

高分子科学技术发展简史

科学出版社

1994

高分子科学技术发展简史

钱保功 王洛礼 王霞瑜 编著

科 学 出 版 社

1 9 9 4

(京)新登字092号

内 容 简 介

高分子科学技术的发展,按照“点~链~片~体”这一历史模式,从线链型学说的创立进展到今天的“高分子时代”,仅仅经历了半个多世纪,这在化学史与材料史上都是空前的。本书比较系统全面地介绍了国内外高分子科技发展的历史,是我国目前第一本这方面的自然科学史专著。

全书分上、中、下三篇。上篇系根据 Morawetz 原著《高分子:一门科学的渊源与成长》经选译编著而成,并增补了部分最新资料;分三章。中篇着重介绍各种合成高分子材料的发展概况;分二章。下篇则为中国古今高分子科技成就;分二章。

本书可供高等院校师生、科研和工程技术人员、自然科学史研究人员以及科技工作领导决策人员阅读。

高分子科学技术发展简史

钱保功 王洛礼 王霞瑜 编著

责任编辑 郑飞勇 董 明

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街18号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

*

1994年4月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1994年4月第一次印刷 印张:27 3/4 插页:2

印数:0001-1 500 字数:638 000

ISBN 7-03-001025-6/O·246

定价:39.00 元

对高分子科学有杰出贡献的部分科学家



M. Berthelot



A. Kekule



E. Fischer



H. Staudinger



K. H. Meyer



H. Mark



W. H. Carothers



W. Kuhn



G. V. Schulz



P. J. Flory



H. W. Melville



K. Ziegler



G. Natta



钱保功先生是我国著名的高分子科学家。他的高分子研究生涯早在1947年赴美国布鲁克林多科工学院高分子研究院攻读硕士学位时即已开始。归国后参加丁苯橡胶研制工作,在国内率先以酒精制备丁二烯和乙苯脱氢制苯乙烯,同时完成了低温丁苯聚合中间试验,为(原)兰州化工总厂橡胶厂的扩大生产提供了必要的实验准备。

60年代,先生组织并参加了“顺丁会战”。优选出镍催化体系,协同有关单位解决了中试挂胶问题,成功地建立了万吨级顺丁橡胶工业生产装置,使顺丁橡胶成为我国主要的合成橡胶新品种。通过对顺丁橡胶结构表征的研究,先生确定了有关结构参数对橡胶性能和加工行为的影响以及控制这些参数的方法。这些研究成果对顺丁橡胶的稳定生产起了很大作用。

70年代,他与中国科学院应用化学研究所有关人员一起,独创研究开发了稀土络合催化体系,得到了高分子量、高顺式含量的顺丁橡胶,可做为充油顺丁。这一进展引起国际高分子界的注意,1985年美国化学学会“高分子科学十年展望”国际学术会议上,先生作为特邀代表作了题为“稀土络合催聚体系的最近成就与展望”的报告,为我国高分子科技工作者争得了荣誉。

先生在我国开创了辐射化学的研究,建立了辐射交联聚乙烯溶胶分数与剂量之间关系的理论通式,为研制开发辐射交联聚乙烯的系列产品打下了基础。另外在聚合物结晶动力学、固态反应动力学、高分子粘弹性等高分子基础研究领域进行了许多开创性的研究工作,先后发表了论文、评述60余篇,译著6部。其中《天然橡胶的结晶过程》、《聚乙烯的紫外光敏交联》、《聚丙烯腈的改性处理》等论文和专著《高聚物的转变与松弛》受到了国内外好评。先生所取得的“稀土催聚的顺丁橡胶的表征”这一科研成果获1982年国家自然科学奖。

先生在担任我所所长、名誉所长期间,大力提倡扎实严谨的科研作风,指导我所学科建设,注重培养新生力量,为我所的建立并顺利走上健康发展的道路作出了不可磨灭的贡献。

80年代以来,国际高分子学术界掀起了对高分子科学技术发展历史的研究热潮。这一动向引起了先生的充分注意。为了大力推进我国高分子历史的研究,1987年先生发表了“高分子材料发展史概况”一文,呼吁有关方面重视,同时着手组织撰写这本介绍高分子科技发展史的专著。为完成这项工作,先生花费了退休后的大部分时间和精力。尤其是在最后与病魔搏斗的日日夜夜里,先生以最大的毅力坚持工作,完成了本书的编撰,为我国高分子事业做出了最后的贡献。

我们谨以本书的出版纪念敬爱的钱保功先生。

湖北省化学研究所

1993. 12. 30

序 言

高分子科学技术的发展,按照“点~链~片~体”这一历史模式,从线链型学说进展到“高分子时代”,仅经历了半个世纪。这在化学史与材料史上都是空前的。为了探究其发展规律,1980年美国高分子学者举行了“高分子科学与技术发展史”专题研讨会^[1]。而后 H. Morawetz^[2]的严谨的专著在 1985 年问世。到 1986 年 R. B. Seymour^[3] 又对“聚烯烃”和“高性能高分子”的发展历史分别进行了总结。这一系列学术活动引起了本书编者的注意。1987 年本书编者在国内提出了“高分子材料发展史概况”的报告^[4],并着手编著这本《高分子科学技术发展简史》,以期引起高分子界同仁们的重视。

本书分上、中、下三篇。

上篇系根据 H. Morawetz 的原著《高分子:一门科学的渊源与成长》(1985) 编译而成。编者认为此书在分子科学史方面是一部极好的著作。但因受选材年代的限制未能反映高分子科学技术发展的全貌,为此在编译时对原书有关内容作了如下的变动和增补:首先,原书对高分子年代的划分是以两次大战(1914 年及 1939 年)为界。编者认为科学史的发展阶段应以重大科学事件为界。故参照高分子科学技术发展的“点~链~片~体”模式(见附录)将章节的划分和标题做了某些变动。我们将 H. Staudinger 的“线链型学说”在法拉第学会上得到公认作为高分子化学兴起的标志,而把在此之前的进展看作是这一新兴学科产生的准备,故将第一章的标题定为“高分子科学的渊源”。从 H. Mark 在纽约创立第一个高分子研究院,以及在比利时利日市召开的第一届国际高分子报告会到 50 年代中 Ziegler-Natta 配位负离子聚合催化剂这一阶段,归于第二章“高分子化学的兴起”,主要叙述高分子各学科链建成发展、展链成片的过程。其次,对原书收录的文献资料也做了增补。原书仅收集了 1960 年以前的文献,其实 60 年代到 80 年代正是高分子科学技术飞速发展的时代,由于形成了高分子材料科学与工程技术的完整体系而进入了“高分子时代”,并还在继续发展着。原书作者在该书“后语”中曾说过:“如再有作者在来年中续写此书,他将有更多的历史故事可以叙述。”据此编者便在第三章“高分子科学体系的形成”中增补了从 1960 年到 80 年代的进展情况及有关文献。

中篇着重介绍合成高分子材料的发展,分两章。第四章介绍塑料、橡胶、纤维等通用合成高分子材料。主要参考资料:1980 年 3 月由美国化学会在休斯敦召开的“高分子科学与技术历史”讨论会和由 R. B. Seymour 编著的《聚烯烃历史》(1986)。第五章则介绍高性能与功能高分子材料的发展情况,主要参考资料是:R. B. Seymour 等人编著的《高性能聚合物:其渊源和发展》(1986)。

下篇则为“中国古今高分子科技成就”,分两章。第六章主要介绍古代漆、纸、墨的发展历史。第七章介绍新中国成立以来的成就。由于我们手中的资料有限,这部分内容不免有不少遗漏,希望高分子界同仁提供更多的资料,以便再版时补充。

最后,编者要向湖北省化学研究所的领导和同志们致谢,感谢他们的赞助和支持。由

于他们把本书的编写、抄写和复印等工作列入工作计划,本书得以出版献给读者。同时编者谨向为本书的编写出版付出不少心血的各位高分子界同仁致以诚挚的谢意。

书中不免有遗漏或错误之处,诚恳希望读者批评指正。

钱保功 王洛礼 王霞瑜

1989年10月

参 考 文 献

- [1] "History of Polymer Science and Technology", ACS 179th Meeting (Huston, Mar., 1980), *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, A15(6), 7(1981).
- [2] H. Morawetz, *Polymer: The Origins and Growth of a Science*, Wiley-Interscience, New York (1985).
- [3] R. B. Seymour, *History of Polyolefines*, Reidel, Holland (1986). (R. B. Seymour, G. S. Kirshenbaum, *High Performance Polymers: Their Origins and Development*, Elsevier, Amsterdam (1986)).
- [4] 钱保功, "高分子材料发展史概况.", 化学通报, (2), 54-57 (1987).

[附录]

高分子进展的“点~链~片~体”模式

高分子科学技术的历史进展模式可与高分子凝聚态中的物理转变与化学变化动力学模式即“点~链~片~体”模式相比拟。作为一门独立的科学,高分子的渊源可追溯到上世纪的30年代。当时著名的化学家 J. Berzelius 首先使用“聚合的”(Polymeric)一词来表示某些化合物的结构。在差不多七八十年漫长的岁月中,人们积累了对天然橡胶、纤维素、蛋白质等天然高分子物的许多认识和大量实验资料,终于在上世纪末建立了赛璐珞塑料、乳酪素塑料、硫化天然橡胶等半合成高分子材料的工业化生产。到本世纪初, F. Hofman, E. Ostromislensky, L. Beakeland 等合成高分子的先驱者进行了加聚和缩聚反应的初期探索,在当时电机电器工业迅速发展的促进下,酚醛、脲醛、醇酸树脂,聚乙酸乙烯酯等合成高分子材料开始投入工业生产。这些早期成果作为高分子科学形成和发展的起点载入史册,但当时学术界被权威的“胶体”概念统治着,由于对高分子化合物的本质缺乏清楚的认识,从而妨碍了这类新材料的发展。直到1920年 H. Staudinger 首先提出高分子线链型结构的概念情况才开始变化。由于 H. Staudinger, H. Mark, K. H. Meyer, W. H. Carothers, G. V. Schulz, W. Kuhn 以及后来的 P. J. Flory 等杰出科学家坚持不懈的努力,终于使 Staudinger 全新的高分子学说在1932年法拉第学会上得到公认,并在此基础上建立起“高分子科学”。这一新兴的学科有力地推动了高分子工业的生产发展,聚苯乙烯、聚氯乙烯、尼龙、丁苯橡胶、氯丁橡胶以及高压法聚乙烯等新品种合成高分子材料不断投入工业化生产,合成材料迅速进入人类的生活之中。这一时期高分子化学、高分子物理、高分子物理化学等学科链形成并迅速成长,到1946年 H. Mark 在纽约创建了第一所高分子专业研究所,并于1947年在比利时利日市由国际纯粹与应用化学会召开第一次国际高分子学术报告会,至此,高分子科学已成为独立的具有国际影响的科学技术分支。

五六十年代 Ziegler-Natta 配位负离子聚合催化剂的发明, M. Szwarc 对正负离子聚合及活性高分子的深入研究和以聚碳酸酯为代表的多种工程塑料不断问世,使高分子科学技术发展到了更高的水

七十年代以后,高分子科学技术呈三维立体式地发展,进入了被历史学家称誉的“高分子时代”。以高分子工程学和高分子材料学为基础的各类合成材料的生产和应用取得了令人吃惊的进展,到80年代初全世界三大合成材料总产量超过1亿吨,按体积计已超过包括黑色金属和有色金属在内的所有金属材料的总体积,高分子工业体系在整个经济中占有举足轻重的地位;在 高分子材料的开发上,人们已开始利用高分子设计的方法研制高性能高分子材料和具有特殊功能的高分子材料;高分子科学与生物科学融合而成的高分子生物学使人们对生命奥秘的认识进入了新的阶段,R.B. Merrifield以交联高分子为载体逐步合成聚肽的辉煌成果为“高分子时代”增添了新的光彩。此外,近年来高分子科学家多次集会,并撰写专书总结高分子科学技术的发展历史,H. Mark 主编的《高分子科学与工程百科全书》的出版,也是进入“高分子时代”的重要记录。

高分子科学技术发展的历史模式

年代: 19世纪30年代至20世纪20年代	20世纪20年代至40年代	20世纪50年代至60年代	20世纪70年代以后
特征: 高分子科学的萌芽时期, 先驱者对高分子合成的初期探索	大分子学说兴起, 高分子各学科链形成并迅速发展	高分子各学科链扩展, 形成高分子科学体系	高分子科学全面发展进入“高分子时代”
史实: Berzelius提出“聚合”一词, Hofman, Ostromislensky 和 Beakeland 等先驱对加聚和缩聚反应的初期探索; 在本世纪初, 酚醛等合成高分子的工业化生产开始出现。	Staudinger 于 1920 年提出“大分子线链型结构”概念, 这一学说到 1932 年在法拉第学会上得到公认; 30 年代 Carothers 缩聚反应的系统研究; 1946 年 Mark 在纽约成立第一所高分子专业研究所; 1947 年在比利时利日市召开第一届国际高分子学术报告会。	Flory“的高分子化学原理”一书出版; Ziegler-Natta 配位负离子催化剂的发明; Szwarc 对正离子及活性高分子系统研究; 合成材料工业体系的建立。	三大合成材料总产量超过 1 亿吨, 按体积计已超过金属的体积; Merrifield 以交联高分子为载体逐步合成聚肽成功; 开始对高分子科学的发展进行总结; 1980 年召开“高分子科学与技术发展史”研讨会, 出版了 Morawetz 的高分子发展史专著 (1985) 及 Mark 主编的“高分子科学与工程百科全书” (1981)。

本体结晶:	晶核形成	链的一维折叠	片晶的二维形成	球晶的三维生长
时空(t^n)函数:	t^1	t^1	t^2	t^3

目 录

序言	钱保功 王洛礼 王霞瑜 (vii)
----	-------------------

上篇 高分子科学的渊源与成长

Morawetz 专著的前言、导言、后语	(3)
第一章 高分子科学的渊源	(7)
§ 1-1 “聚合”一词的创用	钱保功 (7)
§ 1-2 初探分子结构的概念	(8)
1. 化学结构式	(8)
2. 光学活性和立体异构	(9)
§ 1-3 对加聚反应的早期观察	(10)
1. 聚合反应初探	(10)
2. 试图合成天然橡胶	(12)
3. 乙烯基衍生物的聚合	(13)
§ 1-4 测定分子量的经典方法	(13)
§ 1-5 天然大分子	李建昌 (15)
1. 三叶树橡胶	(15)
2. 淀粉	(17)
3. 纤维素	(18)
4. 蛋白质	(20)
§ 1-6 胶体	(23)
§ 1-7 高分子工业的诞生	(26)
1. 橡胶硫化成橡皮	(26)
2. 硝酸纤维素和再生纤维素	(27)
3. 酚醛树脂	(29)
§ 1-8 合成橡胶工业的开始	(29)
1. 异戊橡胶	(29)
2. 丁钠橡胶	(30)
3. 甲基橡胶	(31)
4. 丁苯橡胶	(32)
5. 丁腈橡胶, 聚硫橡胶, 氯丁橡胶	(32)
6. 丁基橡胶	(33)
§ 1-9 X射线结晶学的冲击	(34)
第二章 高分子化学的兴起	(43)

§ 2-1	Staudinger 为大分子而奋斗	王霞瑜	(43)
§ 2-2	测定大分子分子量的新方法		(49)
1.	超离心机		(49)
2.	粘度		(51)
3.	光散射		(55)
§ 2-3	缩聚反应		(56)
§ 2-4	加聚反应		(61)
§ 2-5	对蛋白质理解的进展		(68)
§ 2-6	柔性链高分子的弹性		(73)
§ 2-7	高分子溶液的非理想性		(75)
§ 2-8	聚电解质		(77)
§ 2-9	科学家的厄运		(79)
第三章	高分子科学体系的形成		(81)
§ 3-1	自由基聚合	孙家珍 张万喜	(81)
	增补: 自由基聚合研究的进展		(88)
§ 3-2	离子和配位聚合	沈之荃	(94)
	增补: 离子和配位聚合研究的进展		(100)
§ 3-3	缩聚反应和开环聚合	王有槐	(109)
	增补: 缩聚和开环聚合研究的进展		(111)
§ 3-4	分子生物学的兴起	黄 芬	(117)
1.	蛋白质		(117)
	增补: 蛋白质研究近年进展		(120)
2.	核酸		(121)
	增补: 核酸研究近年进展		(129)
§ 3-5	光谱(波谱)学的冲击	沈联芳	(134)
	增补: 波谱学研究的进展		(138)
	质谱研究的进展	黄照庚	(139)
§ 3-6	高分子溶液	张俐娜	(141)
	增补: 高分子溶液研究的进展		(142)
1.	直链型高分子形态		(142)
	增补: 直链型高分子形态研究近年进展		(144)
2.	依数性		(144)
	增补: 依数性研究近年进展		(144)
	超离心分析研究近年进展		(147)
3.	光散射		(147)
	增补: 光散射研究近年进展		(149)
4	特性粘数		(151)
	增补: 特性粘数研究近年进展		(152)
5.	螺旋形多肽溶液		(153)

	增补: 多肽溶液研究近年进展	(154)
6.	聚电解质溶液	(155)
	增补: 聚电解质研究近年进展	(157)
7.	分子量分布的表征	(158)
	增补: 分子量分布表征研究近年进展	(159)
§ 3-7	高分子本体	钱保功 (161)
1.	玻璃化转变	(162)
	增补: 玻璃化转变研究近年进展	(162)
2.	高分子本体的结晶性	王霞瑜 (163)
	增补: 高分子结晶研究近年进展	(166)
	高分子液晶研究近年进展	(167)
3.	流变学	钱保功 (170)
	增补: 流变学研究近年进展	(172)
	Morawetz 专著的参考文献	(174)

中篇 合成高分子材料的发展

第四章	通用高分子材料	(209)
§ 4-1	塑料	王洛礼 (209)
1.	聚乙烯	王南薰 (210)
2.	聚丙烯	(216)
3.	聚氯乙烯	王洛礼 (220)
4.	聚苯乙烯	(224)
5.	热固性塑料	(226)
§ 4-2	合成橡胶	钱保功 (230)
1.	丁钠橡胶	(232)
2.	丁苯橡胶	(233)
3.	顺丁橡胶	(237)
4.	异戊橡胶	(239)
5.	烯烃橡胶: 丁基和乙丙橡胶	(240)
6.	耐油橡胶: 丁腈、氯丁和聚硫橡胶	(242)
§ 4-3	合成纤维	万启春 (244)
1.	聚酰胺纤维	(246)
2.	聚酯纤维	(251)
3.	聚丙烯腈纤维	(254)
4.	聚烯烃纤维	(257)
5.	聚乙烯醇缩甲醛纤维	(259)
6.	其他合成纤维品种	(260)
§ 4-4	涂料	朱传启 (261)
1.	天然漆和油基漆	(262)

2.	天然树脂·····	(262)
3.	涂料工艺的出现·····	(264)
4.	近代的涂料工业概况·····	(264)
5.	合成树脂涂料的新进展·····	(268)
6.	未来发展趋势·····	(272)
7.	我国涂料发展的状况和前景·····	(273)
§ 4-5	胶粘剂·····朱传启 王致禄	(273)
1.	古代的天然胶粘剂·····	(274)
2.	19 世纪以来的改性天然胶粘剂·····	(275)
3.	20 世纪以来的合成胶粘剂·····	(277)
§ 4-6	高分子合金·····王洛礼	(284)
1.	高分子复合体系的早期尝试·····	(284)
2.	接枝、嵌段、互穿网连·····	(286)
3.	高分子合金基础理论的建立·····	(288)
4.	工程塑料合金·····	(290)
5.	高分子合金制造工艺的进展·····	(292)
第五章	高性能、新功能高分子的研究与发展·····	(294)
§ 5-1	高性能高分子:天然的和合成的·····钱保功	(294)
§ 5-2	工程塑料·····	(296)
§ 5-3	氟、硅高分子·····	(298)
1.	氟高分子·····	(298)
2.	硅弹性体·····	(301)
§ 5-4	芳杂环高分子·····丁孟贤	(302)
1.	芳环高分子·····	(303)
2.	杂环高分子·····	(308)
3.	梯型聚合物·····	(316)
§ 5-5	功能高分子·····陈义庸 何纪纲	(321)
1.	具有分离功能的高分子·····	(322)
2.	高分子试剂·····	(325)
3.	高分子催化剂·····	(327)
4.	导电高分子·····	(328)
5.	光功能高分子·····	(330)
6.	医用高分子·····	(331)
7.	药用高分子·····	(333)
8.	与能量贮存、转化有关的功能高分子·····	(335)
§ 5-6	高聚物复合材料·····曾汉民 陆轶男	(336)
1.	古代复合材料·····	(336)
2.	近代复合材料·····	(337)
3.	先进复合材料·····	(342)

下篇 中国古今高分子科技成就

第六章 古代和近代高分子工艺成就	鲍 靖 (357)
§ 6-1 漆史	钱保功 (358)
1. 中华生漆史初探	甘景镐、陈文定、胡炳环 (359)
2. 天然漆的近代科研成果	钱保功 (364)
§ 6-2 造纸简史	钱保功 (365)
§ 6-3 水墨简史	钱保功 (369)
1. 中国墨的起源	(369)
2. 中国墨的组成	(370)
3. 制墨的工艺过程	(371)
4. 中国墨的艺术形式	(372)
5. 结论	(373)
第七章 新中国高分子科技成就	(374)
§ 7-1 几个“第一次”	钱保功 (375)
1. 发表论文的第一次	(375)
2. 在组织、学术活动、出版、教育和工厂的第一次	(377)
3. 历史研究的第一次	(378)
4. 开发实验室建立的第一次	(378)
§ 7-2 近年来的主要成就	(378)
1. 顺丁橡胶	(378)
2. 聚丙烯	(378)
3. 高分子反应统计理论	(379)
4. 化学纤维成形理论和结构性质的研究	(379)
5. 红泥塑料	(379)
6. 塑料挤出工程原理	(380)
7. 辐照交联聚四氟乙烯	(380)
§ 7-3 顺丁橡胶发展简史	张中岳 (381)
§ 7-4 天然橡胶植物的引种、移植	钱保功 (385)
§ 7-5 高分子化学研究简况	(387)
1. 合成橡胶	(388)
2. 聚丙烯	(388)
3. 聚酰胺	(388)
4. 聚甲基丙烯酸酯类	(389)
5. 有机硅高分子	(389)
6. 有机氟高分子	(389)
7. 聚甲砒、聚芳砒	(389)
8. 芳杂环高分子	(390)
9. 功能高分子	(390)

10.	高分子复合材料·····	(390)
11.	合成胶粘剂·····	(390)
12.	高聚物灌浆材料·····	(390)
13.	纤维素化学·····	(391)
§ 7-6	高分子物理研究简况·····	(391)
1.	高分子溶液·····	(391)
2.	高分子的力学性能·····	(392)
3.	高分子的链结构·····	(393)
4.	高分子的聚集态结构·····	(393)
5.	高聚物的分子运动·····	(394)
6.	高分子反应·····	(395)
7.	高分子测试仪器的研制·····	(395)
§ 7-7	高分子生产技术的引进·····张中岳	(396)
1.	丁苯橡胶的技术状态·····	(404)
2.	高压法低密度聚乙烯的技术状态·····	(405)
3.	低压法高密度聚乙烯的技术状态·····	(405)
4.	聚丙烯的技术状态·····	(406)
5.	聚苯乙烯系列树脂的技术状态·····	(409)
6.	聚氯乙烯的技术状态·····	(411)
7.	聚酯纤维的技术状态·····	(409)
8.	维尼纶纤维的技术状态·····	(411)
9.	其他引进项目中的一些问题·····	(411)
10.	结论·····	(413)
附录 I	高分子领域国家级部分获奖项目一览表·····	(414)
附录 II	高分子领域部委级部分获奖项目一览表·····	
	·····张中岳 鲍 靖 钱文藻等	(423)

上 篇

高分子科学的渊源与成长