

北京大学百年化学经典

化学卷

中国科学技术
经·典·文·库

高分子合成化学

冯新德 著

(上册)

 科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书系高分子合成化学基础理论书籍。全书共分上、下两册。上册分十二章。第一章叙述高分子化学的建立和发展。第二至十二章主要论述加聚反应(包括自由基、光、正离子、负离子、络合负离子等聚合反应和共聚合)以及悬浮、溶液、乳液、本体等聚合方法。下册分八章,主要论述开环、逐步、氢转移聚合,环氧树脂,酚醛与脲醛树脂,环化缩聚反应,以及各种缩聚方法。最后一章讨论了高分子的劣化与稳定化。在序言和附录中介绍了主要的高分子参考文献。全书结合较有代表性的聚合物详尽而深入地阐述了聚合方法与反应条件、聚合反应与机构以及聚合物的结构与改性的关系,从而达到全面地叙述聚合反应基本原理及其最新进展。本书内容较全面,取材较新,写作上有特色。

本书可供高分子专业的研究生、大学高年级学生和教师作为教学参考书,对于从事高分子科学研究和生产技术的科技人员也是一本值得阅读的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子合成化学. 上册/冯新德著. —北京: 科学出版社, 2010

(中国科学技术经典文库·北京大学百年化学经典)

ISBN 978-7-03-027348-2

I. 高… II. 冯… III. 高分子化学: 合成化学 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 076692 号

责任编辑: 杨 震 / 责任校对: 赵桂芬

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

诸浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1981 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 5 月第二次印刷 印张: 26 3/4

印数: 11 611—13 110 字数: 614 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《北京大学百年化学经典》序

——传承与创造

大学是继承、传播、探求和创造知识的主要场所，通过知识的传承与发现来教育和培养人才，推动社会的发展与进步。图书是知识传承和发展的重要媒介。在北京大学纪念化学学科创立一百周年之际，科学出版社隆重推出《北京大学百年化学经典》系列丛书，以示庆贺与纪念。

北京大学化学与分子工程学院（以下简称化学学院）的前身系 1910 年成立的京师大学堂格致科化学门，是时满清当局正尝试维新、推行癸卯新学制。1910 年 4 月 30 日，化学门招收了 7 名首届学生；1917 年开始招收研究生，首批共 14 人。1919 年，化学门正式更名为化学系。1952 年全国院系调整中，清华大学和燕京大学的化学系正式并入北京大学，成立新的北京大学化学系。1994 年更名为化学与分子工程学院。2001 年，原北京大学技术物理系的应用化学专业也融入到化学学院。

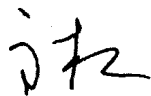
百年以来，北京大学化学学科走过了风风雨雨，始终站在中国化学教育和科学研究的前列，肩负着培养化学人才的重任。历经民国时期的初奠基石，抗战时期的艰苦奋斗，建国初期的调整发展和改革开放后的华章新谱，一代又一代的北大化学人默默耕耘，取得了累累硕果。北京大学化学学科在过去的一个世纪里培养了近 15 000 名专业人才，其中本科生约 12 000 名，硕士生约 1600 名，博士生 1000 余名。他们在国内外各行各业中为科学进步和社会发展做出了自己的贡献。

这套《北京大学百年化学经典》选编了北大化学前辈和同仁新中国成立以来在科学出版社出版的十部著作进行再版。按照出版顺序，它们分别为：傅鹰编著《化学热力学导论》，唐有祺著《统计力学及其在物理化学中的应用》和《对称性原理》，冯新德著《高分子合成化学》，黄子卿著《电解质溶液理论导论》，高小霞等编著《电分析化学导论》，刘元方等著《放射化学》，张锡瑜等编著《化学分析原理》，徐光宪等著《稀土的溶剂萃取》，以及周其凤等著《液晶高分子》。

这些著述堪称经典, 从一个侧面反映了北京大学化学学科发展历程, 以及教学与科研相长、理论与实验并重、基础与应用共举的学术传统, 也反映出前辈们潜心学术、一丝不苟和追求卓越的科学精神。如今是知识爆炸的时代, 知识的更新日新月异, 然而经过时间与学术考验的经典知识依然是我们创新知识的根基与出发点。阅读这些经典著作, 我们可以领略到北大化学前辈与同仁们对于化学这一基础学科基本原理的系统归纳、分析梳理和深刻理解。

需要说明的是, 该系列丛书选编的只是科学出版社出版过的部分经典著作, 不包括新出版的若干重要著作和由其他出版社出版的著述。事实上, 北京大学化学同仁百年来出版了许多教材与专著, 在国内外形成了重要影响。在北京大学化学学科创立初期的 1914 年, 第一任系主任俞同奎先生就主持编写了系列教材, 包含《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》和《应用化学》, 由北京大学出版部出版, 是中国首批大学化学教材。20 世纪 50 年代以来, 徐光宪先生的《物质结构》和邢其毅先生的《有机化学》等各种经典教材也影响了我国几代化学学子。

《北京大学百年化学经典》系列丛书的筹划出版得到了科学出版社的大力支持, 我们衷心感谢参与丛书编辑出版工作的全体编辑人员为此付出的辛勤工作, 同时祝愿北京大学化学学院在新的世纪里继往开来、再创辉煌!



北京大学化学与分子工程学院 院长

中国科学院院士

2010 年 4 月

代 序

自从 H. Staudinger 在三十年代发表第一部《高分子有机化合物》(《Die hochmolekularen organischen Verbindungen》, 1932)的论著以后,高分子化学与工业随着经历了蓬勃发展的四十年代.在这期间,除 H. Mark 等编的一套《高分子——专著丛书》(《High Polymers——Monograph Series》, 1940—),以及 F. Krczil 编著的、包括聚合与共聚合共二卷的《聚合反应简明手册》(《Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik》, 1940)以外,还出版了由 S. B. Twiss 编的《化学进展第一卷: 高分子》(《Advancing Fronts in Chemistry, Volume 1. High Polymers》, 1945)、C. C. Price 著的《烯类加成反应机构》(《Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds》, 1946)、以及比较全面而又作为当时研究生教本的 C. E. H. Bawn 著的《高分子化合物化学》(《The Chemistry of High Polymers》, 1948)。

五十年代开始,荷兰 R. Hauwink 编出很有参考价值的《弹性体与塑性体》(《Elastomers and Plastomers》, 1950)共三卷, L. Küchler 著《聚合反应动力学》(《Polymerisationskinetik》, 1951), G. F. D'Alelio 著的作为教本的《聚合反应基本原理》(《Fundamental Principles of Polymerization》, 1952)以及 P. J. Flory 著的《高分子化学原理》(《Principles of Polymer Chemistry》, 1953)。其中特别是后者已成为这方面的经典著作之一,至今仍不失为最好的参考书之一。

我们北京大学化学系自 1953 年开始招收高分子化学研究生,1955 年首次有高分子化学专业毕业生。在这期间,虽然当时规定了以 B. B. Коршак 著《高分子化学》(1955 年中译本)为教本,但实践中还需要参考前列各书以及井本稔著《高分子合成化学》(《高分子生成の化学》, 1955)进行教学。1956 年出版了 C. E. Schildknecht 编的《高分子方法》(《Polymer Processes》)一书,着重介绍聚合方法及重要聚合物的合成,很有参考价值,因此在 1962 年即出版了中译本。1957 年, C. Walling 著《溶液中的自由基反应》(《Free Radicals in Solution》)一书出版了,他成功地总结了当时烯类的自由基聚合反应,至今仍然是值得参考的一本好书。同年还出版了 F. W. Billmeyer 著《高分子化学教程》(《Textbook of Polymer Chemistry》)一书,它既包括高分子物理化学及聚合反应,又分别编入塑料、纤维及橡胶三个部分,开始注意到原理与应用的关系,所以混合编在一起。至 1962 年再版此书,内容增加但编排如前,书名则改为《高分子科学教程》(《Textbook of Polymer Science》),并于 1971 年又有第二版问世,其中译本将由科学出版社出版。

1967 年出版了 R. W. Lenz 著的《合成高分子有机化学》(《Organic Chemistry of Synthetic High Polymers》),这是一本篇幅较大、数据较多、作为研究生教材的又一类型的书,从聚合反应的不同类别出发,比较全面地叙述了合成高分子,可是涉及聚合方法则较少。与此同时,在烯类聚合方面,出版了下列几本好书: A. M. North 著《自由基聚合反应动力学》(《The Kinetics of Free Radical Polymerization》, 1966), T. Tsuruta 和 K. F. O'Driscoll 合编的《烯类聚合中的结构与机构》(《Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization》,

1969), G. Odian 著《聚合反应原理》(《Principles of Polymerization》, 1970)。在逐步聚合方面则有 D. H. Solomon 著《逐步聚合反应》(《Step-Growth Polymerization》, 1972)。此外, 还有 B. Vollmert 著的《高分子化学》(《Polymer Chemistry》, 1973), 这是一本从聚合原理出发的较好的高分子化学教程; M. P. Stevens 著的《高分子化学导论》(《Polymer Chemistry, An Introduction》, 1975) 从不同结构类别的聚合物出发作了较全面的叙述, 内容简明扼要, 是一本大学高分子专业高年级学生入门参考用书。最近由 H. G. Elias 著的《高分子》(《Macromolecules》, 1977) 也已出版, 共分两卷, 第一卷为高分子物理化学方面涉及结构与性能, 第二卷为高分子合成与高分子材料。

在七十年代, 我们除参考高分子科学较大部的专著外, 还参考了上列 Lenz、North 及 Tsuruta 等的著述, 从而编写了《高分子合成化学》讲义。从现代高分子发展来看, 仍然是二个主要方面, 即高分子合成与高分子物化(结构与性能), 也是目前大专院校高分子专业的二门相辅相成的课程。从高分子合成方面的教本来说, 从上述的国外著作中, 有着重介绍基本原理(包括反应与反应机构)的, 也有着重介绍不同类别聚合物的, 还有二者混合编在一起的。1977 年出版的由 C. E. Schildknecht 和 I. Skeist 合编的《聚合方法》(《Polymerization Processes》)一书[《高分子——专著丛书》第 29 卷, 是《高分子方法》(1956)的再版], 也是一本好书, 特别是有较详尽的原始文献, 很有参考价值, 该书也是从聚合方法及主要聚合物出发, 但欠缺的是对于具体聚合物及反应的叙述比较一般, 不甚详尽和深入。本书企图改变聚合物与其聚合反应之间、也是聚合原理与聚合物应用之间的隔阂, 尽量将二者融合在一起, 作为本书的特色。本着从实际出发提高到理论的认识, 在 1955 年以来《高分子化学》课程的逐年讲稿以及 1972 年以来所编写的《高分子合成化学》讲义的基础上, 本书着重从聚合方法(结合着有代表性的聚合物)出发, 较深入地讨论了聚合方法与反应条件的关系, 进而研究了聚合反应与机构, 乃至聚合物的改性, 从而达到全面地叙述聚合反应基本原理及其最新进展, 力图做到既不是在原理方面泛泛而论, 也不至拘泥于有限的高分子品种。

由此, 本书可以作为大专院校高分子专业研究生及高年级学生参考之用, 也可作为教师备课参考之用。此外, 也希望对于从事该方面科研与生产工作的科技人员能够起到一定的参考作用, 有助于他们的自学与提高业务。

尽管有着上述的愿望与企图, 而且也翻阅了较大量的参考资料, 特别是近年来的专著、期刊、讨论会文集以及学术会议专题报告等, 但由于本人才疏学浅, 对于材料的选择可能主观片面, 错漏之处也在所难免, 尚望读者多多提出宝贵意见, 以便改进, 至为感谢。

编写过程中承丘坤元同志对本书作全面核对与整理, 焦书科、洪啸吟、李福绵等同志对部分初稿分别进行誊抄并修改, 汪勤慰同志在假期中协助绘图, 诸多热忱协助, 使本书得以出版, 谨致谢意。

冯 新 德

1978 年 8 月

目 录

第一章 高分子化学的建立与发展	(1)
1. 前言	(1)
2. 十九世纪中叶——天然高分子的化学改性	(1)
2.1 天然橡胶的利用、开发与改性	(1)
2.2 天然纤维素的改性	(2)
3. 二十世纪初——早期的高分子合成	(3)
3.1 最早的合成塑料——酚醛树脂	(3)
3.2 早期的合成橡胶	(3)
4. 二十世纪三十年代——大分子概念的提出与高分子化学的建立	(4)
5. 三、四十年代——高分子化学与工业蓬勃发展的二十年	(6)
6. 五十年代以来——现代高分子化学与工业	(8)
6.1 聚烯烃的高效催化剂(第二代催化剂)	(10)
6.2 高强度的高分子材料	(10)
6.3 功能性高分子与生物学高分子	(10)
7. 回顾与展望	(11)
第二章 聚氯乙烯与悬浮聚合	(14)
1. 前言	(14)
2. 氯乙烯的悬浮聚合	(14)
2.1 氯乙烯单体的纯度	(15)
2.2 悬浮聚合配方与聚合条件	(15)
3. 悬浮聚合与聚合反应	(16)
3.1 悬浮剂与聚氯乙烯树脂的颗粒形态及粒度分布	(16)
3.2 引发剂与聚合反应	(20)
3.3 自动加速效应	(29)
3.4 聚合温度与分子量及其分布	(31)
4. 聚氯乙烯的分子结构与稳定性	(33)
4.1 聚氯乙烯的分子结构	(33)
4.2 聚氯乙烯的稳定性	(34)
5. 其它单体的悬浮聚合	(38)
5.1 苯乙烯的悬浮聚合	(39)
5.2 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	(41)
5.3 亲水性单体丙烯酸或甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA)的悬浮聚合	(41)
5.4 乙酸乙烯酯的分散聚合	(42)
6. 聚氯乙烯的改性	(42)

6.1 聚氯乙烯的氯化改性	(42)
6.2 共聚改性	(43)
6.3 掺合改性	(44)
第三章 丁苯橡胶与乳液聚合	(45)
1. 前言	(45)
2. 丁苯橡胶的乳液聚合	(45)
2.1 丁二烯与苯乙烯的来源及聚合用的纯度	(45)
2.2 丁苯橡胶乳液聚合的配方与聚合条件	(46)
3. 丁苯橡胶与乳液聚合反应	(49)
3.1 乳化剂体系及其作用	(49)
3.2 引发体系及其作用	(52)
3.3 乳液聚合反应	(57)
3.4 M/P(单体/聚合体)颗粒形态	(62)
4. 丁苯橡胶的分子结构与性能	(63)
5. 其它单体的乳液聚合	(65)
5.1 氯丁橡胶与丁腈橡胶	(65)
5.2 氯乙烯的乳液聚合与共聚	(66)
5.3 乙酸乙烯酯的乳液聚合与共聚	(67)
5.4 丙烯酸酯的乳液聚合与共聚	(68)
5.5 其它单体的乳液聚合反应	(70)
第四章 聚乙酸乙烯酯与溶液聚合	(73)
1. 前言	(73)
2. 乙酸乙烯酯的合成	(74)
2.1 乙炔法合成乙酸乙烯酯	(74)
2.2 乙烯法合成乙酸乙烯酯	(75)
3. 乙酸乙烯酯的溶液聚合	(76)
3.1 溶液聚合方法	(76)
3.2 溶液聚合反应	(83)
4. 聚乙酸乙烯酯的改性	(86)
4.1 聚乙烯醇	(86)
4.2 聚乙烯醇缩醛	(92)
4.3 乙酸乙烯酯的共聚	(94)
5. 其它溶液聚合	(97)
5.1 丙烯腈的溶液聚合	(97)
5.2 丙烯酰胺的溶液聚合	(98)
5.3 丙烯酸酯的溶液聚合	(99)
第五章 自由基聚合反应	(100)
1. 前言	(100)
2. 自由基及其化学反应	(100)
2.1 裂解反应	(100)
2.2 氧化反应	(101)

2.3 卤化反应	(102)
2.4 自由基及其特性	(103)
3. 自由基聚合反应与机构	(106)
3.1 自由基聚合反应的研究方法	(106)
3.2 自由基聚合反应的转化率与聚合速度	(107)
3.3 影响聚合速度的重要因素	(108)
3.4 聚合反应的动力学方程	(109)
3.5 引发体系与引发速度	(112)
3.6 链生长阶段	(121)
3.7 链终止阶段	(172)
3.8 链转移	(137)
3.9 温度与聚合反应	(146)
第六章 高分子的结构改性	(153)
1. 前言	(153)
2. 结构改性与共聚合反应	(153)
2.1 共聚物的基本结构	(153)
2.2 共聚合反应与速度方程	(155)
2.3 竞聚率与共聚合方程	(157)
2.4 竞聚率与共聚物组成	(160)
2.5 共聚物组成的分布	(163)
2.6 影响共聚物组成的因素	(165)
2.7 Qe 方程与 Qe 图	(177)
3. 结构改性与高分子的化学反应	(182)
3.1 高分子的功能团反应	(182)
3.2 接枝共聚合	(189)
3.3 嵌段共聚合	(192)
3.4 交联反应	(194)
第七章 光敏树脂与光聚合反应	(200)
1. 前言	(200)
2. 光源与光聚合反应	(202)
3. 光引发自由基聚合	(204)
3.1 光引发剂的主要类别及其光敏特征	(204)
3.2 二苯酮类的光敏与光引发作用	(205)
3.3 安息香类的光敏与光引发作用	(211)
4. 光交联与光固化树脂	(216)
4.1 不饱和聚酯型与丙烯酸酯型光敏树脂	(216)
4.2 齿科材料与感光树脂版	(223)
4.3 肉桂酸酯型光敏树脂	(225)
4.4 叠氮型光敏树脂	(230)
5. 重氮盐感光材料与邻偶氮醌正性光致抗蚀体	(234)
5.1 重氮盐感光材料	(235)

5.2 邻偶氮醌化合物与正性光致抗蚀剂	(237)
6. 薄膜光致抗蚀体与电子束抗蚀体	(239)
6.1 薄膜光致抗蚀体	(239)
6.2 电子束抗蚀体	(240)
第八章 聚烯烃与络合负离子聚合(上)	(245)
1. 前言	(245)
2. 聚乙烯	(245)
2.1 低压聚乙烯	(246)
2.2 中压聚乙烯	(252)
2.3 中、低压聚乙烯的高效催化剂	(253)
2.4 聚乙烯的改性	(255)
3. 聚丙烯	(260)
3.1 单体纯度与介质规格	(261)
3.2 催化剂及其制备	(262)
3.3 聚合方法	(262)
3.4 聚丙烯的性能与改性	(266)
第九章 聚烯烃与络合负离子聚合(下)	(271)
1. 络合负离子聚合反应与机构	(271)
1.1 催化体系组分与定向指数	(271)
1.2 影响反应速度的因素	(273)
1.3 聚合反应与机构	(276)
2. 聚烯烃的环境劣化与稳定化	(287)
2.1 热氧劣化与稳定化	(287)
2.2 光氧劣化反应与稳定化	(291)
2.3 抗铜稳定剂	(293)
3. 其它聚 α -烯烃	(294)
3.1 聚丁烯-1	(294)
3.2 聚4-甲基戊烯-1 (TPX)	(295)
3.3 乙丙共聚合与乙丙橡胶	(295)
第十章 顺丁橡胶与双烯烃定向聚合	(298)
1. 前言	(298)
2. 顺丁橡胶主要品种和其它聚丁二烯	(299)
3. 单体、介质与催化剂	(300)
3.1 单体纯度与介质规格	(300)
3.2 催化剂及其制备	(301)
4. 聚合方法	(302)
4.1 基本配方与聚合条件	(302)
4.2 加料顺序与条件控制	(302)
5. 聚合反应与机构	(304)
5.1 影响定向指数的因素	(304)
5.2 影响反应速度的因素	(305)

5.3 聚合反应动力学	(306)
5.4 聚合反应机构	(311)
6. 聚丁二烯的改性	(320)
7. 其它定向聚双烯烃	(323)
7.1 聚异戊二烯与合成天然橡胶	(323)
7.2 反-1,4聚异戊二烯与反-1,4聚丁二烯	(324)
7.3 1,2-聚丁二烯	(325)
第十一章 丁基橡胶与正离子聚合	(327)
1. 前言	(327)
2. 丁基橡胶的合成与应用	(327)
2.1 丁基橡胶的主要组分与规格	(327)
2.2 丁基橡胶的合成	(328)
2.3 丁基橡胶的结构、性能与应用	(331)
2.4 丁基橡胶的改性	(333)
3. 异丁烯的正离子聚合	(334)
3.1 聚异丁烯的合成与应用	(334)
3.2 异丁烯聚合的催化体系	(334)
3.3 正碳离子	(335)
4. 正离子型烯类聚合反应	(337)
4.1 正离子聚合的烯类单体	(337)
4.2 含氢酸催化剂的正离子聚合	(338)
4.3 Lewis 酸催化体系的正离子聚合	(342)
5. 乙烯醚类正离子聚合与共聚合	(354)
5.1 乙烯醚单体合成	(354)
5.2 乙烯醚正离子聚合与定向聚合	(355)
5.3 乙烯醚类的共聚合	(356)
6. 烯类单体的正离子共聚合及其接枝与嵌段共聚合	(357)
6.1 正离子共聚合	(357)
6.2 正离子接枝共聚合	(360)
6.3 正离子嵌段共聚合	(361)
第十二章 活的高分子与负离子聚合	(363)
1. 前言	(363)
2. 单分散聚苯乙烯与定向聚苯乙烯	(364)
2.1 单分散聚苯乙烯	(364)
2.2 定向聚苯乙烯	(364)
3. 乙烯类负离子聚合反应	(365)
3.1 负碳离子	(365)
3.2 负离子引发体系	(365)
3.3 引发反应	(368)
3.4 生长反应	(372)
3.5 转移与终止反应	(378)

4. 极性烯类的负离子聚合.....	(379)
4.1 甲基丙烯酸甲酯的负离子聚合	(379)
4.2 乙烯酮类的负离子定向聚合	(381)
4.3 丙烯酰胺类的负离子聚合	(382)
5. 双烯烃的负离子聚合.....	(384)
5.1 合成天然橡胶	(384)
5.2 低顺聚丁二烯	(386)
5.3 双烯烃的负离子聚合反应动力学	(388)
5.4 双烯烃的负离子定向聚合	(391)
6. 负离子共聚合及其接枝与嵌段共聚合.....	(395)
6.1 负离子共聚合	(395)
6.2 负离子接枝共聚合	(397)
6.3 负离子嵌段共聚合	(399)

第一章 高分子化学的建立与发展

1. 前言

自古以来,天然高分子对于人类的生活始终是密切相关的。无论是作为食物的蛋白质与淀粉,还是作为织物的棉、毛与丝都是天然高分子物质。利用蚕丝制造纺织物是我国古代的传统技术。木材、竹材是建筑与工具材料,而利用竹材、棉麻等纤维造纸又是我国古代的天然高分子加工技术,随后,又传播到海外。天然树脂与油漆的利用是另一方面,我国古代就会利用桐油与大漆,后来传到日本。印度是天然树脂虫胶的主要产地,最早被塑制成电绝缘材料及日用品如唱片等。随着社会生产力的发展,从十九世纪中叶开始了对天然高分子的化学改性,以应用于工业与生活,而后又发展到高分子的合成。

2. 十九世纪中叶——天然高分子的化学改性

2.1 天然橡胶的利用、开发与改性

关于天然橡胶的历史记载,最早是十一世纪在中美洲洪都拉斯附近发掘出橡胶球,后来 C. Columbus 在第二次(1493—1496 年)航海至拉丁美洲海地曾看到当地人用这种球做游戏。1536 年 G. F. de Oviedo 也记载了类似的见闻。1530 年 P. M. d'Anghiera 在他的著作《关于新世界》中也提到在巴西、圭亚那及秘鲁等地有用粗糙的橡胶制作生活用品,例如容器、防雨涂层布与雨鞋等的情节。

1735 年,法国科学院的 C. M. Condamine 在南美洲的亚马逊河谷发现野生橡胶树。橡胶(caout-chouc)一词本是印地安语“木头流泪”的意思,即指切割开橡胶树皮层时就会流出乳液,后来将它叫作天然胶乳。橡胶树中最重要的品种是属于大戟科的海维亚巴西橡胶(*Hevea brasiliensis*)种,所以就叫巴西橡胶。此外还有墨西哥、亚洲喜马拉雅山南麓以及非洲中部的其他品种,但产量及质量都较差。1861 年英国人在西爪哇先种植属于桑科的橡胶种,因产量及质量都差,于是在 1833 年派 J. Collins 去巴西取回种子种植于印度及锡兰,但都未成活。1876 年又派 H. A. Wickham 去巴西采集数万颗种子种于英国植物园,成活率仅为 4%,然后移至锡兰,再逐渐繁殖到马来亚及印尼、泰国、越南等地。1899 年锡兰初次出口天然橡胶,仅有三吨。但到 1910 年亚洲地区出口量竟达七千多吨,而这时巴西野生橡胶出口量也不过七、八千吨。

天然胶乳炼制成为固体生胶后,如何溶解它是橡胶加工工艺中首先碰到的问题。1763 年 L. A. P. Herissant 及 P. J. Macquer 都发现松节油及乙醚可以溶解橡胶。1823 年 C. Macintosh 改用便宜的石脑油,但制成品总是遇热发粘遇冷变脆。所以直到 1824 年总销量还不到 100 吨。但是到 1850 年却迅速上升到 800 吨左右,其原因是发现了硫化改性

这一重要工艺,从而能够制成满足使用要求的橡皮。

1832年,德国人 F. Lüdorsdorff 将橡胶用松节油与 3% 硫黄共煮,所得橡胶成品比较不粘。1838年美国人 C. N. Goodyear 进一步用松节油、硫黄、白铅(碳酸铅)在较高温度下加热较长时间才得到不粘而有弹性的制品。橡胶硫化对于橡胶工业的兴起与发展是十分关键的,这是最早将线形的天然橡胶分子用硫黄作交联剂,使其形成网状结构,从而使橡胶制品不粘不脆,坚韧而有弹性。应该看到,从 1832 年开始使用松节油以来,在大约十年的时间里,是经过不少人不断改进才得以成功的。

2.2 天然纤维素的改性

硝酸纤维(硝化纤维) 虽然在 1832 年 H. Braconnot 早已用浓硝酸处理纤维素,但是直到 1845 年 C. F. Schönbein 用硝酸硫酸混合酸处理纯净的纤维素后才明确提出得到硝化纤维(含氮量 12.0—13.5%,相当于三硝酸纤维)。它在第二次世界大战期间一直被用于制造无烟炸药。

含氮量较少(约 10.5—11.5%)的二硝酸纤维曾用来替代虫胶作模塑制品。因质地太硬,难于加工,所以没有被推广。直至 1872 年 J. W. Hyatt 发现添加樟脑后容易加工,性能柔韧,从而出现叫做赛璐珞的硝化纤维塑料。引进的添加剂樟脑称为增塑剂。这个成就在塑料工业上的意义是很重大的。1884 年 A. Eastman 用来制作照相底片及电影胶片等。到 1920—1923 年间,美国已相当大规模地将硝化纤维用于汽车车身的喷漆工艺。

人造丝与人造纤维 虽然 1855 年 A. Andemars 已经试从桑枝得到的硝化纤维用乙醚乙醇混合溶剂进行纺丝,但极易爆炸,无法应用。1884 年在英国国际博览会上展出 J. W. Swan 制得的脱硝硝化纤维。1885 年法国 H. de Chardonnet 又把从棉花纤维制成的硝化纤维再用 NH_4HS 脱硝也得到了安全的人造丝,1889 年在巴黎国际博览会展出这种样品,随即建成最早的人造丝工厂(1889 年)。

1892 年英国 C. F. Cross 与 E. Bevan 把 J. Mercer 在 1844 年发明的、用氢氧化钠处理棉纤维所得到的丝光纤维,先用二硫化碳溶解,然后进行纺丝,再脱硫就得到粘胶纤维。它的性能比脱硝的硝化纤维人造丝更好。1900 年英国建成了年产 1,000 吨这类人造丝的工厂。又因原料可用木浆,因此发展较快。至 1920 年,年产量达到 1,500 吨。直到现在,轮胎帘子线、玻璃纸或人造棉粘胶纤维都还在应用这个流程。

在这期间,1857 年德国 E. Schweizer 发现用硫酸铜氨水溶液也能溶解纤维素,然后纺丝再用稀酸处理也能得到再生纤维,叫铜氨纤维。虽然德国从 1902 年开始工业化,但到 1919 年也只是小规模生产,远不能与粘胶法相比。以 1950 年而论,铜氨纤维产量不超过 15,000 吨,而粘胶纤维已达到 200 万吨。

乙酸纤维 早在 1865 年, P. Schützenberger 将乙酸酐与纤维素在封管中加热到 180°C , 已经初步得到。1879 年 A. P. N. Franchimont 发现用硫酸脱水可以不用封管。1894 年 C. F. Cross 与 E. Baven 用氯化锌代替硫酸,1903 年 G. W. Miles 发现不溶解于丙酮的这种乙酸纤维经用无机酸进行部分水解后得到能溶解于丙酮的乙酸纤维。于是,1914 年先在瑞士建厂生产,用于涂布飞机机翼。1916 年又在英国开设分厂。1920 年英国成立 Celanese 工厂制成乙酸纤维人造丝,1924 年再扩充至美国建厂。

1907年德国采用 G. W. Miles 的乙酸纤维与硝化纤维掺合开始生产名为 Cellit 的塑料,但性能不佳。直到1927年发现了邻苯二甲酸酯及磷酸三苯酯类的增塑剂后才开始大批量生产性能良好的乙酸纤维塑料,用于制作耐燃的照相底片及电影胶片上。在1945年,乙酸纤维的产量还是乙烯类塑料的二倍,但是到了六十年代,廉价的聚苯乙烯塑料开始超过并取代了它。

3. 二十世纪初期——早期的高分子合成

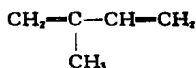
3.1 最早的合成塑料——酚醛树脂

早在1872年 A. Bayer 就提及苯酚与甲醛在酸存在下,能形成树脂状物质。由于无法用经典的有机化学方法去结晶提纯,未能深入研究下去。1891年 W. Kleeberg 用浓盐酸作催化剂,反应剧烈,得到不溶不熔的多孔性物质,也因无法结晶提纯而中止了研究。1894年 L. Lederer 与 O. Mauasse 改用苯酚的钠盐水溶液与甲醛反应,只得到邻羟基苯甲醇;1899年 A. Smith 改用甲醇作溶剂,1902年 L. Blumer 改用酒石酸作催化剂等,都为使反应能在缓和条件下进行;1902年 A. Luft、1903年 C. H. Fayolle 采用添加甘油、樟脑或沥青等办法,都是企图制得可溶性虫胶代用品。

1907年美国人 L. Baekeland 在前人所做工作的基础上,深入研究了苯酚与甲醛的反应,得出结论认为因反应条件不同可以得到两类不同的树脂:一是可溶可熔树脂,叫做虫胶代用品;二是不溶不熔树脂,由于前人不能控制反应,所以无法模塑。他提出控制反应的三个阶段:一是开始缩合阶段(A阶段),可溶可熔;二是中间缩合阶段(B阶段),软而不熔,溶胀而不溶;三是最后缩合阶段(C阶段),不溶不熔。在形成第三阶段时加入木粉作为填料能提高韧性。因此,1907—1909年开始少量生产,1910年建立日产180公斤规模的正式工厂,主要用于电绝缘器材上。第一次世界大战结束后,他又在英、法、意、加拿大及日本等国开设分厂。1925年他又将一步法改成现在的二步法,1939年这种利用煤焦油为原料的合成树脂世界年产量已达二十多万吨,为其它合成树脂(包括纤维素改性塑料)的二倍,而酚醛树脂又是所有合成树脂中的第一位。

3.2 早期的合成橡胶

当天然橡胶被引进欧洲以后,不少化学家对它的化学成分进行了研究。M. Faraday、J. B. A. Dumas 分别在1826年和1838年经过化学元素分析,证实其为 C_5H_8 或 C_4H_6 。1830年左右, A. Himly、J. F. Liebig、J. Dalton、A. Bouchardat 等都相继采用干馏法并分析了其馏出物的成分。至1860年 G. Williams 将低馏物 C_5H_8 命名为异戊二烯。1892年 W. A. Tilden 确定出它的结构式为



从而引起将异戊二烯进行聚合的研究。同时,对它的同系物 2,3-二甲基丁二烯-1,3 与丁

二烯-1,3 的聚合也开始了研究。

1909 年德国人 F. Hofman 及 A. Coutelle 提出了关于异戊二烯的热聚合专利; 1910 年有 C. H. Harries 以及 F. E. Matthews 提出的关于用钠引发聚合异戊二烯的专利, 俄国 C. B. Лебедев 关于丁二烯的钠引发聚合的研究成果也发表了。1912 年德国 Bayer 工厂 C. Duisberg 将其合成橡胶轮胎送美国纽约展出, 引起了人们的注意。第一次世界大战时, 对德国实行天然橡胶的禁运, 于是出现了采用乙炔路线由丙酮先合成出 2, 3-二甲基丁二烯-1, 3, 然后再用热或钠引发聚合的合成橡胶。总共合成出甲基橡胶 2,350 吨, 由于质量低而成本高, 战后随即停产。但是到了 1925 年, 由于英、荷、比及法国等控制了天然橡胶, 价格一再上涨, 因而当时没有天然橡胶资源的美、德及苏联又重新进行了合成橡胶的研究。

4. 二十世纪三十年代——大分子概念的提出

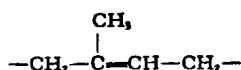
与高分子化学的建立

尽管从十九世纪中叶至二十世纪初对于天然高分子的改性以及从双烯烃得到了合成橡胶, 从苯酚与甲醛合成了塑料, 取得了显著成果, 并建立了相应的工业。但在当时, 无论是对天然的还是合成的高分子化合物的结构都是不清楚的。

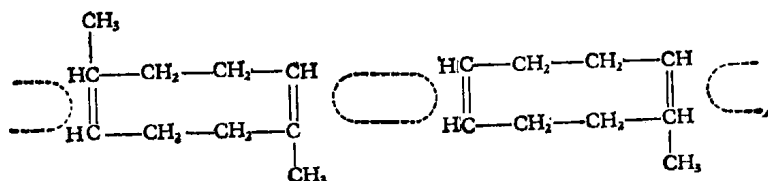
关于纤维素与淀粉, 虽然自 1913 年以来经 R. Willstätter、L. Zechmeister、J. C. Irvins、C. L. Hirst 等人确认为具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的通式, 而且它们的水解产物是葡萄糖, 但不知道结构单元葡萄糖是以 1, 4-位置连接的, 直到 1922 年 E. Heuse 等人还认为是由它们的环状二聚体通过“部分价键”聚集在一起才导致它们的溶液显示胶体性质。

关于蛋白质, 尽管 1906 年 E. Fischer 已经提出了它是具有一 $NH-CO$ 的多肽结构, 而且已合成了分子量接近 1,000 的多肽。但是他从未提出任何二肽、三肽以外的蛋白质结构。他认为他所合成的十八肽的分子量已经接近蛋白质的分子量, 其实, 这与实际情况相差有好几个数量级。

关于天然橡胶, 在二十世纪初, 它的实验式与异戊二烯结构都已肯定, 并且通过臭氧法测定其结构单元具有下面的形式

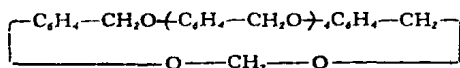


但是如果展开成直链形式看来, 它的末端基团是什么形式还未能得到解决。1904 年 C. Harries 采用二聚环式结构的说法。他提出二聚体是彼此通过“部分价键”(如下式用虚线所表示的)而聚集成橡胶分子



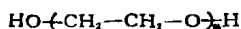
1910年, S. S. Pickles 不同意 C. H. Harris 的环式结构单元的看法, 因为天然橡胶通过干馏并不能得到这种结构单元。同时天然橡胶加溴仍然具有胶体的性质(此时已经没有双键, 更不可能再有“部分价键”), 但是也由于末端基团问题未能解决, 他只能认为至少是八聚环式以上的结构单元。据此, 1914年, C. H. Harris 也就修改为5—7聚环式结构单元的聚集式。同年, W. A. Caspari 用渗透压法以橡胶的稀溶液测定了分子量, 通过外推至无穷稀溶液计算出分子量大约为10万, 但是他怀疑溶液的浓度对分子量很有影响, 并没有深信这些数据。

关于合成酚醛树脂, L. Baekeland 也认为他所得到的B阶段树脂是由六个苯环和七个甲醛分子组成的如下大环:

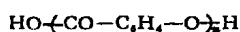


由于高分子溶液具有胶体性质, 因而受到当时的胶体化学概念的影响也极大。1861年 T. Graham 提出“胶体”这个名词, 以表示某些化合物在溶液中对于半透膜的渗透率极小甚至没有的特性, 而对于容易渗透的化合物则叫做“晶体”。后来, 1907年 W. Ostwald 进一步把“胶体”作为物质存在的一种状态, 好比气态, 液态与固态一般。于是, 把“晶体”在一定条件下可以转化为“胶体”这一见解, 逐渐而又扩大成为“胶体”都是从一般小分子的“晶体”结合而来的见解, 于是, 纤维素便被认为是葡萄糖或双糖的缔合体, 天然橡胶便被认为是双异戊二烯的缔合体, 又将这些“胶体”与小分子的肥皂或鞣酸的胶体也混为一谈。因此即使也采用“聚合”一词, 在这里实质上却是小分子的物理集合(缔合)的同义语。

另一方面, 1857年 F. A. Kekulé 提出了碳碳键理论, 在那时他已把环氧乙烷低聚物的结构定为

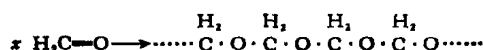


并将羟基苯甲酸的低缩合物的结构定为

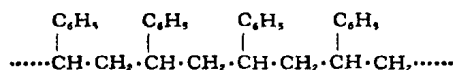


但后来的有机化学家们都乐于采用经典的研究方法, 而对于高分子既不能用经典的结晶方法提纯, 又无法测定它们(如果是直链的话)的末端基团, 因此都摒弃这些产物而不将其列为他们的研究对象。

但是, 1920年, 德国有机化学家 H. Staudinger 提出了题为《关于聚合反应》的论文, 他不同意把天然橡胶与纤维素的结构看作是多元环的物理缔合方式。他明确指出, 成为环状化合物是一回事, 例如从乙醛能得到的环状三聚乙醛, 而成为共价键结构的长链高分子则是另一回事, 例如从甲醛能得到多聚甲醛, 表示如下



同样, 苯乙烯的聚合物表示如下



他指出 S. S. Pickles 在1910年提出的意见是正确的, 可惜没有坚持下来。他在1922年发现, 经加氢的天然橡胶, 以及其他类似衍生物都仍然具有胶体的溶液性质。于是在1924年 H. Staudinger 明确地提出了天然橡胶分子是高分子量的大分子的概念, 这些大分子不