

高分子化学的发展方向*

B. A. Каргин

亲爱的同志们：我非常感谢大家的欢迎，谨代表苏联科学院的同志向各位致意。我今天主要介绍高分子科学中各方面的发展趋势。其中有好多问题还不太明确，各人的意见也不尽相同，但还是把看法同大家谈谈。对高分子的研究有二个重要方面(1)合成新的高分子；(2)高分子在生物化学中的意义。我们必须以满足国家的需要来发展高分子，必须指出高分子与生物科学间的密切联系，但直到现在它们之间还有很大距离。

高分子材料方面的基本情况：高分子化合物种类很多，必须知道哪些高分子物质是具有长远应用意义的。具有重大意义的有合成丁二烯橡胶，合成天然橡胶，聚氯乙烯，聚乙烯，酚醛塑料，纤维素等。从最近15年高聚物的发展情况就可以发现它的发展趋势。以合成橡胶来说，过去合成橡胶主要用来代替天然橡胶，而现在它们不但可以与天然橡胶媲美而且已是各具特性能的品种。合成的研究从单体到聚合过程，从单一聚合发展到共聚合，包括接枝共聚。将来很可能由双烯类转移到单烯类。关于这一点，待下面讲到聚乙烯时再谈。塑料方面非常重要的是聚氯乙烯，就以往来看，其热稳定性及加工性能都不好，似乎前途不大。但是近年来已有很大进展，大大地改进了它的热稳定性及力学性能。现在还能得到透明的聚氯乙烯，可以耐热、耐光，可以浇铸成型，由于其耐光及耐热性，可以作户外应用，其冲击强度也较原来大大提高了，可以有特殊用途。由世界塑料展览会所展出的情况看，聚氯乙烯的前途还很大。上例说明了对已有的或是老的聚合物进行改进性能的研究，其意义并不亚于合成新的品种。另外聚烯类近来也有很大的发展，首先是通过不同途径合成的聚乙烯，聚丙烯。高压及低压下合成的聚乙烯各有其特性，很难说那一种更重要。在刚发现低压法(Ziegler 法)时认为它可以代替一切，现在看来低压法并不一定最好。从化工角度来看，要求生产过程在很小的面积上进行，故近来是趋向于中压法(几十个大气压下进行)而不是低压法。另外由于采用了 Ziegler 催化剂合成过程更加复杂化；因此对低压聚乙烯并不要求其价格低，而是要求其具有特有的性能。因此对一种化工产品，必须从各方面来估价。现在可以肯定的是高压法，中压法，低压法，中压溶液聚合等，还无法说那个最好。各种方法所得聚乙烯均有用，高压法的较软，可以做薄膜等，中低压法的较硬可作管子及建筑材料等。聚丙烯由于其软化点高，在电工方面应用广。因性能不同，如玻璃化温度较高(-15°C)，故它不能代替聚乙烯。它可以做成薄膜及纤维，由于取向其玻璃化温度降低到 $-50^{\circ}\text{C} \rightarrow -60^{\circ}\text{C}$ 。由于聚烯类化合物的热稳定性好，故最近一段时间它的发展是会很快的。现在谈谈如何使聚烯类聚合物成为高弹体。聚烯类化学稳定性高，可以暴露于户外。把它氯化以后出现与聚氯乙烯、氯丁橡胶极相近的性质；乙烯与丙烯的共聚物具有橡胶性能；在烯类聚合物中加入某些添加剂也可使其性能大大改进。以单烯类聚合物代替双烯类聚合物作为高弹体，就会使聚烯类出现新的情况，看起来这是幻想，但也是一个重大的可能方向。饱和高分子具有耐热、耐辐射性，故其性能特别好，因此合成饱和高聚物橡胶物质是高分子化学的任务。

另一类材料是增强层压塑料。到目前为止增强层压塑料是建筑材料中强度最大的，它由

* 本文与下一篇均系 Каргин 院士在我国所作专题报告之一部分——编者注。

合成树脂及无机玻璃絲組成。用細的玻璃絲經過表面處理可以得到更高的機械強度，用非取向的玻璃絲或玻璃布，其強度可達 $5-6$ 吨/厘米²，用取向的玻璃絲可達 $10-11$ 吨/厘米²以上，超過一般的好鋼。其強度與溫度關係在 $200^{\circ}-300^{\circ}\text{C}$ 範圍內比鋼要好。先不考慮其價格，它的用途是很大的，特別是在航空工業方面應用的價值是不可比擬的；這類塑料發展前途很大。用有機纖維代替無機玻璃絲，可降低比重；改變樹脂可以提高耐熱性。另外它還有廣泛的用途。如代替金屬，而這時遇到了意外的困難，在製成品生產過程中一部分要用手工操作，若不使用機械方法是不經濟的。而機械不能全部代替，如做成輪子時尚留下邊需用手工去掉。現在已經是這樣的時代，必須採用高生產率的工藝方法來生產，使用具有一定強度的短纖維，是完全可能的。對於增強塑料主要的問題就是如何改進其加工成形工藝。

另一類材料是纖維素。近十多年來對天然高分子材料的利用方面是落後了，這種情況是不對的，現在看起來天然高分子還是最便宜的材料，但纖維素的性能較差，如耐溫性；加工也不易，因此如何改進其性能是應加以注意的。它的性能差，似乎是要被合成纖維排擠掉，最近看起來這種趨勢是不對的，相反的是用改進天然纖維素來排擠合成纖維。合成纖維有很多好處，如易染色、易燙、易洗等。在纖維的強度方面，最近合成纖維與纖維素正在相互競爭，均在上升。30年來纖維素纖維的強度已提高了七、八倍。不僅改變化學性質而且改變結構亦可以提高其強度。目前人造纖維的強度已達到聚酰胺的強度，而且不次於聚丙烯腈纖維。天然纖維素纖維經表面處理可以改變其性能，如氫化可以增加其染色作用；表面用脲素或用聚丙烯脂類溶液處理可以大大增加其洗滌性；用脲醛樹脂處理過的纖維素纖維不必燙而已很平。經處理後的纖維素纖維其價格比合成纖維低得多，因此現在是如何改進纖維素纖維來擠掉聚酰胺纖維，使聚酰胺漸漸地被纖維素擠到塑料中去。當然這不等於合成纖維就沒有前途了，如聚丙烯、聚酯纖維具有特殊的性能，主要的是我們應特別注意纖維素纖維性能的改進。如何把纖維素用於塑料的問題與如何利用酚醛塑料的問題有密切關係。把纖維素改性成為塑料有很大前途，牽涉到酚醛塑料將來的命運。因為酚醛塑料的性能是不太好的，必需尋求利用的途徑。這是個老問題，必需從根本上改進酚醛塑料的性能，才有希望。如何使酚醛塑料與纖維素接枝或結合，具有重大意義，因為這將為塑料開辟廣大的原料來源。

聚苯乙烯非常容易加工，但是比較脆，應用受到限制。如何提高聚苯乙烯的衝擊強度是重要的任務，用化學接枝法也是一個較好途徑。

以上所講的都是大量（成千上萬噸）生產的高分子材料。現在談一下到目前為止生產量還不大，但有特殊用途的材料，首先是含硅含氟高分子。當需要耐熱與耐化學腐蝕的材料時，常找到含氟與含硅的高分子材料，但其價格高，無論如何不能與聚烯類等相比。因此，關於這類高分子的工作是如何為它找到特殊用途，經濟價值是次要的。這裡聚氟乙烯是例外，氟化氫與乙炔可以直接合成聚氟乙烯。乙炔易得，而氟化氫是要求無水的。非無水的氟化氫是大量的工業副產品（如在磷肥工業中），如不利用，對附近居民的衛生不利。如何能不經無水氟化氫而與乙炔合成聚氟乙烯，是有前途的研究課題。其次是聚亞胺羧酸酯，它具有很好的性能，主要是耐磨性，成形後不易生成裂紋。它的利用不僅在於橡膠方面，而且還在於某種正在發展中的特種工業。紡織過程既複雜又費人力，以合成纖維織物的工藝過程來看，它經過单体合成、聚合、抽絲、織布等。如何不用紡織方法而作成織物有三種可能性，第一在薄膜上打許多細孔，但必需有強度很好的薄膜，而增加薄膜的強度至二、三倍還是可能的。第二是先作成強度非常大的紙，把紙的纖維彼此聯接起來亦可成為強度較大之織物。為了能透氣，故不能用膠結法來聯接，而是用乳狀膠使其部分纖維聯結起來。第三是使用高分子泡沫塑料，因為聚亞胺羧酸酯具有很好的耐浸、耐磨性。最近西方展覽會上被很多廠家利用它作成織物。而過去它多用於絕

热塑料上,由需經紡織轉变为不需紡織的織物,是一个很重要的技术革新。

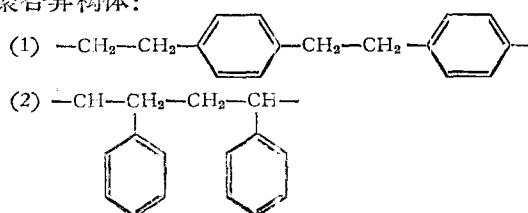
另外一类有前途的物质是光敏单体,用微弱的光就能引发聚合。现在已經能合成光敏性与 AgBr 相似的单体。因此将来有可能成为照相的一种新技术,所照得的相是立体的。

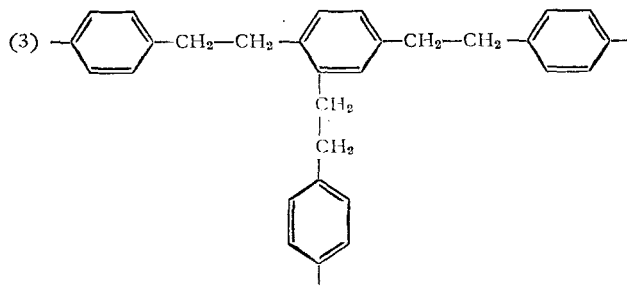
高分子化学的任务是合成具有特定性能的聚合物,即合成具有特定化学結構与物理結構的聚合物。高分子研究工作的发展是不均衡的,其研究开始于胶体化学,认为是亲液性胶体。后来发现它是长鏈的分子,鏈結構有一定的柔性,鏈与鏈間有一定的关系。慢慢发展到最近才得到一套比較完整的高分子知識,来理解高聚物的力学性能,和性能与結構間的关系。最近几年来情况多少有些变化,聚合反应方面有很大的进展,过去有許多单体不能聚合成为有用的高聚物。对于高分子結構也有了一些概念,高聚物中分子間是如何排列的,也清楚些了。

关于高分子合成方面有三个問題:第一是对已有的单体合成寻找最合适的工艺流程,而不是創造新的聚合物,其基础是建立在近代高分子化学之上,如对苯二甲酸的合成制成聚酯,又如由异丙苯得到丙酮和酚制成聚碳酸酯和环氧树脂。应该指出,目前最重要的問題是如何取得最純的单体。現在已可以肯定,要想得到最好的聚合物,必須从高純单体出发,取得純度为 99.99% 的单体在今天的高分子工艺上已是必需的也是可能的了。由超純单体得到的聚合物具有高的耐光、耐热及耐輻射性。裂解是連鎖反应,过程主要是由杂质所引起的。在聚合过程中引发几率、鏈終止、分子量均与杂质有关。問題不在于杂质影响聚合过程之进行,而在于由不純单体不可能得到稳定的聚合过程和聚合物,因此使得聚合过程及产物性能不能重复。由此而造成的影响比引起的性能不好还大。現在高聚物的加工工艺与金属的加工差不多,分为三个阶段。首先由粉状到粒状,在这一过程中必須使各顆粒的物理状态相同,由它們制得的薄板与金属相似,在車床压床上进行加工。当用标准的快速加工工艺时就要求材料性能均匀。如果用老的方法加工时就不会出現因不均匀性而造成的缺点。因此,要使用高效率的加工方法,就不得不考虑到单体中所含杂质带来的問題,因而就提出了如何精制单体的任务。此外,如果使用超純单体,許多过去的聚合数据和經驗都将无用。正如在真空中研究聚合动力学时使过去在空气中研究时所得到的規律都归于无用一样。

第二是扩展聚合物使用的温度范围,也是很重要的。要求高聚物材料不仅耐高温而且耐低温。使用温度的上限是化学分解点,它往往不易被測量,而且不同聚合物是不同的。分解温度以下还有几个轉变温度,如流动点、玻璃化温度、脆化温度。若单是提高玻璃化温度、流动温度,而不提高分解温度时则得到不溶不熔的聚合物。如何利用这些不溶不熔聚合物是高分子物理的重要課題。提高高分子分解温度的方法,路径不多。主要的是加强主鏈中的結合,力,避免側鏈对它的影响,并减少分子間之相互作用。如引入三氟甲基基团,因其結合強,影响小;或者是改变主鏈結構使之成为由碳原子組成之大共軛体系。或在主鏈中引入金属原子,同时設法減弱分子間的相互作用,例如在元素高分子中引入三氟甲基基团或甲基可以使分子間相互作用減弱。对于完全不含碳的无規高分子其合成原理完全是另一回事。

第三是关于聚合物的結構控制問題。高分子的热稳定性和力学性質不完全决定于其化学組成,鏈的結構也很重要。例如由不同方法得到的相当于聚苯乙烯組成的三种高聚物,即化学組成相同而結構不同的聚合异构体:





第一种由苯与二氯乙烷縮聚得到的是高弹体具有橡胶性质,其玻璃化温度是 -10°C , 150°C 分解。第二种聚苯乙烯是脆的,玻璃化温度是 80°C , $180^{\circ}-200^{\circ}\text{C}$ 分解。第三种是交联结构,很坚硬,分解温度在 350°C 以上。由上可知,因结构改变使其由高弹性物体变为难于分解之坚硬物质,足见结构对其性能影响之大,因而在合成过程中控制产物之结构是很重要的任务。大家知道,加聚反应是由引发剂所引起的連鎖反应,这样得到的聚合物其鏈结构单元是不規則的,可能是头头接、尾尾接,或头尾接,又有无規立构,全同立构,間同立构,順式,反式等。对于上述各种鏈结构,其活化能的差别极小,所以聚合物的鏈结构是不規則的。直到现在由聚合得規則聚合物的可能性仍很小,如合成橡胶之研究达20年之久,并未使其结构改变多少。因此进行定向聚合在分子化学中是很重要的問題。当然,不仅定向聚合才能得到有規則的鏈结构,而縮聚本身就能得到有規结构的高分子。定向聚合最初是在非均相中进行的(如二相界面)。首先让分子有規則的排列起来,改变分子向这个方向与那个方向进行加成反应的速度,这样反应的结果就得到有規則结构的聚合物。当然,聚合物的结构反映了单体在非均相中的排列情况。在晶态时分子排列得最好,因此定向聚合若在晶态单体中进行就更好。晶态时分子无移动性,这一可能不大,但是可以在熔点附近进行。在晶相液相的中间状态,单体也預先排列好了,所以也可以进行定向聚合。可溶性催化剂也可以进行定向聚合。另外在液态时使分子有一定的規則排列,尤其是在浓的盐溶液中也得到有規结构的聚合物。固-液体在固体表面的吸附层,分子有規則排列,这是最早的定向法,但并不是唯一的方法,也就是說,非均相聚合并非定向聚合的唯一方法。另外反应活性不大的单体也是定向聚合之源。大家知道,由反应活性大的分子得到的自由基不活泼,相反,由不活泼分子却得到活泼的自由基,故用不活泼单体进行聚合时,其选择性很强。由反应活性小的单体常常得不到分子量大的聚合物,因鏈終止反应多,所以必須用共聚合的方法,不使鏈終止而使共聚单体活化,成为共聚物。现在使不活泼单体聚合的发展前途很大,首先应注意的是固相聚合,固态时单体移动性小,游离基寿命长,反应慢,但不产生副反应。丙烯酸酰胺固相聚合时每增一个单体单位需要十秒钟。一般在液相聚合的过程中,单体逐渐减少,熵增加,聚合能减少,需要較大的反应热。聚合过程放热一般在每克分子10千卡左右,而固相聚合时熵之变化比液相聚合小得多。因此从热力学角度来看,在液相不能进行的聚合反应在固相可能进行。如丙酮、乙醛的聚合从热力学角度来看,液相聚合不能进行,而固相聚合则可能。以上所談的仅处于开始阶段,合成生物化学中的模型高分子是分子化学的重要任务之一,因此分子如何有規則排列是較重要的問題,如何得到有規則排列的共聚物是今后发展的方向,因生物高分子一般都是多组分共聚物,例如核酸。从生化高分子的鏈结构規整性来看,目前的定向聚合,还只是非常原始的阶段。这不只是合成新的高聚物,更重要的是打破生物与化学的界綫,这可能是一条嶄新的道路。很难想象在液态可以生成有規則的聚合物、定向聚合过程是分子一步一步加成之过程,生物是天然生长出来的聚合物,蛋白質是在核酸的孔道里生长出来的,故与核酸之结构差不多。这就是說,蛋白質的生物合成不是定

向聚合,而是在已定形状下进行的. 可以这样幻想:将来定向聚合的发展将逐步与生物高分子的聚合接近. 发酵过程是有高度选择性的反应,生物合成是一步进行的. 这样的合成在实验中分阶段进行,要分许多阶段,反应就非常复杂,利用选择性很高的过程,就可以使合成简化. 故定向聚合是实现按照预定目的进行聚合的第一步,这是合成方法上的新成就.