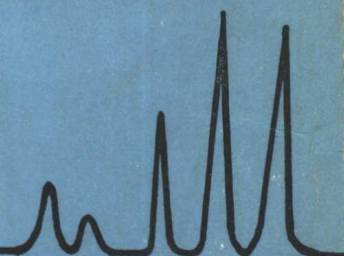
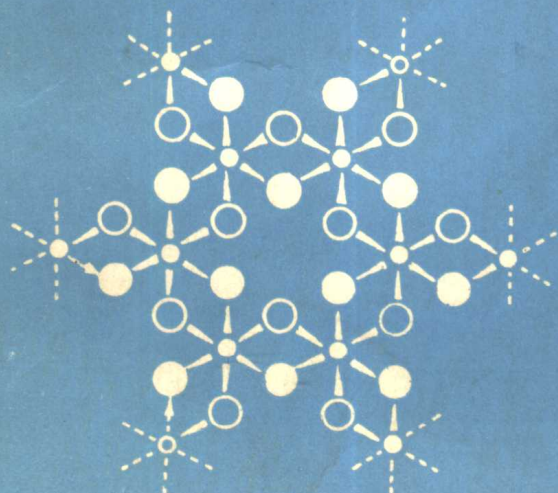


高分子化学与物理专论

冯新德 唐敖庆 钱人元 等著
何炳林 于同隐 林尚安



中山大学出版社

高分子化学与物理专论

冯新德 唐敖庆 钱人元 等著
何炳林 于同隐 林尚安

中山大学出版社

高分子化学与物理专论

林尚安 等著

*

中山大学出版社出版

广东省新华书店发行

韶关新华印刷厂印刷

*

开本: 787 × 1092 毫米(1/16) 印张: $17\frac{1}{8}$ 字数: 408,000

1984年2月第一版 1984年7月第一次印刷

印数 1—3,600

书号: 13339·1 定价: 3.05元

前 言

一九八二年十二月教育部委托中山大学在广州举办了全国高等学校高分子化学与物理教学讨论会，并由本人受命主持各项学术工作。会议的目的在于交流高分子化学与物理课程的教学经验，讨论教学中存在的问题，举行专题讲演以提高教师水平及教学质量。这是高分子学科三十多年来第一次举行这样的教学学术会议。共有七十所高等院校的代表一百八十余人参加。会议内容有三个方面：

1. 专题讲演；
2. 交流教学经验；
3. 教材与实验仪器、设备的展出。

在专题讲演方面，由教育部特聘冯新德(北京大学)、唐敖庆(吉林大学)、钱人元(中国科学技术大学、科学院化学所)、何炳林(南开大学)、于同隐(复旦大学)和林尚安(中山大学)等六位教授以及有关学校推荐的沈家骢(吉林大学)，丘坤元(北京大学)，陈伟朱(南开大学)，马德柱(中国科学技术大学)和李卓美、曾汉民(中山大学)等正、副教授分别讲授十二个专题。这些专题概括了高分子学科的主要领域，既有学科的发展又有基本理论与应用。受到与会者的热烈欢迎。

根据教育部的建议及各方面的要求，由本人负责主编并经各专题撰写人的同意和修订，特将这些专题编为文集出版。在此我们特向各专题撰写人表示敬意，并对在文稿的编、校和插图的清绘等方面作了大量工作的陈曼华、张维邦、黄少慧和陆萍丽等同志表示感谢。

林尚安

1983年9月于广州

目 录

前言	
高分子化学的进展——八十年代的特征	冯新德(1)
高分子化学反应统计理论	唐敖庆(14)
自由基聚合反应	丘坤元(31)
离子聚合反应	沈家骢(61)
配位聚合反应	林尚安(86)
共聚反应进展	陈伟朱(109)
高分子化学反应	何炳林(122)
高分子聚集态的几个基本问题	钱人元(139)
高聚物晶体结构研究方法	马德柱(153)
玻璃化转变	于同隐(180)
高分子溶液	李卓美(209)
高聚物多相复合体系	曾汉民(245)

高分子化学的进展——八十年代的特征

冯新德

(北京大学)

(一)

回顾高分子化学发展的历史可以看到，高分子化学作为一门新型化学，自从三十年代兴起以来，到了五十年代仅仅经过二十多年已经促使高分子工业蓬勃发展，从而对于整个化学工业也作出重要贡献。它对于社会主义建设与人民生活关系极大。是一门迅速发展的现代科学，既是一门应用科学，又是一门基础科学。

聚酰胺-66的合成、试制与工业化(1938)是高分子化学的一个重要进展，也是高分子工业中合成纤维的重要开端。不只是它的强度超过一般棉纤维，同样重要的是开拓了缩聚反应这个新领域。虽然方法是出自有机化学的缩合反应，但与之又很不相同。要得到高聚物，在一般有机缩合反应里往往用一类反应物的过量来改变平衡以增加产率，但是在缩聚反应中反应物配比相差不得超过1%。另外，在一般有机反应里，反应程度有80~90%就已经算是很好的了，但是缩合反应要求反应程度必须超过99.5%。可见要求的精确程度，也包括反应物的纯度，都远远在一般有机反应之上。可以用涤纶(PET)为例，要求得到的分子量为二万左右，原料比相差必须 $<0.01\%$ ，而反应程度又必须 $>99.5\%$ 。

自由基加成反应也是有机化学中的一类反应，但是能在工业上广泛应用，还是从四十年代用双烯聚合合成合成橡胶和用极性烯类反应单体聚合成塑料开始的。由此开拓了乳液聚合与自由基引发体系。关键是需要高纯度的单体与应用微量的自由基引发剂，才能做到平均分子量高达 $10^5\sim 10^7$ ，相应的平均聚合度达 $10^3\sim 10^6$ 。并且发现每一个高分子链的形成是大约能在一秒钟内完成的这样一个高速度反应，所以说自由基加成聚合反应虽然出自有机化学的自由基反应，却大大开拓了原有的范畴。

我们还需要看到合成橡胶与塑料的兴起对当时的化学工业的发展影响很大。关于合成橡胶，首先是美国氯丁橡胶(1931—1932)的工业化，随后德国采用乳液共聚合生产了丁苯橡胶即Buna-S。第二次大战期间美国生产了叫GRS的丁苯橡胶，达到年产一百万吨。后来1948—1950年又发展成为SBR丁苯橡胶，性能超过天然橡胶，成为世界上最重要的通用合成橡胶品种。从高分子化学角度来说，这个时期的重要发展包括：乳液聚合，共聚合，以及氧化还原引发体系这三个方面在工业上的应用。

热塑性乙烯类塑料工业的全面发展也是这个时期的重要内容。虽然氯乙烯的聚合早已有所报导(1912),但聚合物却无法加工应用。直到氯乙烯与醋酸乙烯共聚合成功(1928),由于具有内增塑作用而能够加工,才开始工业化(1935)。至于应用增塑剂则等到1937年(英国ICI公司)才开始。生产硬质聚氯乙烯代替金属材料制造化工设备,于是聚氯乙烯成为产量最大的塑料品种。其它塑料如聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯以及聚四氟乙烯等相继而起。从高分子化学的角度来看,当时开展了自由基聚合反应的基本理论的研究包括链引发、链生长、链转移及链终止等在内的链式反应,从而对聚合反应机理得到比较深入的了解,这也是促进自由基化学的发展的一个极为重要的方面。

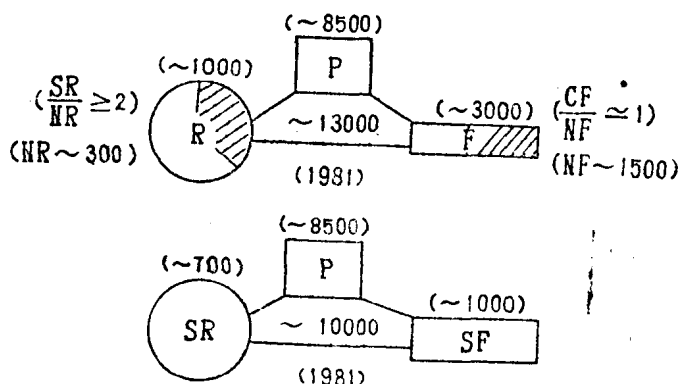
五十年代的高分子化学与工业又发展到一个新的阶段,1955年西德(Hoechst公司)首先建立用Ziegler方法的低压聚乙烯工厂,1957年意大利(Montecatini公司)首先建立用Natta方法的聚丙烯工厂。从原料来说,从以往的煤焦油改为采用来自石油的丰富而当时也便宜的 α -烯烃。从所得高分子材料来说,它们具有耐热能超过 100°C ,耐化学腐蚀而又容易加工的良好性能,这都为后来能向大型工业化发展提供了一定的条件。从聚合反应来说,出现了既能控制链节构型又能控制构象的定向聚合反应。从所用催化剂来说,都含有例如Ti、V、Al等金属元素的金属有机化合物。将这些极活泼的金属有机化合物用于大规模工业生产还是整个化学工业的首次,从而对有机金属化合物化学的发展也起到了不容忽视的重要作用。

在分子工业发展史上,如果说四十年代的人造纤维产量超过了当时羊毛产量作为一个特征的话,那么五十年代的特征就是塑料的产量先超过了铝随后又超过了铜和锌,并且它以二倍于钢铁生产的速度(每年增加 $12\sim 15\%$)逐步代替金属、木材与水泥等结构材料。从石油化学工业可提供的原料来说,其中高达 80% 左右被用于合成高分子材料,由此可见它在整个化学工业中的比重了。

高分子化学在不到半个世纪能如此迅速发展的重要原因,就是高分子的合成,高分子的结构与性能的研究以及高分子材料的应用,这三个方面始终是相辅相成,互相配合和互相促进。而今高分子化学已经成为与化学这个领域一样广泛(包括合成,分析与物化等)的一门科学。由于它紧密联系着高分子物理,因而二者一起统称之谓高分子科学。

(二)

高分子工业为现代工业、农业、交通、运输、医疗卫生与国防部门以及人们衣、食、住、行等各方面提供了新型的高分子材料。它与金属及陶瓷并列为三类最重要的材料,因此也就是现代材料科学的主要内容。而今不少高分子材料已经不仅仅是替代某些金属或天然与无机材料而是具有独特优越性能的材料,已经是不仅与人民生活密切相关而且与人类生存息息相关的材料,因此决不是可有可无而是必不可少的材料。理由是它与八十年代的时代特征相适应,能够参与解决八十年代的时代特征问题。下面将分别从这个角度来叙述八十年代高分子材料的特征。先介绍目前通用高分子材料的全世界产量与主要用途如下:



(P = 塑料; R = 橡胶, NR = 天然橡胶, SR = 合成橡胶; F = 纤维, CF = 化学纤维, NF = 天然纤维; SF = 合成纤维。)

可见塑料, 橡胶与纤维总年产量约为一亿三千万吨。合成橡胶已经二倍于天然橡胶。合成纤维二倍于人造纤维, 前者为一千万吨, 后者为五百万吨, 二者之和为化学纤维一千五百万吨, 与天然纤维相等。再者1981年的合成高分子总产量为一亿吨, 其中塑料为8500万吨, 以体积计, 相应于六亿吨钢。与目前全世界钢产量相当。需要注意的是塑料的增长速度大致是钢的二倍或以上, 可见八十年代的塑料与钢材作为二类重要材料, 这一点已经比较具体, 可以不容怀疑。再看一下它们的主要用途与主要品种, 分别叙述如下:

塑料的主要用途: 包装材料~30%, 结构材料~30%, 其它~40%(建筑、运输)。

塑料的主要品种:

LDPE		PS		(80%)	PF		PU		(20%)
PP	HDPE	PVC			UF	PES			

在年产量8500万吨的塑料中, 包括五个主要品种的烯类塑料占80%, 非烯类(缩聚型)塑料占20%。这个4:1的比例说明烯类塑料具有量大、通用的重要意义, 而含有二个碳的低密度聚乙烯(LDPE)与高密度聚乙烯(HDPE)和三个碳的聚丙烯(PP), 又占塑料总产量的40%, 占烯类塑料的~50%。从缩聚型塑料中可以看到最古老的酚醛树脂(PF)与脲醛树脂(UF)仍然是两个主要的品种, 两者各占塑料总产量的5%, 共占10%。目前的聚酯(PES)主要还是不饱和聚酯, 今后可能逐渐为饱和聚酯所替代。

合成橡胶的主要用途: 轮胎~60%, 机械零件~20%, 雨具~10%。其它10%(运输、交通)。

合成橡胶的主要品种:

SBR: 丁苯胶橡≥50%, IIR: 丁基橡胶~5%, PBD: 顺丁橡胶~15%, EPM(EPDM)

乙丙橡胶~5%。

NBR: 丁腈橡胶~5%, PIP: 异戊橡胶~5%。

CR: 氯丁橡胶~5%。

合成橡胶的产量在六十年代开始超过天然橡胶。目前已经达到二倍。不过C₄仍然是合成橡胶的原料, 双烯仍然是主要单体。丁苯橡胶仍然是最大的品种, 占≥50%, 其次是顺丁橡胶占~15%。但是只要从C₅作原料的异戊二烯单体的合成方法能够改进而降低成本, 则所谓合成天然橡胶的异戊橡胶的比例将会显著上升, 此外乙丙橡胶也是一个潜在的重要品种。

合成纤维的主要用途: 衣着~40%, 民用~30%, 工业用~20%, 其它~10%。

合成纤维的主要品种:

PET	N-6.6	PAN	
	N-6		PP
~40%	~40%	~20%	

PET 涤纶; N-6, 6 尼龙-6, 6; N-6 尼龙-6; PAN 聚丙烯腈; PP 聚丙烯。

合成纤维的产量在七十年代开始超过人造纤维, 目前已经为二倍。涤纶(PET)近来已上升为最大品种~400万吨, 耐纶-6, 6及耐纶-6各为200万吨, 聚丙烯腈(所谓人造羊毛)也为200万吨, 它们的比例为2:2:1, 可见缩聚型高分子占有合成纤维的主要地位, 但聚丙烯将是一个潜在的重要品种。首先为工业用纤维, 它的若干基本问题例如纺丝、染色与耐老化等都在解决中。

以上的十来个品种是目前合成高分子材料及其工业的主要内容, 离开了这些品种的进一步扩大生产、开发与改性, 将谈不上高分子工业的正常发展, 因此这些通用大品种今后如何发展也是八十年代高分子化学与工业的重要问题。

(三)

要高分子化学与工业很好发展还必需符合八十年代的时代特征。无论从世界范围或者从我国国情来看八十年代的时代特征: 一是能源, 要节约与开发旧能源, 开辟新能源, 石油与煤属于前者, 太阳能与原子能等属于后者。二是材料, 要改进旧材料, 创造新材料; 金属、陶瓷与高分子材料为三类主要材料。三是社会与环境, 包括人民健康, 安全与人口问题。从高分子材料角度来看主要有环境污染, 医用材料与特效药物等方面。我们可以从这些角度来观察一下目前高分子化学与材料的实际内容与发展动向。

高分子材料同能源有什么关系? 一是从五十年代以来高分子材料的主要原料来自石油, 今后的动向如何? 二是采用高分子材料替代金属及其它无机材料能否节约能源? 三是开发新旧能源中高分子材料能作出什么贡献?

七十年代中叶(1973—1975)由于石油危机与环境污染两大问题的出现, 导致化学工业生产的低潮, 也成为合成高分子材料生产的低潮。但是从1975年以后, 低潮已经过去, 平均说来产量在1976年已经回升至1974年的水平, 而今依然逐步上升。尽管如此, 已经引起人们注意, 从而提出今后合成高分子材料的原料路线问题。从历史发展来看, 十九世纪中叶主要是天然高分子的利用与改性。二十世纪初期, 主要是利用煤焦油为原料合成酚醛塑料以及乙炔为原料合成烯类塑料例如聚氯乙烯、聚醋酸乙烯、聚丙烯腈等, 五十年代采用了石油路线, 除聚乙烯及聚丙烯以外, 原来由乙炔合成的单体也都改成以石油为原料。石油危机出现后, 开始提出今后从天然高分子与煤二方面作为合成高分子主要原料的可能性。现在看来, 这方面的改变并不显著, 并且认为在一定时期内石油仍将是合成高分子材料的主要原料。当然同时会出现从煤与木材或其它天然高分子为原料的开发, 这方面的理由是现在采用石油为原料的合成高分子工业生产规模, 投资与技术方面的问题都很大, 而且涉及人员也很多, 估计有1/3乃至1/2的化学化工技术人员实际从事与合成高分子有关的工业生产, 因此在非不得已的情况下, 不容易改变更不致于取消这条原料路线。即使石油一旦不能作为一般交通运输燃料之用, 也不一定不能作为化工原料和高分子材料的原料, 因为化工原料所用的石油只有石油总耗量的7%, 高分子工业所用的仅占5.5%左右。而且估计至2000年煤的全世界产量仅为当时石油的1/3, 而木材则更少(1/7), 即使石油总产量有所减少而煤与木材总产量有所增加, 也不会发生大的变动。

采用质轻的高分子材料代替质重的金属与无机材料能明显加快交通运输的速度从而有效地节省燃料汽油这个石油能源。特别是目前一般小汽车的耗油量都有规定, 大致每加仑要行驶45公里以上, 所以降低车身重量是十分重要的, 因为每减少100公斤, 每加仑油可多行驶一公里。根据美国方面的估计, 由此美国每天可以节省汽油五万桶, 这是可观的数字。目前的措施是小轿车尽量改用聚丙烯, 聚氯乙烯或ABS树脂, 聚氨酯及聚酯(不饱和与饱和)这四、五类塑料作为本身部件。用量从以往的75公斤增至150公斤乃至200公斤。同时将原来的钢铁用量下降300公斤左右。至1990年要求车重从1800公斤下降至 ≤ 1200 公斤。采用高分子材料能节省能源的另一方面是生产同样重量的高分子材料耗油量往往只有纸张、玻璃或钢铁的1/2甚至1/4。例如用包装材料来比, 聚乙烯或聚丙烯的耗油量只有纸张的50%, 用管道材料来比, 聚氯乙烯的耗油量只有钢铁管道的25%。

至于开发新旧能源中高分子材料能作出什么贡献? 首先应该指出有一类可以叫做油田高分子, 例如某些水溶性高分子, 用量 < 100 ppm, 可以作为油田中的有效出油剂, 某些油溶性高分子, 用量 < 100 ppm, 可以作为油管运油中的有效减阻剂, 这些将在精细高分子中再作介绍。目前太阳能包括风能的利用已经提到实际应用的阶段, 但是如何有效地利用这些新能源, 材料是关键问题之一, 而高分子材料在这方面应该可以作出贡献。例如太阳反射镜金属的高分子材料镀层, 太阳反射光接受器的耐高温, 耐高湿性的气密性材料与绝热材料, 光电转换器的密封材料, 或者太阳光集中池所用的高分子凝胶材料等等。这些材料都有一共同的要求就是较高的透光度和较好的耐老化性, 这方面要求寿命是二、三十年。此外也包括若干结构材料、粘合剂或防潮薄膜等。如何将这价格较廉的高分子材料能用做为太阳能(或风能)高分子材料是一个十分重要而又需要细致研究的问题。以上可见高分子材料对于新能源的开发也是能够而且必须做出贡献。

(四)

再从整个材料来看，八十年代的高分子材料还有什么特征？这里也包括如何改进旧材料、如何创造新材料。七十年代以来高分子材料的一个重要发展便是工程塑料与复合材料，也就是作为轻质结构材料的主要材料。

所谓工程塑料，按目前世界范围来说，主要有尼龙(聚酰胺)、聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)、聚甲醛及饱和聚酯这五、六类高分子材料，它们的性能特征是坚硬、韧性、耐磨、高温强度大、尺寸稳定性好与化学稳定性好，所以也叫做优质材料(High Performance Plastics)，它们的主要用途是车辆、飞机、船只、电学和电子设备与机器仪器部件，所以它们都是替代原有金属与陶瓷等的结构材料。从实际应用角度来看它们的价格不能太高，大致为通用高分子材料的1—4倍。例如：聚苯硫醚(PPS)性能很好，但目前价格太高，还不能在工程塑料中占重要地位，虽然它的确是个潜在的品种，今后有可能代替聚碳酸酯的某些用途，而后者就是因为近来价格下降已经在不少地方替代了ABS树脂。同样，ABS树脂又必须降低价格来代替PVC的若干用途，因此对PVC来说必须提高它的性能来维持它原有一部分重要用途，例如汽车部件。

复合材料是属于工程塑料的范畴，它除了基本高分子材料可以是共聚物或共混物外，还可能有增强剂、增韧剂、填料以及其它添加剂等。五十年代的尼龙塑料(聚酰胺 6,6)至七十年代发现可用33%玻璃纤维增强提高它的刚性至四倍，而今八十年代又可以用45%玻璃纤维来增强PET(涤纶)树脂，达到聚酰胺-6,6塑料刚性的十倍。从耐热性而言，用33%玻璃纤维增强聚酰胺可以从原来的220°F(HDT)提高一倍，为~500°F。

高聚物之间的混合物往往叫共混物(Polyblend)，有时也叫高分子合金，混合得好可以起到彼此改性的作用。例如聚苯乙烯或HIPS的加工性能好但耐热性差，而聚苯醚PPO的耐热性好但加工性能差。二者都属于无定型高聚物而且可以互溶，以1:1混合得到所谓Noryl树脂，具有二者之长，而且抗张强度增大。再例如聚氯乙烯用的一般增塑剂容易逐渐逸出，造成劣化而且污染环境，目前已经在应用高分子增塑剂，例如EVA树脂、丁腈橡胶或聚己内酯等可以避免上列缺点，同时不致于使PVC的 T_g 下降。再例如塑料的增韧可用少量橡胶做为分散相分布或接枝在作为连续相的聚苯乙烯中得到HIPS树脂，或分散在SAN共聚物中则得到ABS树脂，这都是互不相溶的二相结构，橡胶起到增韧的作用。此外目前已有用乙丙橡胶来增韧聚丙烯的。属于共混改性的还有混纺棉涤纶，这是用吸水性较好的棉纤维来改性PET。再例如用少量乙丙橡胶加入顺丁橡胶以提高它的耐老化性，用少量PVC加入ABS或PMMA以提高它的耐燃性都是更普遍的例子。需要指出的是，不少品种已经工业生产，但还有基本问题尚有待于深入研究。事实总是这样，品种与理论往往交替发展，互相促进。此外，SBS热塑性橡胶与PEPU热塑性橡胶也都具有二相结构，它们的基本结构属于嵌段共聚物，这将在以后部分再作介绍。

要求高分子材料具有耐燃性也是八十年代的一个特征，特别是合成纤维以及用做机器仪器部件的工程塑料。高分子的燃烧性往往与它的含H%有关，H%越低越不易燃烧。它

们的耐燃性往往用氧指数%表示,它表示在一定条件下空气中要多少%的 O_2 才能燃烧,因此,氧指数%越高越不易燃烧,其中碳纤维与聚四氟乙烯便是突出的例子。此外也发现高分子中含有P、N、及Br、Cl的具有较好耐燃性,所以PVC是属于耐燃性塑料,含有75% PVC的共混高分子基本上不燃烧。因此目前一般采用含有P、N或Br、Cl的化合物做耐燃剂混入塑料或对织物表面处理。例如耐纶纤维如果含有硫脲3%即具有耐燃性,或者用硫脲甲醛树脂、甚至脲醛树脂也有成效。再例如聚芳酰胺 Nomex, 它的氧指数为28.2%, 比较能耐燃,可以自熄,如果将之进行氯化,用 Cl_2 在 $300^\circ C$ 处理15分钟,氧指数可增至35—38%,成品叫 Durette-400,可见耐燃性进一步提高。又例如棉涤纶(1:1)氧指数为16.2%,可以加入~1.5%(RO) $_3$ P则提高至28.8%。聚 α -烯烃是最容易燃烧的,必须加入较多的耐燃剂,例如聚乙烯或聚丙烯可以用3—5% 己二酸双五溴代苯基酯及3—5% Sb_2O_3 能达到耐燃而自熄。人们发现,如果用5%含P化合物,往往可以等于用~25%含Br化合物,但如二者合用,即可以起协同效应,此时只要用0.5%含磷化合物及7%含Br化合物。此外还可以用含P或Cl的单体来共聚合以增加它的耐燃性,它们是氯乙烯、偏氯乙烯、乙烯磷酸酯及乙烯偏磷酸酯等。还应该指出,高分子耐燃剂已经出现并开始试用。

(五)

近些年来特种高分子的兴起,也是一个重要的特征。所谓“特种”指的是有特定性能,例如耐高温,高强度或特优电绝缘性或兼而有之。有时也叫精细高分子,所谓“精细”指的是产量小,价格较高。大致产量为通用高分子的千分之一或以下,而价格往往为一百倍以上,其中功能高分子是这个范畴中的一个重要部分。所谓“功能”指的是这类高分子除了机械特征以外,另有其它的功能性,例如化学性,催化性,光敏性,导电性以及生物活性等,当然这些都与它们具有特殊的组成(功能基团)与它们的结构有关。

六十年代为了宇宙飞行,合成了一系列的耐高温高分子即所谓空间高分子,指标是在 N_2 中于 $500^\circ C$ 能应用一个月(或在 O_2 中 $300^\circ C$ 能应用一个月),它们的典型结构与典型品种如下:

(2—2)线型结构: Nomex(m, m⁻), Kevlar 49(P, P⁻), Kevlar 29。

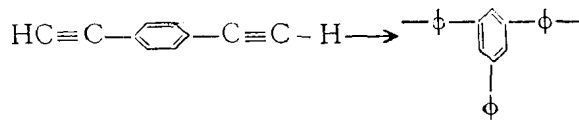
(4—2)半梯型结构: PI, H-薄膜(Kaptan), PBI。

(4—4)梯型(Ladder)结构: BBB纤维(~ $600^\circ C$), 碳纤维(PAN $\xrightarrow[\sim 4000^\circ C]{1500^\circ C}$ 烧蚀材料)。

半梯型与梯型结构高分子都含有杂环,所以也叫杂环高分子,而且大都是采用二步法通过环化缩聚反应而成。最近全塑料飞机已经实现。例如在欧洲飞行的 Winderker Eagle I 型四座塑料飞机及两翼共长30米的特轻人力飞机,机身就是采用 Kevlar 49及碳纤维制成的复合材料。这些都属于高强度又耐高温度的结构材料。已经只用3小时横渡了50公里的英吉利海峡,从法国飞到了英国。此外大型建筑包括桥梁所用的高级结构材料或粘合材料也都在试制之中。

此外,双炔类化合物能进行逐步聚合反应从而交联固化为耐高温高分子是目前引人注

意的一个进展。例如H—树脂(Hercules)



这也就开拓了一类新的固化方法。

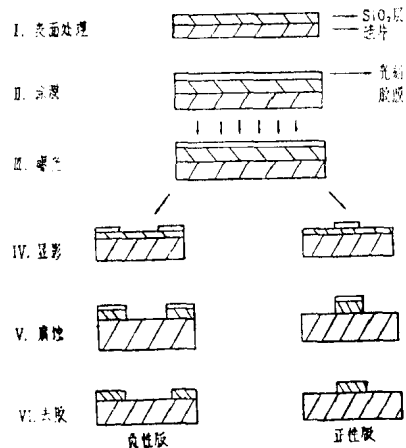
功能高分子的兴起使得高分子材料打开了新的局面。不只是材料的应用有新的发展而且材料的合成出现了新的要求。目前主要包括离子交换树脂与高分子吸附剂，减阻高分子，高分子催化剂，光敏高分子，导电高分子，生物医学高分子等。

七十年代的环境污染促使高分子交换树脂迅速发展。能够更有效地进行快速分析和分离的过程，从而解决诸如废水净化，海水淡化，溶液浓缩，海水提铀及其它水相冶炼等。近年来大孔径离子交换树脂又发展为高分子吸附剂可以从极性或非极性溶液中吸附非极性或非极性溶质，它们从水中吸附微量杂质的本领很大，可以少至以ppb(十亿分之一)计。

减阻高分子的应用逐渐受到人们注意。水溶性聚环氧乙烷，只用25ppm就能使水在管中阻力下降75%，出水率增加好几倍，用于灭火和其它急用水管及潜艇的减阻航行。高分子电解质聚丙烯酰胺既能作为废水絮凝剂又能作为钻探泥浆减阻剂。最近知道超分子量的聚丙烯酰胺类高分子可以作为油田中的出油剂，应用0.05%的水溶液能渗透油层岩隙而多出油达20—50%，大致每用一公斤出油剂可以多出十大桶原油。油溶性的聚异丁烯用量为60ppm左右能使原油输送大大加速，而今又扩充至其它聚烯烃及烯类聚合物。把新出现高分子泡沫小球可以抛出海面作为海上吸油剂，能吸附自身十倍或以上的石油，然后可以收回，这一类也都属于油田高分子。

光敏高分子是七十年代发展起来的。由于需要减少环境污染，在印刷工业出现了无溶剂涂料和快干油墨，又由于电子工业的迅速发展光抗蚀体光敏印刷版，集成电路以及电子束抗蚀体和远紫外抗蚀体等都在积极研究并多方应用。还有聚乙烯吡唑的光敏成象材料及变色光敏高分子，后者能用于自动调节光线明暗的目镜，太阳镜及窗玻璃等。用作光抗蚀体的光敏树脂，在短时间的光照下即发生交联或分解等光化学反应从而引起物理与化学性质的变化。以半导体器件的光刻为例：(见右图)从高分子化学的角度来看，作为抗蚀体将碰到四个方面的效率，一是吸收光的效率包括引发剂、光敏剂与高分子本身，二是能量转移效率，主要是光敏剂的ISC与ET过程，三是化学交联的效率(负性)或化学裂解的效率(正性)，四是显影的效率，实际就是溶解的效率。

导电高分子又是一类新的高分子材料。一般高分子都是电绝缘的。而聚乙烯吡唑，聚酰胺-6,6以及具有较长共轭双键体系的高分子则具有半导体性质。这些高分子可以通过形成电荷转移络合物而提高至导电程度(导电率为 >



$10\sim 10^2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), 其中目前最受人注意的是聚乙炔(PA), 通过用溴碘或 $R_4N^+X^-$ (X^- 为 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 等)处理可以得到具有电率为 $100\sim 300$ 甚至 2000 的导电高分子。这种材料可用于电池, 静电集尘网, 墙及地板等电热元件或飞机用的轻质电线以及电子设备等。最近又制成全塑料电池, 以一片浸泡高氯酸锂有机溶液的绝缘膜或纸为电解质, 夹在两片已经处理过的聚乙炔薄膜中即成为薄膜电池。每平方厘米可供 3.7 伏和 5 毫安电流。此外, 聚苯硫醚用 AsF_5 处理也能成为导电高分子。

聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物是目前压电与热电高分子中最受人注意的材料叫驻电体。这种材料在加热与加压情况下都能产生电场, 已用于扩音器, 耳机与报警器, 侦察器等。最近又在研究聚酰胺-11, 聚酰胺3, 5, 7等希望能得到用于高温设备中振动传感器和红外电视摄像中较好的电压和热电材料。光导高分子的研究是多方面的, 聚乙烯咪唑(PVK)与三硝基芴(TNF)的电荷转移络合物(CTC)经光照后产生光伏效应, 已用于静电复印技术。此外聚乙炔与聚双炔也都有光导性能, 后者具有较高的光导率, 都在积极研究中。

自从六十年代Merrifield首先采用载体合成多肽以来, 逐渐发展成为高分子载体金属络合物。作为高分子催化剂进行各种有机反应, 例如高分子配位体的钯络合物可以在温和条件下进行各种化合物包括烯烃、炔、醇、醛、酮与硝基化合物的加氢, 收率可高达 100% , 而且催化剂可多次循环使用, 此外还有可用于烯类和双烯类聚合的高分子催化剂。

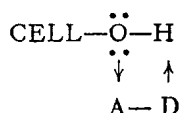
生物医学高分子或简称医用高分子, 也是一类令人瞩目的功能高分子。合成高分子应用于生物医学领域最早是在四十年代。用有机玻璃作为齿科材料, 包括牙托, 假牙和补牙等。目前全世界每年生产的医用高分子材料包括医疗用器在内多达八百万吨, 价值三十亿美元。例如人造皮肤, 人工骨, 软骨, 肌肉, 腱、角膜, 以及人工喉, 食道, 胆道与尿道等, 此外还有用于体外的人工肺肾, 肝以及心脏起搏器与人工心脏等。并且向内植人工脏器的方向发展。与此同时, 高分子药物以及固定化酶以及人工细胞, 标记细胞、免疫吸附剂等, 也都属于新的发展。从生物工程的角度看, 目前已经合成了约一二百种固定化酶应用于工业发酵酿造、制糖、乳品以及抗菌素制造等方面。高分子药物的特点既是长效, 能够控制释放, 又有特效, 能够在特定地点生效, 在需要的人体部分起药物作用。生物降解高分子除用作手术缝线外, 也应用于控制释放药物的载体, 受到重视。从医用高分子的性能要求来说, 除了它的化学, 物理与机械性能外, 还要求它的生物相容性。就是它们与体液或血液接触后, 不导致材料本身的劣化和其它不良变化, 例如人体中毒、致癌、凝血等疾病。因此这类高分子材料还必须具有两个重要的条件: 一是材料本身的纯度, 不含有催化剂, 添加剂, 助剂以及单体等; 二是材料能经受消毒处理。再需要指出的是人体内植材料的永久性(五年以上)及耐久性, 特别是具有抗凝血性是一个非常复杂而涉及许多基础研究的课题。不少国家都在努力研究并都作为一、二十年的长期目标来考虑。

(六)

从八十年代及今后的展望来看, 既要有合乎二十一世纪要求的高质量新材料, 还要对

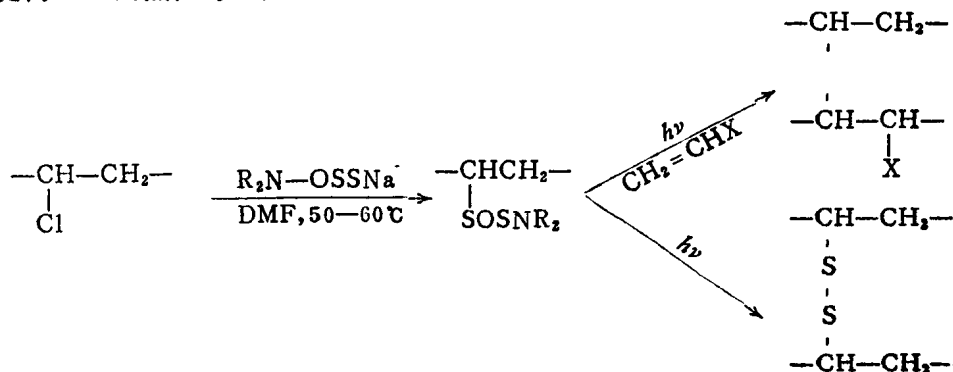
通用高分子材料和工程塑料进行基础研究包括重新研究。例如近年来，一方面由于污染问题粘胶纤维工业一蹶不振，另一方面，真正合乎内衣穿用的合成纤维至今还没有。再例如，前些时候由于氯乙烯能致癌，导致聚氯乙烯工业受到威胁，同时，聚氯乙烯的耐热性差，若干用途上受到限制。总起来说，前面所述的三大类通用高分子材料也都存在着若干进一步发展问题。下面从高分子化学的角度来观察和探讨若干基本化学问题。举例如下：

粘胶纤维是1900年已经工业化的古老品种，将棉纤维或木浆纤维先用NaOH处理，再用CS₂溶解，然后纺丝、再脱硫而成。用途广泛，从人造棉、玻璃纸直至轮胎帘子线都是。由于污染问题造成工业困难，这些年来，工厂停闭，因此重新开始纤维素的溶解研究。研究打开纤维素之间的H键的基本问题：



溶剂必须具备两个部分，A是吸电子部分，D是给电子部分。已经发现可用SO₂，NH₃与DMF的混合溶剂，这里，SO₂是A，NH₃是D。DMF是真正溶剂。再例如DMSO与CH₃NH₂混合溶剂，这里DMSO是A又是溶剂，CH₃NH₂是D。上述两者目前已在应用。此外尚有N₂O₄-DMF与CH₂O-(CH₃)₂SO₄及聚甲醛-DMSO等，其它混合溶剂将不断出现。另外，从前的人造纤维与粘胶纤维还不具有棉纤维的中空、不透明及高湿强度等优点，但最近三年来，已经出现同耐纶与涤纶一样的溶剂挤出过程而得到具有上列棉纤维特点的新粘胶纤维品种、有叫Viloff(英国Courtaulds)和叫Prima(意大利ITT Rayonier)与Avril(美国Avfex)各具特色的所谓真正的棉纤维代用品，并且说还可以形成真丝感纤维与羊毛感纤维，而原料只是用木材。这是值得注意的问题，因为不用石油而用天然高分子，与能源很有关系。

聚氯乙烯是个极其重要的大品种，但是在七十年代发现氯乙烯单体有致癌性，曾一度导致国外若干工厂停工。解决的办法是首先要使车间内可能达≥1000ppm的VC降低至<10ppm。经过几年的研究已经基本解决。因而PVC工厂可以照常生产并继续发展。方法是聚合后不开釜，于85℃/25mmHg下抽空10分钟，再用135℃蒸汽冲洗，然后放出产物，能控制所得的PVC的VC含量≤3—5ppm(如果用作包装食物，则VC含量要达≤1ppm)。另外由于PVC的耐热性太差，因此不少用途将为PE，PP或ABS树脂所代替。但如何引入交联提高PVC耐热性与韧性也正在研究中，这不是不可能解决的。例如：



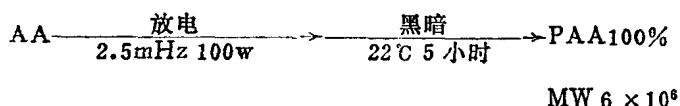
也在研究应用相转移剂的PVC亲核取代反应以及其它PVC的改性。

五十年代的Ziegler—Natta 法生产聚 α -烯烃,曾经成为高分子化学与工业发展的一个里程碑,到了七十年代由于将原来催化剂效率又提高上百倍,成为高效催化剂,一方面可以降低成本20—30%。另一方面有利于建立年产5~10万吨的大厂。Solvay催化剂大致为Natta催化剂的五倍。而所谓高效(第二代)催化剂主要是以TiCl₄处理的MgCl₂为载体,所得定向聚丙烯定向程度90—96%, Ti含量只有4ppm左右。因此可以不用后处理,但这是要用少量添加剂如C₆H₅COOR, MMA及TMED等。关于MgCl₂,看来并不仅仅是物理作用,也可能有化学作用,如形成—Mg—O—TiCl₃键。除了MgCl₂以外,最近还报道了其它载体。关于定向聚合的反应机构,单体的定向吸附和一级插入已有所证明,但进一步如何定向生长尚无定见。主要的问题是活性中心的具体内容尚不确切。除此以外这方面有新的进展,例如,最近出现了低压低密度聚乙烯(LLDPE),实际是应用乙烯与丁烯—1或己烯—1共聚合而得。可以代替高压聚乙烯从而大大节省能源消耗与投资费用。再例如采用可溶性催化剂如V(acac)₃—Al(i—Bu)₂Cl—Al(C₂H₅)₂Cl低温聚合可以得到单分散的PP高聚物。表现为‘活’的配位负离子聚合。

极性烯类单体的自由基聚合是烯类塑料的中心内容,对它们的聚合反应研究得比较深入而全面。但是这些年来,它们的引发体系又有所发展,例如BPO—DMT与ROOH—DMT,同属于Redox,但前者给电子的N原子先作用于BPO的O原子,而后者则作用于ROOH的H原子先形成氢键。再例如,单用DMT也能引发,对MMA具有 α -CH₃的单体,需要微量氧即成,对于AN没有 α -CH₃的单体,则需要光(日光或UV)照。其它给电子体例如苯胍、硫醚与芳香醚都有类似作用可作为光敏剂。又发现苯胍在无光情况下不引发AN聚合,但如有少量苯胍存在,则又容易聚合。认为这是由于苯胍与苯醌形成了活泼的CTC,所以叫做CTC引发体系。

MMA的“无催化聚合”: MMA在三倍的水中,加入少量淀粉或PHHMA,在静止状态,水相中能出现聚合物。如果放入磁场,则转化率可进一步提高,认为属于自由基聚合。

等离子(诱导)聚合:典型的例子是:



其它MMA, St, MA, AM等也都可以。这方法的特点是分子量大,还认为是形成“活”的高分子,由此可以形成嵌段高分子,例如PAA—b—PS。反应本身认为属于自由基型。另外,通过自由基聚合形成嵌段高分子的方法也有所报道。如下:

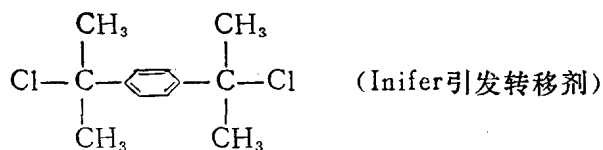
根据不良溶剂能埋藏长链自由基,可以将苯乙烯在正丁醇中或者MMA在正己烷中用AIBN引发聚合,之后再加入丙烯腈,能分别得到PS—b—PAN及PMMA—b—PAN嵌段共聚物。又可以用R—S—S—R型引发剂使烯类单体(M₁)聚合得到两端基都是RS的聚合物,然后在另一单体(M₂)存在下进行UV光照可得到嵌段共聚物-(PM₁-b-PM₂)_n。还有报道过氧化物在Cr²⁺存在下的自由基引发聚合,可以得到‘活’性高分子,从而能进行嵌段共聚合。此外共聚合组分的单一性是关系到精细高分子应用的重要问题,除交替共聚

合是已知道的并已应用外。有报道采取等温共聚合方法，由温度来控制单体的加入量，可以得到单一组分的SAN共聚物而不留剩单体的100%聚合又是一个开始注意的问题。有报道采用电子束处理聚合物，可以将单体减少至小于或等于1ppm，不引起交联也不引起降解。

负离子聚合是目前得到嵌段共聚物的最广泛应用的方法。从聚合反应来说，它的特征有三：一是得到‘活’的高分子，二是单分散性，三是反应速度亟大，有自由基聚合的两千倍左右。一个重要的实际例子是合成SBS热塑性橡胶，可以写作PS—b—PBD—b—PS，PS是硬段，分子量大致1~1.5万，PBD为软段，分子量大致5~10万，前者为分散相，后者为连续相。SBS可以注射成型，弹性，硬度和耐磨性都很好。为了进一步提高抗氧化性能，将SBS氢化得到所谓CEBS嵌段共聚物(Kraton—G)，看起来软段好象是乙烯与丁烯-1的共聚物，其实不是。

正离子聚合是聚异丁烯与丁基橡胶所用的重要聚合方法，目前有新的进展。一是新的引发体系，二是嵌段共聚物的合成。例如发现异丁烯可用TiCl₄/BuLi或VCl₄/100W光照-40℃时聚合得到的PIB分子量可高达80—100万。再例如用Ar₂I⁺X⁻(X=BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻)经UV照射可以通过正离子自由基使得乙烯醚单体进行正离子聚合，即所谓光引发正离子聚合。也可以使环氧型单体进行开环聚合。关于正离子嵌段聚合以聚异丁烯为软段举例如下：

将PS⁻Li⁺与



按1:1作用使得得到端基具有一Cl，然后与BCl₃及IB进行嵌段共聚合又得到具有一Cl端基，再与PS⁻Li⁺作用成为PS—PIB—PS嵌段共聚物。

近年来开环聚合有不少新的进展，首先是配位(络合)开环聚合。环戊烯通过ZN型催化剂可以得到含有不饱和双键的线型聚合物。用Mo—A1体系得顺式，用W—A1体系得反式，后者具有通用橡胶的性能，结晶性象天然胶，耐老化性象SBR，耐磨性又象顺丁橡胶，T_m+13℃，象天然橡胶，T_g-87℃象顺丁橡胶，认为这是一个潜在的新品种。它的聚合反应有独特性，认为是通过Carbene Complex。再例如膨胀开环聚合，绝大多数的聚合是体积收缩。收缩率15—40%不等，但是下列螺环型单体用BF₃开环得线型高分子时，体积可增加2%，这对于精确浇铸是很有意义的。

