅氧烷。主要的几种聚合物是在 200°C 范围内熔化的。聚苯撑、聚芳酯、聚苯并咪唑、某些聚硅氧烷、螯合型聚合物、聚均苯四甲酰亚胺和聚吡唑这些类型聚合物中有几种是超过 300°C 熔化的。这些聚合物的单位鏈节结构几乎都具有环状结构, 即是属于环鏈聚合物类型。环鏈聚合物的分子鏈具有各种环结构, 这些环结构使聚合物具有大的刚性和产生大的分子間力, 以保证它有高的熔点。

一般直鏈聚合物与环鏈聚合物相反, 例如乙烯型聚合物是由碳原子組成直鏈: $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ 。这种聚合物和类似于这种聚合物的鏈的大的柔韧度和弱的分子間力决定着它有較低的熔点。乙烯型聚合物的熔点(软化点)取决于鏈节上取代基的数量和特性以及取决于鏈本身的结构(立体規整性, 交联和其他等), 將詳細叙述于下。

鏈节长度、組成鏈节的原子特性以及形成氢鍵的可能性給予耐热

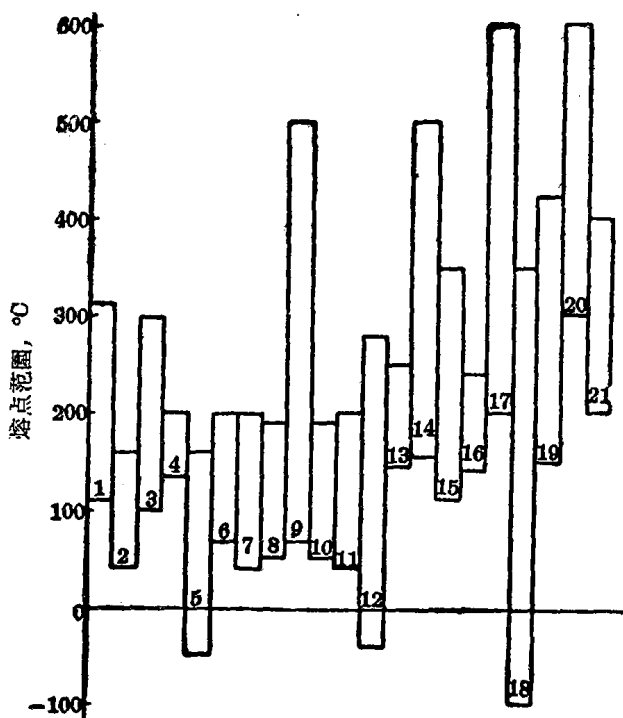


图 2 各种类型聚合物的熔点(软化点)范围

1—聚碳氢化合物；2—氯代聚合物；3—氟代聚合物；4—聚醇；5—聚乙烯醚；6—聚乙烯酯；7—聚丙烯酯；8—二烯聚合物；9—聚苯撑；10—聚醚；11—聚缩醛；12—聚酯；13—聚碳酸酯；14—聚芳酯；15—聚酰胺；16—聚氨酯；17—聚苯并咪唑；18—聚硅氧烷；19—螯合聚合物；20—聚均苯四甲酰亚胺；21—聚吡唑

性以重要的影响。聚酰胺及聚酯的例子早已确定：链节中具有偶数次甲基的聚合物比链节中具有奇数原子的类似结构的聚合物具有更高的熔点。在图 3 和图 4 中按 Коршак 及其同事的数据描绘出链节中含有偶数次甲基和奇数次甲基的乙二醇或二十次甲基二元醇与二元酸的聚酯的熔点变化。对于聚酰胺从图 5 中可以观察到类似的现象。

以氧原子取代次甲基后开始导致熔点的提高，从聚乙烯（熔点为 115°C ）和聚甲醛（熔点为 185°C ）比较容易看到这一点。聚醚和聚酯在

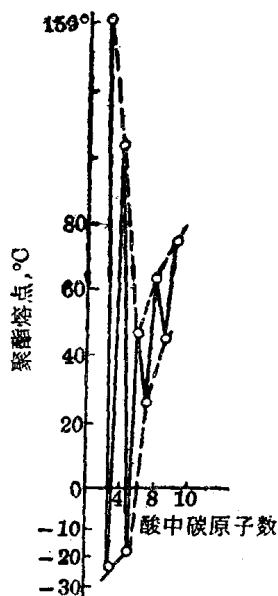


图3 乙二醇聚酯熔点的变化

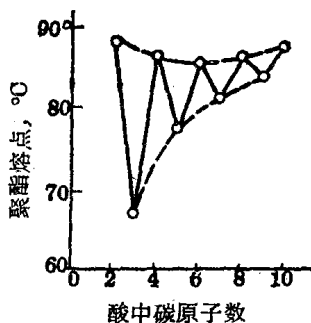


图4 二十次甲基二醇

更长鏈节下熔点降低。特別清楚看到,例如己二醇聚酯的熔点低于 0°C , 如图6所示。

相反,聚合物的鏈中引进 $-\text{NHCO}-$ 形成的聚酰胺,引起熔点急剧的提高,是与高分子之間相互作用力的增加有关。

鏈上取代的影响以及杂鏈聚合物熔点与其鏈結構間的一般依賴关系,可以从比較杂鏈聚合物高分子中含有各种杂原子去研究。

Коршак 和 Фрунзе 指出,聚酰胺的熔点与鏈节化学結構間的确定的依賴关系是完全存在的。脂肪族聚酰胺,其依賴关系非常简单,借助于經驗的线性方程表示出。該方程式联系了聚酰胺的熔点和它的杂鏈特性之間的关系: $Y = aX + b$, 此处 Y ——聚酰胺的熔点, X ——杂鏈的特性,是杂原子基团数和次甲基数之比(%), a 和 b ——聚酰胺每系列的特性常数。

研究聚酰胺这一現象,作者建議把聚酰胺看作聚乙烯和异氰酸的

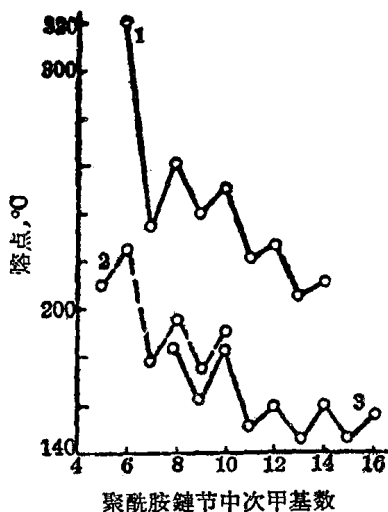


图5 各种结构的聚酰胺的熔点变化和原单体分子中次甲基数的依赖关系

1—己二胺和各种二羧酸的聚酰胺；
2— ω -氨基酸的聚酰胺； 3—丁二醇和各种异氰酸酯的聚酰胺

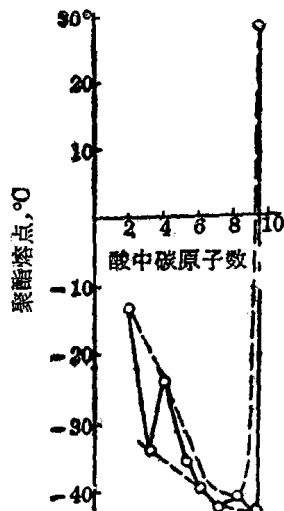


图6 己二醇聚酯熔点的变化

共聚物，并指出，这两个组分的相互排列并不影响聚合物的熔点，而熔点仅取决于 $\frac{\text{CO}=\text{NH}}{\text{CH}_2=\text{CH}_2}$ 比例，即是聚合物中酰胺基的克分子百分数。这不仅对于一系列聚酰胺是正确的，而且对于其他杂链聚合物如聚脲、聚氨酯、聚酯、聚酐等（表1）也是正确的。所有这些系列都是呈线性的关系，如图7所示。熔点的曲线都通过相当于聚乙烯熔点的点，即是都通过酰胺基或其他基团的数量等于零的点。

应当指出，在聚合物分子链中引进芳环或脂环，引进杂原子或支链将具有比较复杂的依赖关系特性。次甲基上的氢原子被其他原子或基团所取代将大大影响聚合物的熔点，在这种情况下，不仅取代基的特性而且其数量和在中及在空间的排列次序都起很大作用。

无规聚合物的每个链节引进一个取代基，在大多数情况下是降低

熔点。如聚乙烯熔点高于聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯和聚苯乙烯的熔点，如表 2 所示。在多数情况下除了聚氟乙烯外，在聚乙烯鏈节上引进一个取代基就降低熔点，但是，对熔点高于聚乙烯的定向聚合物則看到另外的现象，这一点下面将会談到。

表 1 表现出聚合物各种基团的杂键特性和熔点之间的依赖关系的方程式

聚 合 物 的 基 团	方 程 式
鏈节中含有偶数次甲基的聚脲	$Y=8.4X+110$
鏈节中含有偶数次甲基的聚酰胺	$Y=7X+110$
按其他資料的同样的聚酰胺	$Y=7X+125$
奇数次甲基二元羧酸和偶数次甲基的二胺縮合的聚酰胺	$Y=6.2X+110$
偶数次甲基的二元羧酸和奇数次甲基的二胺縮合的聚酰胺	$Y=5.6X+110$
二元羧酸和奇数次甲基的二胺縮合的聚酰胺	$Y=4.5X+110$
鏈节中含有偶数次甲基的聚氨酯	$Y=3.5X+110$
鏈中含有硫化物型硫的聚酰胺	$Y=3X+110$
鏈中含有醚的氧的聚酰胺	$Y=1.9X+110$
鏈节中含有偶数次甲基的聚酐	$Y=-2.5X+110$
鏈节中含有偶数次甲基的聚酯	$Y=-3X+110$
鏈节中含有奇数次甲基的聚酐	$Y=-3.6X+110$
含有奇数次甲基的聚酐	$Y=-3.6X+110$

表 2 —CH₂—CHX— 型的聚合物的熔点或軟化点

聚 合 物 名 称	熔 点 或 軟 化 点, °C
聚 乙 烯	115
聚 氯 乙 烯	80
聚 氟 乙 烯	200
聚 醋 酸 乙 烯 酯	70
聚 苯 乙 烯	90
聚 丙 烯	80

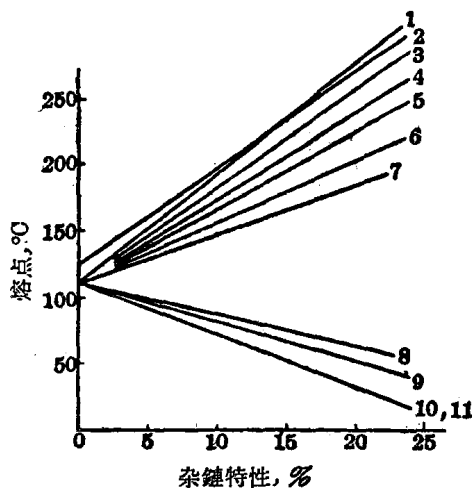


图 7 熔点与杂链特性的依赖关系

1—聚脲； 2—二胺和酸中含有偶数 $-\text{CH}_2$ 基团的聚酰胺； 3—同样的聚酰胺（按照热力学熔点测量）； 4—二胺中偶数 $-\text{CH}_2$ 和酸中奇数 $-\text{CH}_2$ 的聚酰胺； 5—二胺中奇数 $-\text{CH}_2$ 和酸中偶数 $-\text{CH}_2$ 的聚酰胺； 6—二胺和酸中为奇数 $-\text{CH}_2$ 的聚酰胺； 7—聚氨酯； 8—链节含有偶数 $-\text{CH}_2$ 的聚酐； 9—链节中醇和酸含有偶数 $-\text{CH}_2$ 的聚酯； 10—醇和酸含有奇数 $-\text{CH}_2$ 的聚酯； 11—含奇数 $-\text{CH}_2$ 的聚酐

于聚酰胺、聚酯和其他聚合物分子中引进取代基导致熔点的降低，从丙二醇和各种二元酸缩合的聚酯的例子中可看到。这些聚酯低于零度熔化，如图 8 所示。引进两个取代基有时会使聚合物熔点提高，有时会使之降低，从表 3 中可以看到。

聚合物链的刚性对于绕简单键自由旋转起阻碍作用，聚合物链的刚性可以通过各种原子和基团引进大分子来达到。聚四氟乙烯和聚乙烯这两种聚合物的分子间作用力几乎相同，但是前者熔点 330°C ，后者为 115°C 。按 Бильмейер 的见解，认

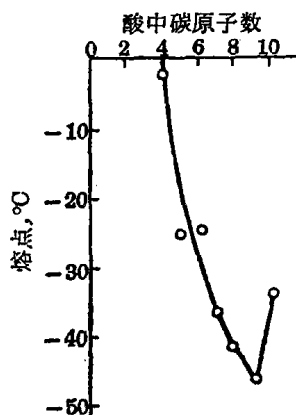


图 8 丙二醇聚酯的熔点变化

表3 $-\text{CH}_2-\text{CX}_2-$ 型聚合物的熔点

聚 合 物 名 称	熔 点 或 软 化 点, °C
聚 偏 二 氯 乙 烯	185
聚 偏 二 氟 乙 烯	170
聚甲基丙烯酸甲酯	125
聚 α -甲基苯乙烯	160
聚 甲 基 丙 烯 腈	115

为是由于被氟原子完全包围的封闭效应使含氟聚合物具有大的刚性而导致熔点的提高。支链 α -烯烃聚合物比直链 α -烯烃聚合物具有更高的熔点,也是由于引进取代基后聚合链刚性的增加,取代基的存在阻碍着绕 C—C 键自由旋转。对于无规聚合物引进取代基后,增加聚合链的刚性,补偿链间作用力的减少和引起分子匀称性及包围紧密性的破坏。

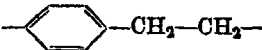
聚合链中含有碳键或杂键的环链聚合物多数具有高的耐热性。

表4中列出各种环链聚合物的熔点(软化点),为了比较,还引进类似结构,但不含环的聚合物的熔点。在聚合物链中引进对位苯基,导致熔点的提高(见表4)。在这种情况下,聚合物的耐热性的提高,不能解释为是由于内聚力的增加。此外,聚对苯二甲酸乙二醇酯的结晶结构表明,邻近的高分子的原子之间距离是一般的范特荷夫距离。在链上引进芳环大大地提高聚合物的熔点,是由于链的刚性的增加或者由于共轭的关系。观察链上芳环对聚合物耐热性的影响,可以从新型聚合物——聚芳酯去研究。

非常有趣的是,氢化芳环同样会引起熔点的增加,有时比芳环的还要高(从表4的数据中可看到)。把各种杂键引进大分子剧烈地提高聚合物的熔点(见表4)。聚苯并咪唑、聚吡唑、聚均苯四甲酰亚胺等等属于此列。

对位引进取代环非常剧烈地提高聚合物的熔点。而邻位和间位引进取代环一般导致聚合物熔点和结晶度的降低,从表5中的例子可以看到。

表 4 聚合物链上环对其熔点的影响

链 节 的 结 构	熔点或软化点 °C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	115
	530
	380
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	45
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	264
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	225
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	500
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	172
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	235
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	350(分解)
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	80
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	330
$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	238
$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	290
$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	258

(续表)

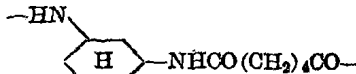
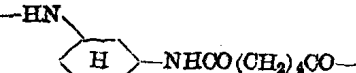
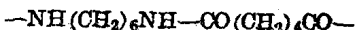
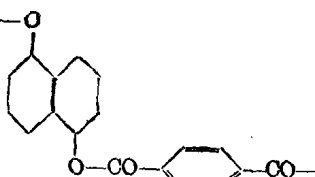
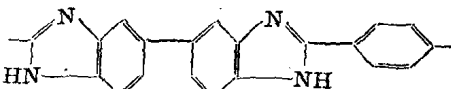
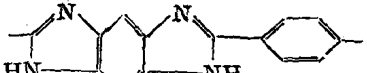
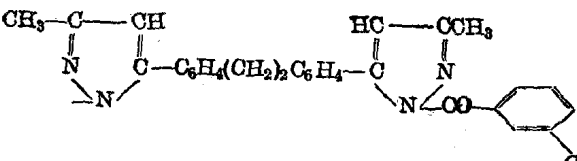
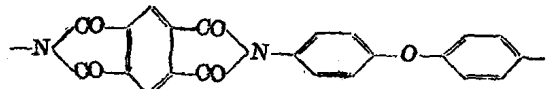
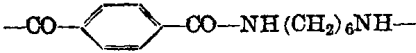
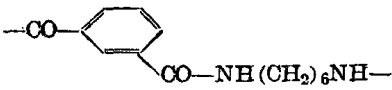
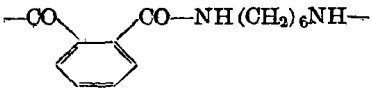
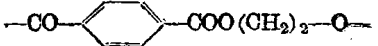
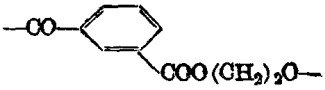
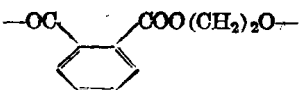
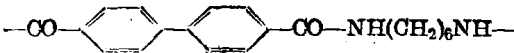
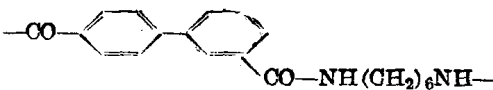
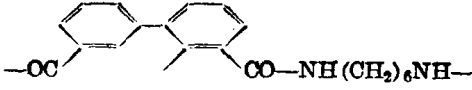
键 节 的 结 构	熔点或软化点 °C
 反式	300
 顺式	165
	250
	630(分解)
	600
	500
	280
	400

表5 环上取代基的异构化对于聚合物熔点的影响

键 节 的 结 构	熔点或软化点 °C
	350
	150
	50
	256
	103
	63
	360
	140
	142

Коршак 和 Виноградова 指出, 聚芳酯软化点取决于官能团在酸和醇中的相互排列位置。具有对位官能团的聚酯比间位官能团的聚酯的软化点更高。

聚合物分子中引进双键, 提高它的柔性, 表现为降低其软化点。聚合物分子中引进共轭双键和叁键, 提高它的刚性, 表现为高的软化点。如聚乙炔撑是线性聚合物含共轭三键系统 $\text{-(C}\equiv\text{C)}_n$, 当温度达 2300°C 不变化。聚乙烯撑, 从聚乙烯醇脱氢获得, 其加热到 800°C 不变化。

键节中原子间键的强度对于聚合物的耐热性具有很大意义。表 6 中列出关于个别元素间的键的强度数据。

表 6 原子间的键能

键	键能, 千卡/克分子	键	键能, 千卡/克分子
C—C	80.0	Sb—Sb	42.0
S—S	63.0	Ge—Ge	39.2
P—P	53.0	As—As	39.0
Se—Se	50.0	N—N	37.0
Te—Te	49.0	O—O	34.0
Si—Si	45.0		

在表 7 中列出的杂键聚合物类型的键能可以看到, 这些数值很大, 并在多数情况下超过均键聚合物的键能。因此大多数情况下杂键聚合物是稳定的、固体的、高熔点的物质。

表 7 各种元素彼此间的键能

键	键能, 千卡/克分子	键	键能, 千卡/克分子
B—O	119.3	C—N	66.0
B—N	104.3	As—O	64.5
Si—O	89.3	Al—C	61.6
B—C	89.0	C—S	61.5
P^{III} —O	81.7	Si—S	60.9
C—O	79.0	C—Si	57.6

Андрянов 根据研究无机鏈分子的聚合物得出結論: 形成主鏈的鏈的离子性越低即是形成鏈的两个元素的平均負电性越是靠近碳原子的負电性(等于 2.5), 則 $\Theta-\Theta'$ 鍵的稳定性越高, 表 8 中列出一系列元素的負电性数值。

表 8 元素的负电性

族			
III	IV	V	VI
B—2.0	C—2.5	N—3.0	O—3.5
Al—1.5	Si—1.8	P—2.1	S—2.5
	Ge—1.8	As—2.0	Se—2.4
	Ti—1.6	V—1.9	Te—2.1
	Sn—1.7	Sb—2.1	Mo—2.1
	Zr—1.5		W—2.0
	Pb—1.6		

从研究的数据中可以看到鏈节結構和聚合物性质間的依賴关系。但耐热性和聚合物結構之間联系还不仅限于这一点, 高分子本身結構及其高温下的各种变化有待于进一步研究。

耐热性与大分子鏈結構的依賴关系

大分子結構的一系列特性所具有的意义不小于鏈节結構。它包括有鏈結構的規整性, 鏈間交联或支鏈的存在, 結晶能力, 大分子的分子間力大小及柔韌度。

大分子中鏈的規整的排列是提高熔点的重要因素。比較均聚物和共聚物时可看到, 后者永远具有較低的熔点, 因为无序排列的鏈节使結晶变得困难及在聚合物中大分子鏈的規整排列也困难。如由双-1, 3-氧氮茂和二胺迁移共聚制取的含有規整排列鏈节的聚酰胺比由同样单体經縮聚制取的但含无序排列鏈节的类似組成的聚酰胺具有更高的熔点。

在表 9 中列出定向和无規结构的具有高熔点的化合物例子。表 9 中列出的定向聚合物比同样組成的无規聚合物具有更高的熔点。定向聚合物是可以結晶的，甚至于在容积大的取代基的存在下也不干扰結晶，这一点区别于无規的无定型聚合物，后者由于取代基构成了空間的干扰而往往完全缺乏結晶的能力。結晶度是提高耐热性的重要因素。

表 9 高熔点定向聚合物的例子

聚 合 物 名 称	聚合物的熔点和軟化点, °C	
	結 晶 的	无 定 型 的
聚-3, 3-二甲基丁烯-1	370	—
聚-4, 4-二甲基戊烯-1	320	—
聚-4, 4-二甲基己烯-1	350	—
聚-3-苯丁烯-1	360	—
聚-邻-甲基苯乙烯	360	120
聚-2, 4-二甲基苯乙烯	310	180
聚-2, 5-二甲基苯乙烯	330	170
聚-1-乙烯基萘	350	100
聚乙烯基环己烷	300	—
聚甲基苯基二丙烯基硅烷	300	—
聚甲基苯基二丙烯基硅烷	400	—

具有支鏈的大分子，难以結晶和有序排列。这方面典型的例子如高压聚乙烯，其熔点为 105°C，同时低压聚乙烯，其熔点为 138°C，它們之間的不同在于第一种是具有支鏈的高分子而第二种是无支鏈的高分子。因此可以认为，借助于游离基聚合获得的聚合物具有較低的熔点，此不仅与其无規结构有关而且与其固有的支鏈有关。

交联的聚合物具有更高的耐热性，鏈間桥的存在不仅增加聚合物的耐热性，而且提高聚合物的彈性模量和硬度，降低它的断裂伸长率。

苯乙烯和二乙烯基苯在共聚时形成的交联度对聚合物的玻璃化温度的影响，按 Штаудингер 的数据列于表 10 中。

苯乙烯和对二乙烯基苯的共聚物的耐热性随着二乙烯基化合物含量的增加而綫性地增加，二乙烯基苯增加 1%，耐热性大約相应地增加