

发 展 中 的 高 分 子*

王 葆 仁

(中国科学院化学研究所)

二十世纪第二个十年中期, Staudinger 提出了高分子链结构概念,到三十年代中期得到广泛的承认。当时连锁反应理论已经成熟,再结合了有机自由基的研究成果,使烯类高分子获得简便的合成方法。三十年代末期 Carothers 对于缩聚反应的研究,为聚酰胺、聚酯等高分子的合成,开辟了新的途径。于是,各种高分子的工业生产,迅速地建立起来。到四十年代中期,几乎所有现在被称为大品种的高分子,包括有机硅(1939)、氟(1941)高分子在内,都已陆续投入了生产。它们作为塑料、纤维、橡胶、树脂等,为工农业和国防新技术以及人民生活等各个方面,提供各种结构材料和功能材料。

随着生产的发展,高分子材料如何更合理的生产加工和应用,就成为重要的课题。对于高分子的聚合反应机理、高分子结构、高分子物理机械性能、高分子加工成型原理、高分子化学反应等方面的越来越深入的认识和理解,逐渐形成了一门新兴的学科——高分子学。另一方面,高分子以其独特的分子结构和聚集态结构,具有与低分子化合物、金属材料 and 无机材料截然不同的物理行为和化学行为。研究这些行为,也将使我们在基础理论方面,得到了大大的扩展和丰富。

一、高分子生产情况

从 1929 年美国生产高分子五千万磅,到 1969 年,生产二百七十亿磅,四十年共增长五百倍。全世界的情况也大致是这个比例。这实在是非常惊人的,没有任何一种工业有过这样快的增长速度。表 1 是 1974 年世界几个国家高分子的产量,表 2 是世界几个国家

表 1 1974 年世界几个国家高分子产量 单位:万吨

	塑 料	合成纤维	合成橡胶	总 计
美 国	1246	336	249	1831
日 本	669	164	91	924
西 德	627	93	34	754
法 国	262	36	48	346
意 大 利	265	40	26	331
英 国	194	62	35	291
	3263	731	983	4477

* 此文系在中国化学会 1978 年年会上的报告。

从 1955 年到 1975 年塑料消耗量并附有 1980 年的估计数字。

表 2 全世界塑料消耗量 单位: 万吨

	1955 年	1960 年	1965 年	1970 年	1975 年	1980 年 (估计)
全世界	330	690	1450	3000	5350	9200
美	176	285	530	950	1550	2350
日	11	54.5	137	380	750	1300
西欧	100	255	535	1100	1900	2900
其中: 西德	30.5	86	173	360	650	900
法	14.4	34.6	70.3	145	250	350
英	22.0	48.2	80.4	140	210	340
意	7.0	25.0	61.7	130	260	360

从表 2 我们可以看出全世界塑料消耗量,从 1955 年到 1970 年约每五年增加一倍,实际上每年增长率是 10—15%。合成纤维和合成橡胶,也有相同的增长速度。

如果按体积计算来比较高分子和金属的年产量,更可以看出高分子生产量的巨大和它在材料方面的重要性。表 3 是美国 1968 年和 1973 年高分子和金属的生产数字。

表 3 美国合成高分子与金属年产量 单位: 万立方米

	1968 年	1973 年
高分子总计:	1130	2000
内: 塑料	735	1400
合成橡胶	228	310
合成纤维	167	290
金属总计:	1200	1660
内: 钢铁	1050	1450
有色金属, 总计	152.5	190
其中: 铝	113	142
锌	16.9	20
铜	12.7	14
镁	5.7	9
铅	4.2	5

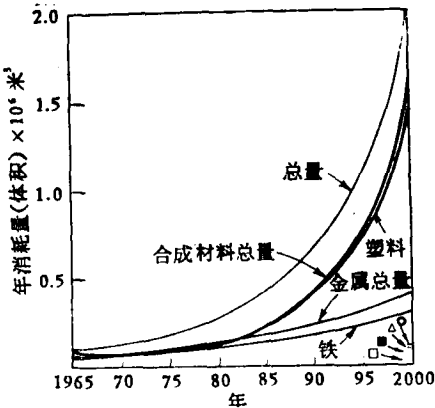


图 1 各种材料年消耗量

○ 铝 □ 铜和锌 △ 合成橡胶及人造纤维
■ 天然橡胶及纤维

从表 3 看,以体积计,在 1968 年,高分子年产量已超过金属年产量的总和,单是合成纤维已经超过有色金属年产量。到了 1973 年,仅塑料一项即已接近钢铁的年产量,而高分子的总产量则大大地超过了所有各种金属冶炼量的总和。

据 Houwinck 估计^[1]: 从 1983 年起,全世界塑料按人平均消耗量计,将开始超过钢铁;到 1985 年,金属材料:天然材料:合成材料的消耗量比,将是 38:8:54;而到 2000 年,这个比例将是 19:3:78。Houwinck 的整个估计,见图 1 和表 4。

Howinck 说,在 1980 年到 1985 年之间(约在 1983),塑料将超过钢铁的产量(按体积计)。到那时,人类就进入塑料时代了。

Howinck 的估计有点过于乐观。他没有料到在七十年代初期,高分子工业受到双重的打击。一是在 1973 年的阿拉伯国家对资本主义国家的石油禁运,即所谓“能源危机”,

表 4 各种材料年消耗量估计

	1966 年	1970 年	1980 年	1985 年	1990 年	2000 年
人口: 亿	34	37	46	50	56	70
金属:						
铁:						
百万吨	469	560	900	1130	1400	2250
公斤/每人	138	151	196	226	250	321
百万立方米	60	72	115	145	179	287
公升/每人	18	19	25	29	32	41
铝:						
百万吨	2.7	11.3	32	55	90	250
公斤/每人	2.2	3.0	7.0	11	16	36
百万立方米	2.9	4.2	11.9	20	33	93
公升/每人	0.8	1.1	2.6	4.0	5.9	13
铜:						
百万吨	5.4	6.2	9.2	10.0	13.5	20.0
公斤/每人	1.6	1.7	2.0	2.0	2.4	2.9
百万立方米	0.6	0.7	1.0	1.1	1.5	2.2
公升/每人	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
锌:						
百万吨	4.3	5.0	7.2	8.7	10.4	15.0
公斤/每人	1.3	1.4	1.6	1.7	1.9	2.1
百万立方米	0.6	0.7	1.0	1.2	1.5	2.1
公斤/每人	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
总计:						
百万吨	486	582	948	1204	1514	2535
公斤/每人	143	157	206	241	270	362
百万立方米	64	78	129	167	215	384
公升/每人	19	21	28	33	38	55
合成材料:						
塑料:						
百万吨	16.0	27	105	240	420	1700
公斤/每人	4.7	7.3	23	48	75	243
百万立方米	14.2	23.4	91	205	365	1480
公斤/每人	4.2	6.3	20	41	65	212
合成橡胶:						
百万吨	3.9	5.5	10.5	16.0	23.0	44.0
公斤/每人	1.1	1.5	2.5	3.2	4.1	6.3
百万立方米	4.1	5.8	12.0	17.0	24.0	46.0
公升/每人	1.2	1.6	3.6	3.4	4.3	6.6
化学纤维:						
百万吨	5.6	7.2	13.0	17.0	24.5	46.0
公斤/每人	1.6	1.9	2.8	3.4	4.4	6.6
百万立方米	4.7	6.0	11.0	14.2	19.5	38.0
公升/每人	1.4	1.6	2.4	2.8	3.5	5.4
全部高分子:						
百万吨	25.5	40	130	273	467	1790
公斤/每人	7.5	11	26	55	83	256
百万立方米	23.0	35	114	236	409	1564
公斤/每人	6.8	9.5	25	47	73	224

续 表 4

	1966 年	1970 年	1980 年	1985 年	1990 年	2000 年
天然材料:						
天然橡胶:						
百万吨	2.2	2.5	2.6	2.7	2.8	3.0
公斤/每人	0.6	0.7	0.6	0.5	0.5	0.4
百万立方米	2.4	2.7	2.7	2.9	3.0	3.2
公升/每人	0.7	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5
天然纤维:						
百万吨	19.0	21.5	30.2	35.0	41.5	60
公斤/每人	5.6	5.8	6.6	7.0	7.5	8.6
百万立方米	16.0	18.0	25.0	29.0	34.5	50
公升/每人	4.7	4.9	5.4	5.8	6.2	7.1
全部天然材料:						
百万吨	21.2	24.0	32.8	37.7	44.3	63.0
公斤/每人	6.2	6.5	7.1	7.5	7.9	9.0
百万立方米	18.4	20.7	27.7	31.9	37.5	53.2
公升/每人	5.4	5.6	6.0	6.4	6.7	7.6

使高分子工业的原料来源,发生严重问题。另一是在高分子使用方面发生三个方面的社会问题。它们是:

(一) 易燃问题,美国连续发生了两次大火灾,人们对高分子材料颇有烦言;

(二) 发现聚氯乙烯中有微量氯乙烯单体,而氯乙烯被认为是致癌物质;

(三) 合成高分子不像天然材料那样能自然降解消失,被抛弃的高分子越积越多,造成环境污染。

这三方面的原因,使社会上对使用高分子材料感到不安全,不合适。

这样的双重打击,使高分子生产有停滞之势。加之以实验中合成的高分子新品种能用于生产的很少,有些人曾对高分子发展前途表示怀疑,甚至说高分子的研究在物理方面还有需要,在分子化学方面已无事可做。国内有些人也不从本质看问题,附和这种说

表 5 美国塑料生产情况与估计(甲) 单位:万吨

高 分 子 品 种	1971 年*	2000年**	每年递增(%)
聚乙烯(低密度)	203	1,600	7.4
聚氯乙烯	157.5	1,400	7.9
聚乙烯(高密度)	87	1,400	10.1
聚苯乙烯类	135	1,100	7.8
聚丙烯	58	1,400	11.6
酚醛类	54	300	6.1
聚胺酯	42	800	10.6
胺基树脂	36	200	6.1
聚烯类	36	300	7.6
ABS-SAN	34.5	500	9.7
不饱和聚酯	33	600	10.5
其它	61	700	8.8
总计	938	10,300	8.6

* SPI 与 SRI 统计。 ** SRI 预测。

法,还说国外许多从事高分子化学工作的人都改了行。

事实上并不是这样,国外的高分子不但在研究工作方面未受影响,一如以前的活跃;在生产方面,只是在 1973、1974 两年,稍有停滞,从 1975 年到现在,又以每年递增 7—8.5% 的速度向前迈进。当然,由于原料问题,某些单体的合成路线,将有所改变,不同品种的产量增加速度也将有些不同。如聚丙烯在 2000 年可能要代替高压聚乙烯,跃居首位,聚苯乙烯和聚氯乙烯将部份从煤制取等等(美国的煤液化和低温炼焦计划,从 600 万吨煤可得 32 万吨乙烯,800 万加仑苯和 10 万吨丙烯)。

表 5、表 6,表示对 2000 年美国塑料生产的两种不同估计,表 5 是在能源危机前估计的,比较太乐观^[2]。表 6 是在受到能源危机打击不久所估计的,又太悲观^[3]。二者相差几达三分之一!今后实际数字,可能处于二者之间。

表 6 美国塑料生产情况与估计(乙) 单位:万吨

高 分 子 品 种	1974 年	1980 年*	1990 年*	2000 年*
聚乙烯(低密度)	270	400	750	1,300
聚氯乙烯	220	380	740	1,100
聚苯乙烯类(包括 ABS)	220	310	590	1,100
聚乙烯(高密度)	130	210	370	650
聚丙烯	100	230	580	1,400
酚醛类	60	100	140	200
其它	310	380	780	1,410
总计	1,310	2,000	3,950	7,160

* 估计数字。

二、高分子合成的新进展

高分子合成的基本反应——加成聚合和缩合聚合——两个方面,近来都有很大的发展。

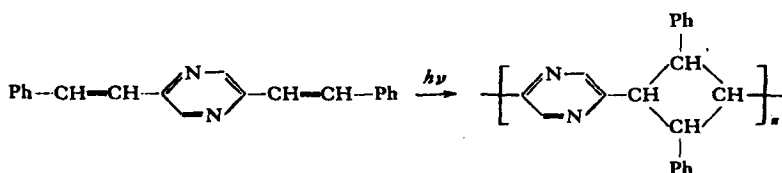
自从 1954 年 Natta 发现了定向聚合以来,经过许多人的努力,已经能够通过催化系统的更变,从 α -烯烃和共轭双烯,随心所欲地合成全同、间同、顺式、反式、交替全同、交替顺反式等各种聚合物^[4](这篇文献是 Natta 教授的 Nobel 奖金讲演稿,他和 Ziegler 在 1964 年,继 Staudinger 在 1953 年获得 Nobel 奖金之后,获得这项奖金。1974 年,Flory 教授为第四位高分子科学家获得这项奖金)。1956 年 Szwarc 发现活性高分子(Living Polymer),使聚合物的分子量控制,嵌段和接枝共聚物的段长、枝长,序列的安排,以及星型、梳型、遥爪等高分子的合成成为可能^[5]。Furukawa 发现电荷转移络合聚合,成功地合成了二元交替共聚物^[6]。这些都为合成指定结构的高分子化合物,提供了一些有效的合成方法。

1957 年 Morgan 把 Schotten-Baumann 反应用于聚酰胺的合成,创立了界面缩聚方法;以后又改异相为均相,建立了(低温)溶液缩聚法,为合成耐热聚酰胺开辟了途径^[7]。六十年代为了制备耐热高分子,开辟了制备杂环高分子的关环聚合方法。

现在把近年来发现的一些新的聚合反应,挑选一些,介绍于下。

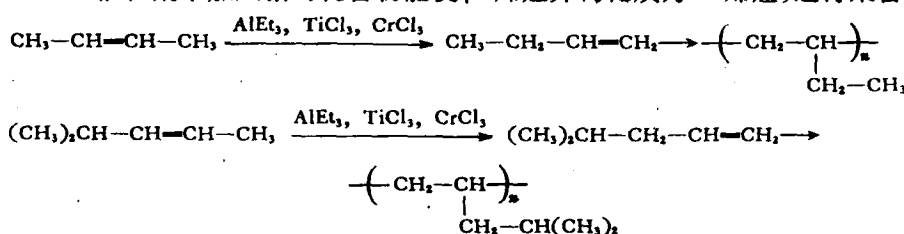
光聚合

光照可以使某些烯类进行 1, 2-环化加成, 形成环丁烷结构, 这一反应已应用于高分子的合成^[8]:



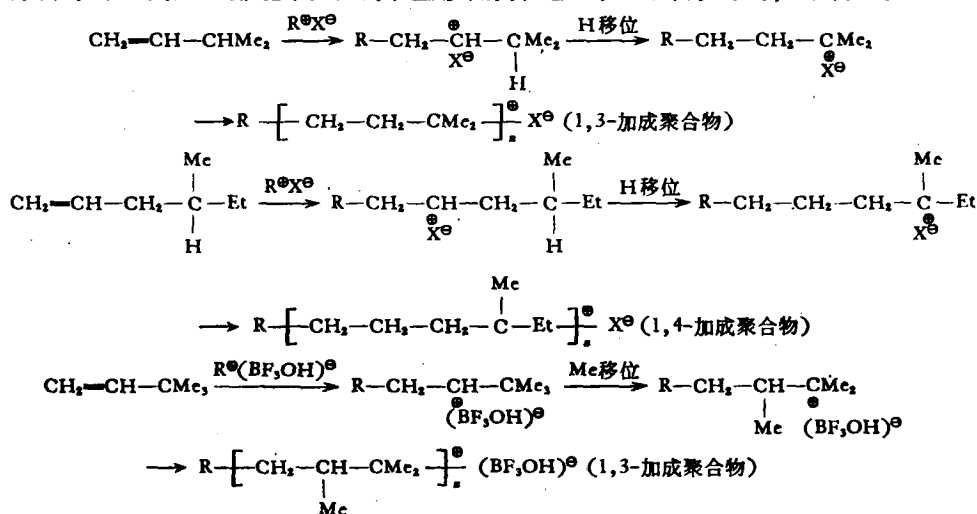
异构化聚合

在 Natta 催化剂中加入铬的化合物能使 β -烯烃异构化成为 α -烯烃, 进行聚合^[9]:



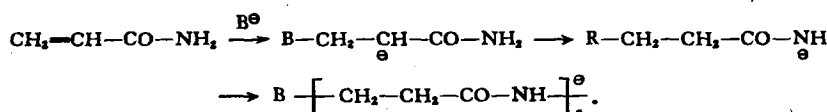
重排聚合

在正离子聚合中(也有时在自由基聚合中), 由于叔碳正离子比仲碳正离子稳定, 单体经引发后, 可以发生重排(氢原子或甲基移位), 产生 1, 3-聚合, 或 1, 4-聚合^[10]:



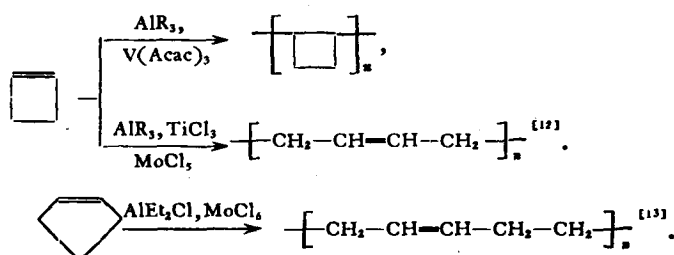
氢移位聚合

与上列反应相似, 丙烯酰胺在碱性催化剂作用下, 氢原子可移位, 聚合得 β -酰胺^[11]:

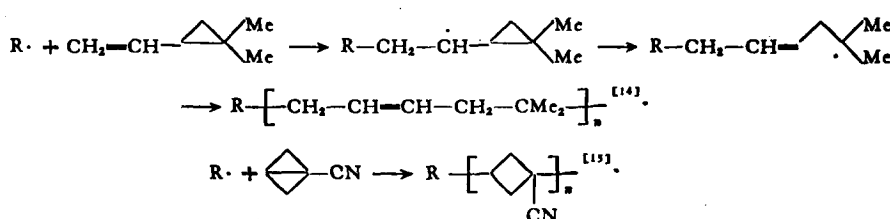


开环聚合

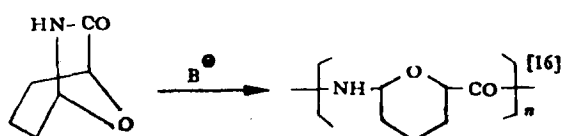
脂环烃类在不同的催化剂作用下可以开环进行聚合:



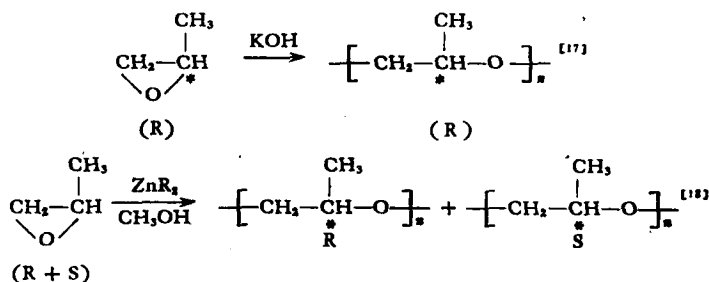
这一反应的产物,已经工业化。



双环内酰胺在碱性催化下开环聚合,下列聚合物具有类似蚕丝和羊毛的吸湿性:

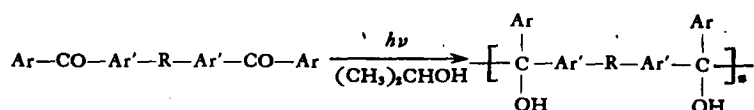


下列环氧烷的开环聚合,得到光活性聚合物。单体为光活性的,聚合物也为光活性;单体是外消旋的,聚合物亦为外消旋:

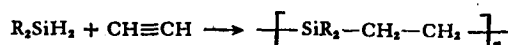


还原聚合

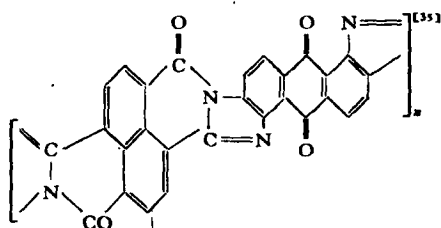
二酮在光照下可被异丙醇还原,发生聚合,异丙醇被氧化成丙酮^[19]:



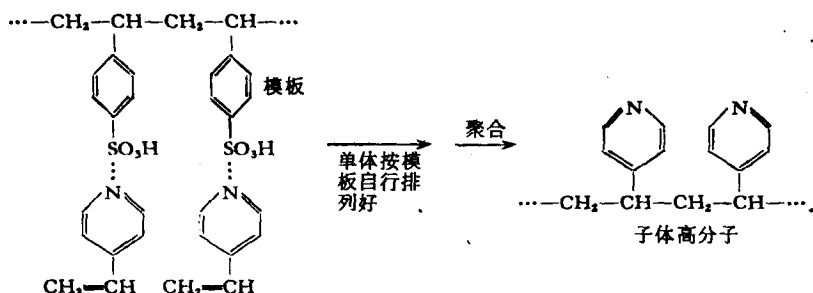
硅氢加成这类还原反应,也用于制备聚合物^[20]:



脱氢和氧化聚合

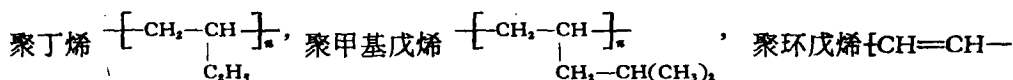


从上面这些例子来看,高分子化学家已经把几乎所有的有机合成反应,引用到高分子合成中来。还不止此,生物体内以脱氧核糖核酸为“模板”合成蛋白质的方法,也用来制备高分子,即所谓“模板聚合”。最简单的例子如:

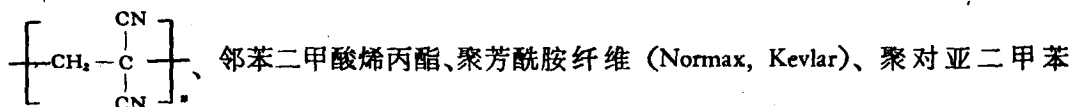


这样得到的“子体高分子”,它的链节数(分子量)、序列、构形、构象,都为“模板”所决定。这一方法,在合成具有指定结构的高分子的工作中,将有重要意义。

虽然高分子在实验室中合成的品种,能够工业化的不多,但毕竟在近年中为高分子工业中增加不少的新品种。其中可以列举一些如下:



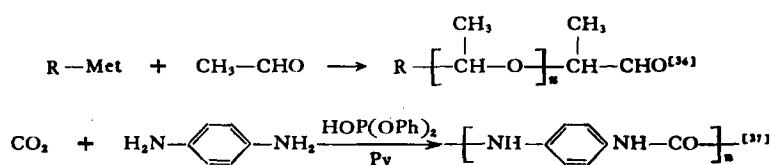
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, 乙丙橡胶、ABS、SAN (苯乙烯与丙烯腈共聚物)、SB (苯乙烯与丁二烯共聚物)、丙烯腈共聚纤维 (Arilan, Creslan, Orlon, ……), XT (丙烯酸酯共聚物)、Darvon



$\left[\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \right]_n$ 、尼龙-11、尼龙-12、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚芳砜、聚氧化亚苯、有机硅聚碳酸酯嵌段物等等。

三、高分子化学研究发展方向

如前所述,一些性能好、价钱便宜、产量大、用途广泛的高分子大品种,几乎全部在四十年代都已建立了生产。以后近三十年中,除了聚丙烯之类以外,还没有发现更多的大品种高分子。当然这并不意味着今后就永远不会再出现新的大品种了。像一些大量易得的化合物,如乙醛、丙酮、二氧化碳、二氧化硫等的聚合和共聚合工作的研究已见了初步成效,如:



继续研究下去,很可能发现具有较大意义的适于工业化的高分子品种,但可能性毕竟是不多的。今后的工作,在新品种的寻觅、新单体的合成路线、新聚合方法的研究等方面,不能再象过去那样把很大部分的力量投入到这些方面了。今后发展的趋势,大致可以归结于下列几个方面:

1. 强化生产工艺

目的在于降低成本,提高设备利用率。这类工作,实际是基础性很强的工作。把一些大品种的聚合反应进行仔细的研究,弄清它们的机理。对于催化剂、引发剂等提高它们的效能。例如过去制造高密度聚乙烯的催化剂,每1克只能转化500—700克单体成为聚合体,聚合体中的催化剂要经过后处理工段除掉。现在每1克高效催化剂,可以转化170—200公斤单体。这样不仅节省了催化剂用量,而且可以把整个后处理工序全部革除,因为催化剂在聚合体中只有5—6ppm,不影响性能,这就大大节约了厂房面积和设备。现在用这种催化剂,并结合用沸腾床工艺,一个年产2、3万吨聚乙烯的车间,只需约50平方米面积的两个反应器,四个工人操作即可。又如氯乙烯改为本体聚合,即在低温液态用高效引发剂进行聚合,既节省了溶剂、乳化剂等,又不需要后处理,还提高了产物纯度从而改善了性能。另外如高速纺丝,纺的时候就同时达到牵伸的效果,把两个工段合而为一,大大加速了生产,节约了设备与劳力。许多大品种的生产,有很大的潜力可挖。如果对合成反应和加工步骤,进行深入细致的研究,则每一点滴的收获,都将取得巨大的经济效果。

2. 老品种推陈出新

提高高分子品种性能,单体的高度纯化是一个重要方面。美国聚苯乙烯类的高分子,性能特别好,原因之一是掌握了使苯乙烯单体纯度达到99.95%的技术。

为了适应新用途的要求,现在主要的努力,不是放在合成新品种上,而是通过共聚、接枝、嵌段、共混、复合等方法,使老品种获得新性能。这里要谈一谈共混问题。高分子的混合物和低分子混合物不同。高分子链上附着了很多基团,分子和分子间这些基团的相互作用力,加合起来数值很大,远远超过一个化学键。因此共混与接枝、嵌段,差别不大。通过共混,可以大大地改变原有高分子的性能。

在高分子中加入填料,以改进性能,最明显的例子是在聚丙烯中加入碳酸钙,用量可高达75%,而形成的塑料的冲击强度反而提高了30%。不过碳酸钙首先要用一种偶联剂——钛酸酯类——处理过。石棉用偶联剂处理后,不生粉尘、合于卫生,用来做聚丙烯的填料,抗拉强度增60%,抗弯强度增100%。

用大豆制成的填料“Poly-Soy”,以及用花生壳粉,淀粉等做填料,不但能提高塑料的机械性能,还由于它们能为微生物所破坏,使塑料成为粉状容易除去,解决环境污染问题。

因此填料和偶联剂的研究,及其对高分子性能的影响,在基础方面研究它们之间的表面化学表面物理等,成为一个方面的重要课题。

美国的填料用量,估计到 2000 年,将为目前的十五倍,达到 1500 万吨。

表 7 美国用于塑料的填料统计和估计 单位: 万吨

填 料 品 种	1975年	1980年	1990年	2000年
碳酸盐(CaCO_3 , 石灰石等)	70	150	350	900
石棉	18	35	80	170
氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	5	20	80	160
滑石粉	4	20	90	180
纤维素类(木屑, 花生壳粉, 淀粉)	4	9	30	50
二氧化硅类	3	9.5	35	60
玻璃(珠, 空心小球, 片等, 不包括玻璃纤维)	0.5	1.5	5	20
其它(塑料小球, 羊毛, 金属球等)	1.5	5	20	60
总计	100	250	690	1,500

3. 推广新用途

在建筑^[38]和包装两方面,现在广泛地应用高分子材料,为高分子材料开辟了很大的市场。由于燃料紧张,交通工具要尽量减轻重量,其中大部份的金属,将用塑料代替。估计到 2000 年每一辆汽车将用 500 公斤塑料。下一世纪将实现全塑料汽车(发动机除外)。家具,家用器具(包括卫生设备——用不饱和聚酯增强塑料加釉)也大量使用塑料。美国的需要量估计如表 8、9 所表示(这里也有乐观、悲观两种估计,今后实际情况,大约介于二者之间)。全世界需要量大约为美国的 3 倍。

表 8 美国塑料需要情况与估计(甲)* 单位: 万吨

用 途	1970 年	2000 年	占总数的%
建筑与结构	180	2,550	24.8
包装	204	2,150	20.9
运输工具	98	1,550	15.0
电器—电子工业	68	950	9.2
家俱	32	750	7.3
家用器具	40	500	4.8
工业用器具	26	200	1.9
其它	132	1,650	16.1
总计	780	10,300	100.0

* 根据 SRI 1972 年统计和预测。

另外有一项估计不足的是用高分子来造纸,这是近年来突然兴起的一项高分子新用途。可能将消耗巨大数量的高分子材料。

为了这种用途,必需解决抗燃问题、抗老化问题和防环境污染问题。

关于抗燃问题。一般高分子都容易燃烧,燃烧时放出浓厚黑烟,还会放出毒气(如聚胺酯泡沫塑料燃烧时放出氢氰酸,聚氯乙烯放出氯化氢,含氟塑料放出氟化氢等等)。美国几次火灾,给人们一个夸大了的印象,认为用高分子材料不安全,甚至危险。抗燃问题是必须解决的。

有些高分子本身抗燃。如含氯、含氟、含硫的高分子像聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚芳砜

表 9 美国塑料需要情况与估计(乙)* 单位: 万吨

用 途	1974 年	1980 年	1990 年	2000 年
包装	270	400	700	1,300
建筑	240	370	700	1,300
电器	75	120	220	310
运输工具	65	125	310	600
家用器具	60	75	100	140
家具	50	80	150	260
工业用器具	40	60	150	230
玩具	40	55	90	130
文娱体育用具	35	70	180	270
农业用品	15	25	55	130
医药用品	5	6	12.5	225
其它	350	650	1,350	2,250
总计	1,245	2,030	4,017.5	6,932.5

* 见 Mod. Plast., 52, 39 (1975, Oct.).

等都不着火或不传火(离火自熄),但不多。常用的聚乙烯,聚丙烯都极易燃烧。

抗燃不能靠合成一些不易燃烧的高分子来解决。虽然现在我们知道把磷原子或溴原子引入高分子,可以抗燃,但制得的材料价钱太贵,不可能大量应用。目前是用下列办法解决这个问题:(1)抗燃涂层(如 FP-100), (2)抗燃添加剂, (3)抗燃无机填料, (4)发烟抑制剂。这些都是重要的研究课题。

关于抗老化问题,也是用添加剂来解决,过去和现在的一些防老剂都是自由基吸收剂。新的进展,是用高分子稳定自由基为添加剂。

至于解决高分子材料污染环境的问题,一般高分子,不易为微生物、光照等所分解。抛弃后,在环境中越集越多,使人不快。当然最好是合成能水溶、光解、微生物腐蚀的高分子。比如用乳酸或麸氨酸聚合纺成的纤维,己内酯聚合制得的塑料(这个塑料的性能介于高密度和低密度聚乙烯之间,埋在土中一年后分解95%)。一些可以被微生物分解的高分子,正在研究之中^[39]。但问题还是价钱昂贵,不能大量应用。现在最好的办法,就是上面说的用淀粉、花生壳粉、羊毛等为填料。当填料为微生物分解后,塑料也被粉碎容易除去了。最终办法可能是要训练各种不同细菌以不同的高分子为营养料。这将需要大量的、长期的、慎重的的工作。

高分子(磨成细粉)与人长期接触有无毒性,单体与添加剂有无毒性(聚氯乙烯中含微量单体,用它吹塑的瓶子装酒,酒中能含达 20ppm 的氯乙烯,而氯乙烯据说是致癌的),它们在制备过程中会不会影响工人健康,引起职业病,这些都是需要进行仔细研究的问题。

表 10 美国垃圾中高分子的估计

	1975年	1980年	1990年	2000年
总垃圾(百万吨)	140	160	200	240
塑料垃圾(百万吨)	5.7	8.4	13.2	16.6
塑料垃圾占%(百万吨)	4.1	5.3	6.6	7.0
从塑料垃圾可得能量($\times 10^6$ Btu.)	2,550	10,500	96,300	321,000

如果答复是肯定的,就还要研究防护的方法。

国外解决聚合物垃圾有三种办法:(一)是分种类检出再加工成形复用(这在我国是很自然的),(二)是作为燃料,解决“能源危机”。一吨塑料可发热 30×10^6 Btu.,(三)是热裂解回收单体和其它有用化合物。

4. 高强耐热高分子的探索

航天、深潜等技术的发展,迫切需要高强度高模量的材料。目前对材料比强度的要求达 10^7 吋,比模量达 10^9 吋。现在最强的钢,这两个数值都差一个数量级以上,铝、钛和它们的合金,相差更远。铍虽然比钢好些,仍不能满足要求,而且资源少、冶炼时毒性大。现在把希望寄托在高分子复合材料上。目前用碳纤维增强环氧树脂,比强度与比模量都已超过钢。

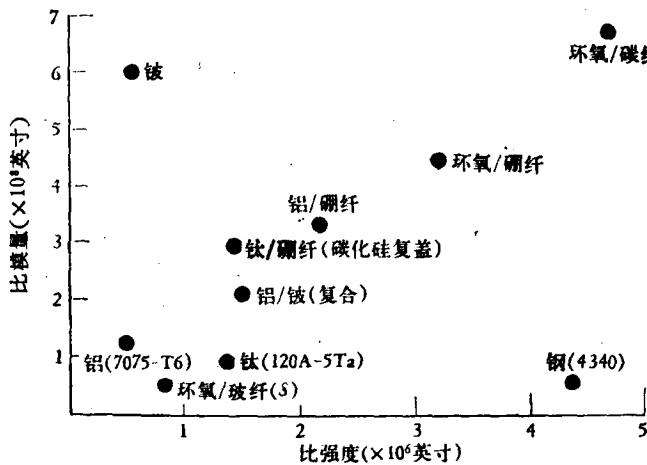


图 2 各种材料的比强度与比模量

表 11 增强材料的机械性能*

增 强 材 料	纤维含量(%)	比重(克/厘米³)	抗拉强度 (公斤/毫米²)	弹性模量 (公斤/毫米²)
环氧/碳纤	59	1.5	140	14,000
环氧/硼纤	55	2.1	145	21,000
聚酰亚胺/硼纤	69	2.1	200	24,000
铝/硼纤	50	2.7	125	24,000
环氧		1.2	10	300
铝		2.7	10	7,000
钢		7.8	50	21,000

* 见 Winter, G.; Angew. Chem. Intern. Ed. 11(9), 75 (1972).

碳纤维是以合成纤维,如聚丙烯腈,加热裂解制成的,估计改变烧制过程,它的强度还可增加,从它制造的增强塑料,力学性能还可以不断改进。

须晶的生长技术现在大有进步,生长速度已超过 8 毫米/分,它们的强度,远超过前述的要求。如果能掌握用须晶制造增强塑料的技术,我们将会有合于要求的高强轻质材料供航天、深潜等新技术的采用。

表 12 各种纤维的力学性能*

纤 维	熔点(°C)	密度(g/cm ³)	抗拉强度 σ (Kp/mm ²)	弹性模量 E (Kp/mm ²)	比强度** (Km)	比模量** (Km)
E-玻纤	700	2.55	200	7300	80	2850
石英纤维	1660	2.19	150	7300	70	3350
碳纤(高强)	3650	1.76	280	26500	160	15000
碳纤(高模)	3650	1.95	200	38000	105	19500
氧化铝纤维	2040	3.15	200	17500	65	5550
氧化锆纤维	2715	4.84	200	35000	40	7200
氮化硼纤维	2980	1.90	140	9000	75	4750
硅酸铝纤维	1920	2.90	245	17000	75	6050
钨纤	3400	19.4	400	41000	20	2100
钢丝	1400	7.74	400	20000	50	2650
铍丝	1280	1.83	130	24500	70	13400
钨心硼纤	2300	2.70	350	40000	130	14800
石英心硼纤	2300	2.36	230	37000	95	15700
钨心碳化硅纤维	2690	3.50	320	45000	90	12800

* 见 Winter, G., Angew. Chem., Intern. Ed., 11(9), 751 (1972).

** 比强度和比模量从 km 单位改为 in. 单位,可乘以 $4 \cdot 10^4$.

表 13 须晶的力学性能

须 晶	密 度		抗拉强度 $lb/in^2 \cdot 10^3$	模 量 $lb/in^2 \cdot 10^6$	比强度 $in \cdot 10^6$	比模量 $in \cdot 10^8$
	g/cm^3	lb/in^3				
氮化硅	3.18	0.115	2000	55	17.4	4.78
氧化铍	2.85	0.103	1900	50	18.4	4.85
氧化铝(甲)	3.60	0.130	500—2000	50	3.85—15.4	3.85
氧化铝(乙)	3.96	0.143	3000	62	21.2	4.33
碳化硼	2.52	0.091	2000	70	21.9	7.69
碳化硅	3.20	0.115	3000	70	26.1	6.08
碳	1.66	0.060	2845	102	47.4	17.0

关于耐热性的问题,目前高分子材料的最高水平是 330°(长期使用),而奋斗目标是超过铝,达 1000°F,或 550°C。这是很艰巨的任务。过去在杂环高分子和梯形高分子上做了很多工作,可惜的是它们都还不能满足人们对它们的企望^[40]。特别是梯形高分子,按理论推测应能很耐高温,可是现在的所谓“梯形”高分子,甚至还不如非梯形高分子。估计是关环不好,反而留下容易热氧分解的缺陷。如能在关环反应上多下功夫,使真正能获得梯形结构的高分子和杂环高分子,这个耐 1000°F 的目标,也不是不能达到的。

5. 向功能高分子发展

过去高分子作为功能材料,主要是在两个方面,一是电绝缘材料,另一是离子交换树脂。现在的功能范围是大大地扩展了。在电学性能方面,从绝缘材料的相反方向发展,即从半导体到导体甚至到超导体。离子交换树脂扩展到氧化还原树脂(即所谓电子交换树脂),再扩展到渗透膜,再扩展到高分子催化剂。还在模拟生物膜进行光合作用等生物功能的试探。

近来高分子在光学性能方面的研究,特别引人注目。目前已见于实际应用的如光导、光录像、光复印等,其中光导将有很大前途。新兴的光电子学技术(Optoelectronics)即用光学纤维来传导光信息,对于丙烯酸类将有很大的需求。目前已知一根丙烯酸单丝,可以代替像手臂一样粗的铜丝束来传导电讯!高分子纤维的纯度和加工,比无机玻璃更易控制。美国杜邦公司已有 PFX 光电纤维上市。

一些均相催化剂,吸附在高分子上,往往可以提高催化效能,延长活性寿命,产物又易于纯化。这方面的研究正与日俱增。

高分子磁学性能、声学性能,研究也有开始。

6. 向生化高分子学发展

现在出现了一门新兴学科,称为生物高分子学。它分两个方面:一是学习和利用生物学的知识和生命现象于高分子的研究;另一是用高分子的知识、方法和材料来解决生命现象中的构件与功能问题。前者也称高分子仿生学,后者也称医用高分子学^[41]。

关于构件方面,如假牙、血管、食道、骨骼、心瓣、人造肾等,已经卓有成效地利用高分子来试制代用。人造心、肺、子宫等也在研究试制之中。这里重要的课题,是解决:抗体液腐蚀性、抗排它性、抗凝血性、抗溶血性、抗致癌性等等。

模拟酶的结构,合成高效高分子催化剂^[42];把酶通过物理吸附或包容,或是用化学键接合,形成固定酶,都是很活跃的研究领域。前者着眼于活性基团与辅助基团相互位置的影响,如模拟胰凝乳蛋白酶中羧基与咪唑基的相互位置,合成水解酯类的高效催化剂。后者把酶固定起来,不再溶于水但保持酶的活性,增加了稳定性,可以反复使用,又不沾污产物。如淀粉水解得葡萄糖,已经有工业化连续生产。

在生命现象中,膜(包括细胞膜、组织膜、器官膜等)在选择渗透、分离、富集、纯化、催化等各个方面,都有它极其重要的作用。研究生物膜的结构与性能,并进行利用、仿制,不但在认识自然,也将在利用和改造自然方面,发挥重要作用。

有高分子学者的参加,在对生命现象的研究中,将增加一个方面军。

7. 向高分子材料设计合成前进

多年来高分子学的工作者所面临的一个课题,就是如何能合成具有指定性能的高分子材料。这是脚踏实地、一步一步进行的实验工作,不是什么单凭计算就可以解决的事。高分子设计合成是如此,其它如有机化合物、无机化合物等的设计合成,也是如此。高分子材料的设计合成包括两个方面的问题:一是如何合成具有指定结构的高分子化合物。所谓指定结构,应包括定聚合度(分子量)和分布、定枝化度和枝长、定嵌段的序列和段长、定立体构形构象、定交联点等等。这些在过去的合成方法上有了一些苗头。但距离随心所欲地合成一个具有指定结构的高分子化合物,还相差很远很远。现在要把过去各种高分子合成方法,特别是大品种的合成方法,重行进行仔细深入的研究,找出影响产物各种结构因素的各种条件,和控制结构的方法。还需要寻找一些新的“指向合成”的方法。

另一方面的工作是详细研究高分子结构与各种性能的关系,回答什么样的性能须要具有什么样的结构。这里所谓结构,不仅是分子结构,还包括通过加工成型所形成的聚集态结构,还包括通过加填料、加添加剂、共混、复合等手续所形成的复杂结构。

如果这两个方面的问题都研究得比较清楚了,找到控制分子结构的各项合成方法和

条件, 找到影响性能的各种结构及其形成的方法和过程。我们就可以把这些合成方法和条件, 结构形成的方法和过程, 储入电子计算机。在需要某种性能的高分子材料时, 计算机就可以回答我们, 用什么方法和条件合成什么样的分子结构的高分子, 并用什么配方和加工成型的方法和过程, 制得具有这种性能的高分子材料。到了那个时候, 我们就真正进入高分子时代的自由王国了!

* * * * *

这样, 高分子虽然经历了各种冲击, 但是现在它仍然在充满活力地向前迈进。高分子的生产不是停滞了、后退了, 而是又以高速度向上增涨。高分子的研究不是减少了、衰落了, 而是以更大的规模、更深入的程度不断加强。

我们国家现在正在加速进行四个现代化的新的长征, 预计高分子材料将有非常巨大的需要。1974 年国外高分子消耗量可供我们参考。

表 14 各国每人年消耗高分子量 单位: 公斤 (1974 年)

瑞典	西德	日本	美国	法国	比利时	意大利	荷兰	英国	西班牙
86.3	76.6	53.6	52.9	46.2	41.6	40.8	39.7	36.4	29.7

如果我们到 2000 年, 在工、农业、国防新技术以及日常生活方面所消耗高分子以每人 50 公斤计的话, 当不算估计过高, 总量就将达 5000 万吨。比现在的生产将有成百倍的增长。这中间将有大量的课题需要高分子学工作者来研究解决。让我们满怀革命豪情, 信心百倍地迎接这些光荣任务, 努力工作, 奋勇前进吧!

参 考 文 献

- [1] Houwinck, R.; *Mod. Plast.*, **43**(12), 98(1966, Aug.).
- [2] *Mod. Plast.* **50**, 73(1973, Oct.).
- [3] *Mod. Plast.* **52**, 39(1975, Oct.).
- [4] Natta, G.; *Science*, **147**, 261 (1965, Jan. 15).
- [5] Szwarc, M.; "Carbanion Living Polymers and Electron Transfer Processes", Interscience, New York, 1968.
- [6] Furukawa, J.; *J. Polymer Sci.*, **C51**, 105 (1975).
- [7] Morgan, P. W.; "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1965.
- [8] Hasegawa, M.; et al.; *J. Polym. Sci.*, **B5**(9), 813 (1967); **A1** 6, 1055 (1968).
- [9] Kennedy, J. P.; Otsu, T.; *Advan. Polym. Sci.*, **7**, 369 (1970); Otsu, T.; et al.; *J. Polym. Sci.*, **A1** 4, 1579 (1969); Thang, N. H.; et al.; *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 3618.
- [10] Kennedy, J. P.; et al.; *J. Polym. Sci.*, **B3**, 729 (1965); *Makromol. chem.*, **79**, 109 (1964); *Polym. Preprints*, **6**, 260, (1965).
- [11] Breslow, D. S.; et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3760 (1957); Yokota, K.; et al.; *Makromol. Chem.*, **77**, 1, (1964).
- [12] Natta, G.; et al.; *J. Polym. Sci.*, **B1**, 313 (1963).
- [13] Chalderon, N.; Hinrich, R. L.; *Chemtech.*, **4**, 627 (1974).
- [14] Takahashi, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 131 (1969).
- [15] Hall, H. K., Jr.; *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 110, 121, 137 (1971).
- [16] Sumitomo, H.; et al.; *J. Polym. Sci.*, **B10**, 871 (1972); **11**, 635 (1973).
- [17] Price, C. C.; et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4787 (1956).
- [18] Tsuruta, T.; et al.; *J. Polym. Sci., C*, **1966**, 267; *Makromol. Chem.*, **90**, 131 (1966); **134**, 253 (1970); *J. Polym. Sci., D. Macromol. Rev.*, **6**, 179 (1972).
- [19] Higgins, J.; et al.; *J. Polym. Sci.*, **A1** 8, 1987 (1970); Filipesen, N.; Minn, F. L.; *J. Am.*

- Chem. Soc., **90**, 1544 (1968). J. Chem. Soc., B, **1969**, 84.
- [20] Полякова, А. М., и др., Высокомогл. Соед., **2**, 1360 (1960).
- [21] Szwarc, M.; J. Polym. Sci., **6**, 319 (1951).
- [22] Корцак, В. В., и др.; Высокомогл. Соед., **1** 937 (1959); J. Polym. Sci., **42**, 281(1960).
- [23] Hay, A. S.; J. Org. Chem., **27**, 3320 (1962).
- [24] Marvel, C. S.; et al.; J. Am. Chem. Soc., **79**, 3089 (1957); J. Org. Chem., **25**, 237 (1960).
- [25] Hay, A. S., et al.; J. Am. Chem. Soc., **81**, 6335 (1959); Polymer Preprints, **2**, 319 (1961); Advan. Polym. Sci., **4**, 496 (1967).
- [26] Kovacic, D.; et al.; Tetrahedron Lett., **1962**, 467; J. Am. Chem. Soc., **85**, 454 (1963); J. Org. Chem., **28**, 968, 1864 (1963); **29**, 419 (1964); J. Polym. Sci., A **3**, 4297 (1965); J. Appl. Polym. Sci., **12**, 1734 (1968).
- [27] Harris, F. W.; Stille, J. K.; Macromolecules, **1**, 436 (1968).
- [28] Stille, J. K.; et al.; Makromol. Chem., **154**, 49 (1972).
- [29] Bailey, W. J.; et al.; J. Org. Chem., **27**, 3295 (1962).
- [30] Stille, J. K.; Harris, F. W.; J. Polym. Sci., **B4**, 333 (1966).
- [31] Iwakura, Y.; et al.; Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 335 (1965).
- [32] Stille, J. K.; Bedford, M. A.; J. Polym. Sci., **A1**, **6**, 233 (1968).
- [33] Sroog, C. F.; et al.; J. Polym. Sci., **A3**, 1373—90, (1965).
- [34] Stille, J. K.; J. Polym. Sci., **A**, **13**, 2233 (1975).
- [35] Marvel, C. S.; et al.; J. Polym. Sci., **A1**, **8**, 3177, 3189, 3225 (1970); **9**, 691 (1971).
- [36] Furukawa, J.; et al.; Makromol. Chem., **44-46**, 398 (1961).
- [37] Yamazaki, N.; et al.; J. Polym. Sci., **A** **13**, 785 (1975).
- [38] Mark, H. F.; Atlas, S. M.; Rev. Materi. Sci., **6**, 1 (1976).
- [39] Scott, G.; Pure Appl. Chem. **30**, 267 (1972).
- [40] De Winter, W.; Rev. Macromol. Chem., **1**, 355 (1966).
- [41] Hastings, G. H.; Angew. Chem., Intern. Ed., **9**(5), 332 (1970); Lyman, D. J.; Rev Macromol. Chem., **1**, 355 (1966).
- [42] Overberger, C. G.; et al.; J. Am. Chem. Soc., **88**, 1184 (1966).