

中国化学会1978年年会 学术报告集

中国化学会 编

科学出版社

中国化学会 1978 年年会 学术报告集

中国化学会 编

科学出版社

1981

内 容 简 介

中国化学会于1978年9月在上海召开了年会。本书收集与会的著名化学家的专题学术报告共十篇,内容包括:无机化学、高分子、液体理论、原子簇化合物、量子化学、催化科学、原子能与化学、分析化学、复杂矿物化学以及无机材料等方面,着重介绍了各该方面的最新进展。

中国化学会 1978 年年会 学术报告集

中国化学会 编

责任编辑 王丽云

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1981 年 8 月第一次印刷 印张: 10 3/4

印数: 0001—4,550 字数: 245,000

统一书号: 13031·1619

本社书号: 2220·13—4

定 价: 1.70 元

前 言

中国化学会成立于1932年,中华人民共和国成立以后,化学会获得很大发展,曾经组织了多次全国性论文报告会与专题报告会,地方性的学术活动也很频繁。化学会作为一个群众性学术组织,在党的领导下,曾为我国化学科学的发展做出了一定的贡献。但近十几年来,本学会的工作和活动也和其它战线的工作一样,受到了林彪、“四人帮”的干扰破坏,而完全陷于停顿状态。

粉碎“四人帮”后,科技工作得到了较大发展,化学界的前辈强烈要求恢复化学会的活动,开展学术交流,普及科学知识,为祖国实现四个现代化贡献更大的力量。本学会于1977年10月在中华人民共和国科学技术协会的领导下,恢复了活动。1978年9月在上海召开了“中国化学会1978年年会”,会议期间老一辈科学家向大会做了专题性学术报告;全国的科研单位及高等院校的科技工作者分组做了论文报告,共159篇,其中不少论文已在本会有关刊物中陆续发表。会议代表及广大科教人员热切要求发表老一辈科学家的报告,所以,我们收集了部分报告资料,征得原报告人的同意,汇为专集刊行。

中国化学会

1979年2月

目 录

无机化学进展·····	南京大学化学系	戴安邦 (1)
发展中的高分子·····	中国科学院化学研究所	王葆仁 (11)
液体理论在化学中的应用·····	北京大学化学系	黄子卿 (29)
原子簇化合物的结构化学·····	中国科学院福建物质结构研究所	卢嘉锡 (35)
量子化学的新进展·····	吉林大学化学系	唐敖庆 (61)
催化科学的新成就和发展动向·····	厦门大学化学系	蔡启瑞 (79)
原子能与化学·····	中国科学院原子能研究所	汪德熙 (93)
分析化学的发展趋势·····	南京大学化学系	高 鸿 (105)
复杂矿物的化学问题·····	中国科学院化工冶金研究所	郭慕孙 (112)
无机材料科学的某些新进展——从不同微观层次研究无机物质的 结构与性能·····	中国科学院上海硅酸盐研究所 严东生	李培俊 (146)

无机化学进展

戴安邦

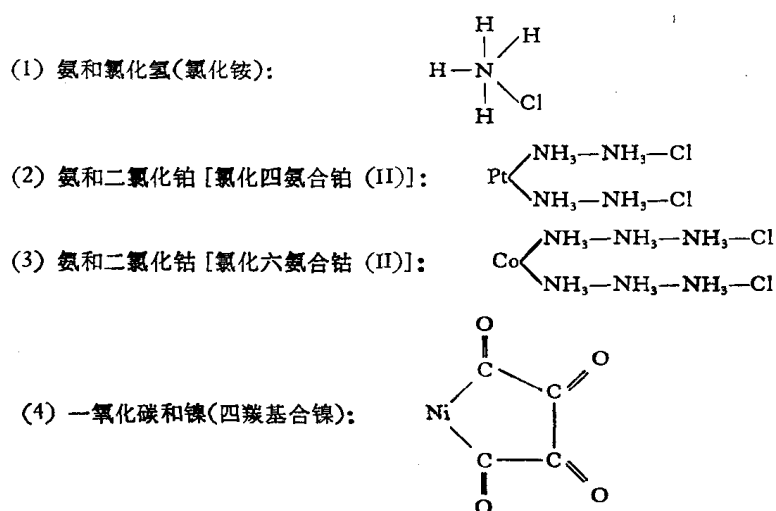
(南京大学化学系)

化学的发展是从无机物的研究开始的。最初的化学主要是无机化学。因为当时的人相信有机物是动物和植物的产物,是由生命力的作用所产生的,人工是无能为力的。因此,当时的化学研究都是无机化学。在十八世纪到十九世纪上半期,无机化学确有不少重大的成就和重要的发展。奠定了化学这门科学的基础。但在1828年,人工合成尿素这个典型的有机化合物以后,化学家破除了有机物是由生命力所产生的迷信,确立了有机物和无机物一样,同是为化学力所结合的这一概念,有机合成就开始了迅速的发展。

有机物就是碳的化合物。由于碳原子自己能够互相连接,而且化合价一定,一般总是4价,所以有机化合物的组成、性质、分子量和结构比较容易测定。因此,有机化学不久就建立了自己的体系,成为一门条理井然、系统完整的学科。加之煤焦油、染料、香料、医药工业的兴起,以及天然有机产物的研究和利用,更促使有机化学的蓬勃发展。因此,自十九世纪中叶以后,无机化学相形之下就处于停滞的落后状态。在这期间,周期定律这一伟大的发现,虽然在1869年公布,但只引起一些人寻找新元素和重新测定原子量的热潮,未能挽回无机化学的颓势。

无机化学之所以处于停滞状态就是由于大多数无机物是难熔融、也难溶解的固体,通常用于测定有机物组成、分子量和结构的方法,多不适用于它们的研究。因此,它们的这些性质不容易确定,所以这时期虽有一些无机化合物的合成和研究,但因缺乏系统,所得结果只能是些零散资料,无足轻重,不引起人的兴趣,也不受人重视,而且有时因袭碳原子自己容易互相连接和化合价一定的观点,以致对于无机化合物,特别是对当时已知的许多所谓的复杂化合物提出不少错误的结论。所谓的复杂化合物就是已经存在的化合物进一步相互结合而形成的化合物,可以称之为二级化合物。例如, HCl 和 NH_3 都是稳定的化合物,但二者能进一步化合产生氯化铵, NH_4Cl 。这是很早就知道的化合物。1798年制成的钴氨复杂化合物就是 NH_3 和 CoCl_2 的二级化合物。接着发现氨和其它许多金属,如铬、铈、铈、铂的盐也可进一步化合,产生一系列的金属和氨的复杂化合物。1890年发现,一氧化碳直接与金属镍化合,产生羰基镍复杂化合物。这类所谓的复杂化合物的结构,当时弄不清楚,常以如表1所列的化学式表示。(1)那时认为氮价为5,在氨 NH_3 内,价为3,未饱和,故可与 HCl 进一步化合,好似未饱和的乙烯与 HCl 化合产生氯乙烷: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 。(2)一个二氯化铂与4个 NH_3 进一步化合,也是由于N未饱和,它除与3个H结合而外,还与Pt或Cl和另一个N相结合,形成2个N原子的链。(3)在六氨合钴(II)的复杂化合物里,则有3个N原子的链。这都是因袭碳链的概念。(4)在CO与金属Ni的化合中,当时认为Ni由0价变为2价,C由2价变为4价,形成Ni和4个C的五元环。这样的化学式到本世纪初在化学课本里还可见到。无机化学中的混乱和落后情况于此可见

表 1 复杂化合物的结构式



一斑。这种情况到本世纪二十年代以后开始有了转变。

首先是络合物化学的创立,把化合价和配位数弄清楚了。元素的化合价不管是电价或是共价,决定于价电子的数目,因而决定于它所在的族次。配位数则是元素的原子或离子容纳在它周围的电子对的数目,故不受族次的限制,而决定于它的大小,也就是决定于它所在的周期。第一周期元素的最高配位数为 2,第二周期最高配位数为 4,第三周期为 6,以下为 8、为 10;但最常见的配位数是 4 和 6。因而上面提到的所谓的复杂化合物,氯化铵,氯化四氨合铂 (II),氯化二氨合钴 (II) 和四羰基合镍(0)都是配位化合物,又称络合物。在这四种配位化合物的中心原子中,钴的配位数为 6,其余皆为 4,其化合价则以名称后括弧内的数字标明,它们的正确结构式表示于图 1。在这里值得指出的是,碳原子

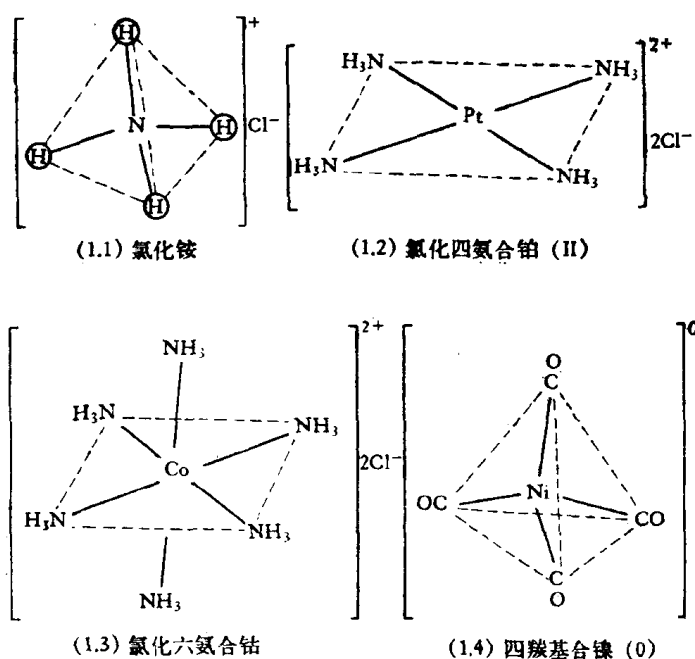


图 1 配位化合物的结构式

的另一个特点是它的正常化合价和最高配位数完全一致,所以它的价总表现为4.至于在配位化合物中,配体怎样与中心金属离子或原子结合的说明,则先有价键理论,继引用晶体场论,建立了配体场论,最后又有分子轨道论. 这些理论不仅使配位化合物,而且使所有无机化合物的性质、反应和结构得到统一的说明. 这是改变无机化学落后面貌的第一个因素. 第二个因素是现代物理方法应用于无机化合物的研究. X射线衍射、各种光谱,磁共振、质谱、色谱等方法的应用使无机化合物的研究能以由宏观深入到微观,从而把元素和它们的化合物的性质和反应同结构联系起来,形成了现代无机化学. 第三个因素是原子弹的制造和原子能的利用以及各种新兴特种技术,如半导体、宇航、激光、显象、催化等所需特种材料的生产需要有力地推动着无机化学的研究. 因此,在第二次世界大战后,从五十年代起,国际上的无机化学又转入蓬勃发展的时期. 有人称之为“无机化学的复兴”. 复兴后的无机化学已经赶上兄弟分支学科有机化学,而与之并驾齐驱,共同前进.

无机化学研究的对象是所有的化学元素和它们的化合物,除掉碳的化合物,范围极为广泛. 近二、三十年来,一方面有许多新型化合物出现,引起广泛的研究. 另一方面,由于金属元素的普遍存在,生物体内也含有多种金属,虽然为量很少,但对于生命过程却起着重要的关键性的作用. 因此,无机化学的研究已经渗入到一些有关的学科,从而形成若干新的边缘学科,如生物无机化学和有机金属化学. 现在即就新型的化合物和新形成的边缘学科及其进展,举例加以说明. 先说一说近三十年内出现的、现在仍在发展的新型化合物.

一、夹心化合物

片状配位体把金属夹在中间,以共轭大 π -键与金属配位的化合物,最早发现的是铁茂(1951). 以后制得了各种金属的一系列这类化合物. 用茂(环戊二烯)在四氢呋喃(THF)溶液中由金属钠作用产生茂负离子,与金属卤化物反应,即得金属茂(表2). 与高价金属离子配合的可以不止二个茂基,如四茂钛(IV),见图2.

1955年发现苯铬 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ [见图(3.3)], 以后,各种不同类型的夹心化合物如雨后春笋,不断涌现. 夹合金属的配位体,除各种不同的共轭环化合物[见图(3.3—3.7)]而外,非共轭环,如环辛二烯[见图(3.8)]和双键直链,如烯丙基[见图(3.1)]等皆形成这类化合物. 它们是新型的,因为结构和键型不同于一般,金属与配体环上的碳原子相联结形成不定域的 π -键.

夹心化合物的配位体不限于片状化合物. 鸟窝状硼烷和碳硼烷也与金属形成夹心化合物. 图(4.1)和(4.2)表示钴(III)的二个这种化合物. 硼烷和碳硼烷是又一类发展中的新型化合物. 图(4.3)为1,6-二碳六硼烷,为封闭状;图(4.4)为鸟窝状. 如何由前者变化为后者,以及二种钴夹心化合物的合成反应,见式(1—3).

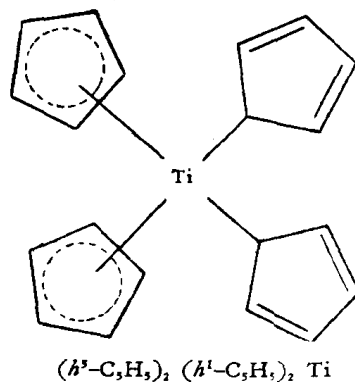
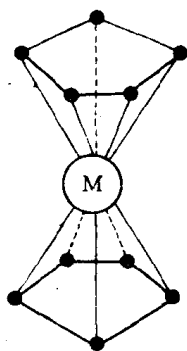
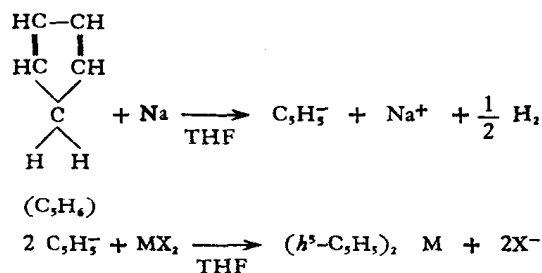
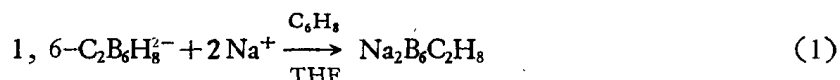


图2 夹心化合物

表 2 夹心化合物金属茂



化 合 物	晶 色	熔 点 (°C)
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Fe	橙色晶体	174
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Cr	鲜红晶体	173
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Ni	亮绿晶体	173
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Co ⁺	水溶液中黄色离子	—
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Ti Cl ₂	亮红晶体	230
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ WH ₂	黄色晶体	163



二、笼状和簇状化合物

普通配位数为 4 的四面体络合物和配位数为 6 的八面体络合物有时表现为笼状 [见图 (5.1)], 实际是单齿配位体只与中心金属离子或原子相联结, 多齿配位体也不完全闭合形成笼状结构. 在笼状化合物中, 金属是笼子的组成部分, 一般通过配位体互相连接, 而不直接连接. 图(5.1)表示一种具有八顶点六面笼状化合物, A 为金属, B 为桥联配位体原子. 表 3 所列的八种 A₄B₄ 化合物中, 以 Fe₄S₄ 为最重要, 因为它是许多生物活性物质的核心部分.

簇状 (cluster) 化合物也是一种笼状化合物, 在其中金属相互联结, 如 [Mo₆X₈]⁴⁺, [W₆X₈]⁴⁺ 和 [Cu₈{S₂C₂(CN)₂}]⁴⁺ [见图(5.2)及(5.3)]. 前二者的 8 个 X⁻ (仅表出 4 个) 在 8 个面的上方与金属相连, 后者的 6 个 (S₂C₂(CN)₆)²⁻ (仅表出 3 个) 在 6 个面的上方与 Cu²⁺ 相连. 簇状化合物的研究之所以重要是因为金属在簇中产生协同作用, 要比单独存在时的作用强, 许多工业的金属催化剂就是如此. 这里实验室的研究结果表明, 合成氨铁催化剂的七铁原子簇的活化氮分子的能力要比单原子或其它数目的铁原子为强.

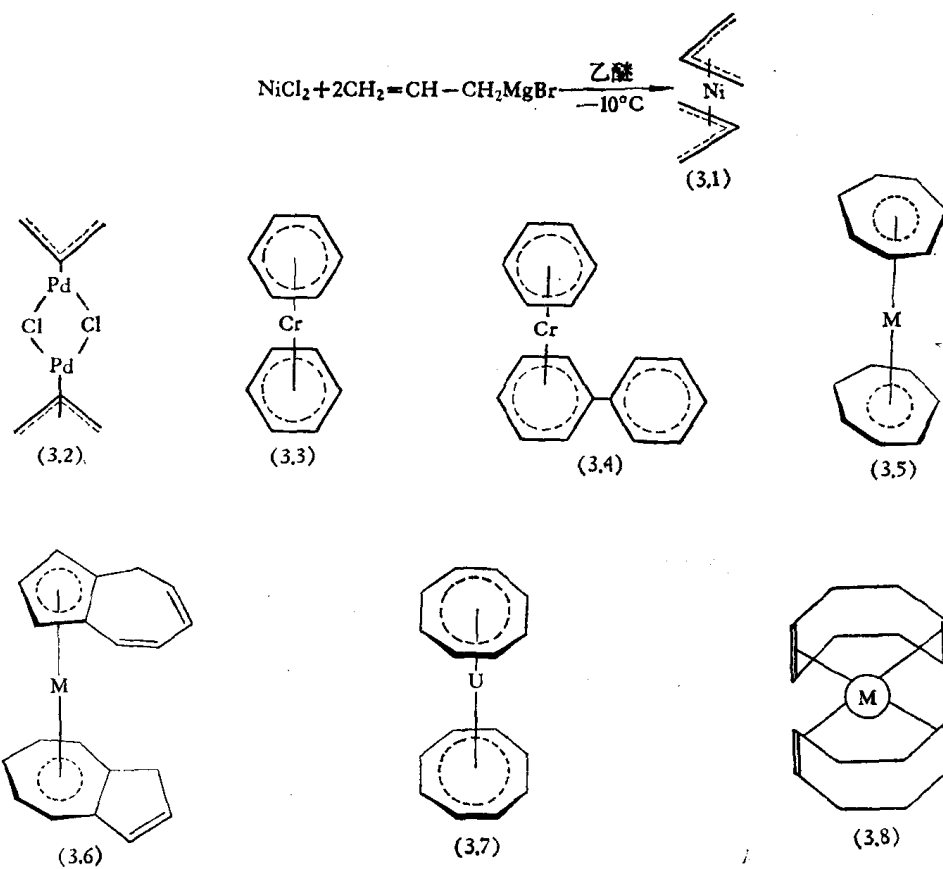


图 3 不同类型夹心化合物

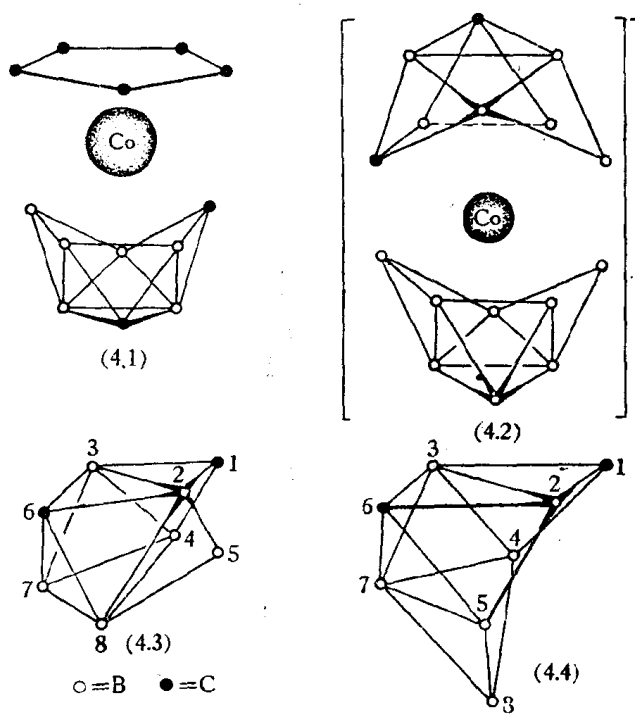


图 4 碳硼烷及其夹心化合物

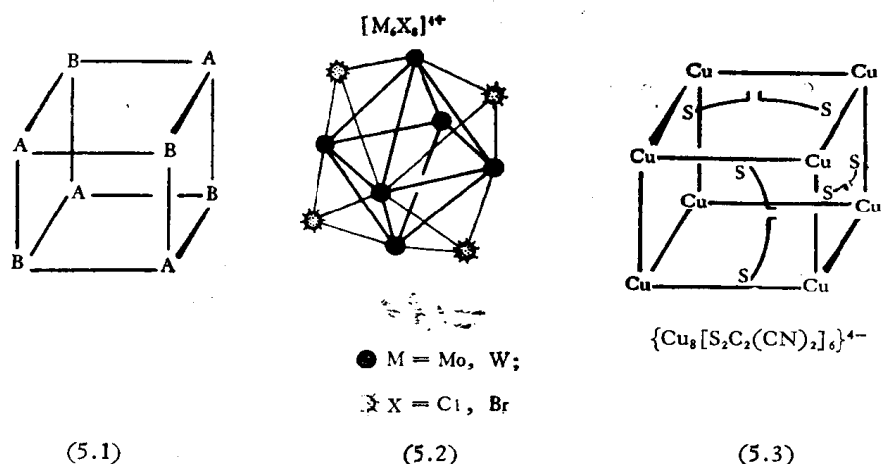


图5 笼状和簇状化合物

表3 笼状化合物 A₆B₆ [图 (5.1)] 中的金属 (A) 和桥联配位原子 (B)

A 和 附 加 基 团	B 和 附 加 基 团
Mn(CO) ₅	SEt
Os(CO) ₅	O
Pt(CH ₃) ₃	Cl, Br, I, OH
Tl	OCH ₃
h ⁵ -C ₅ H ₅ Fe	S
CuAs(CH ₃) ₃	I
AlPh	NPh
Co(CO) ₅	Sb

三、穴状化合物

穴状化合物 (cryptate) 是聚多环的络合物 (图 6), 简称穴合物。它们的研究在七十年代迅速展开。聚多环化合物作为配体有特别高的选择性, 与所针对的金属形成的络合物特别稳定。最简单的是单环 [图 (6.1a)], 较复杂的为双环 [图 (6.1b)], 三环 [图 (6.1c)] 和四环 [图 (6.1d)] 等多环, 形状可为柱状, 球状等等。最初研究的是聚醚 [图 (6.2)], 双环聚醚与碱金属离子形成的穴合物皆稳定。但对各个碱金属离子化合物的稳定性则因环的大小不同而有很大的差别 [图 (6.3)]。双环聚醚 [2, 1, 1] 的锂络合物为最稳定, [2, 2, 1] 的以钠和 [2, 2, 2] [图 (6.3a)] 的以钾络合物为最稳定。因此, 它们可用作制备碱金属离子选择性电极的原材料。聚醚与碱土金属离子也形成较稳定的穴合物。

聚醚的氧原子可为 N 或 S 原子所取代。取代后与碱金属和碱土金属离子所形成的穴合物即不稳定, 但与其它类离子如 Ag⁺, Tl⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ 的化合物的稳定性则增高。例

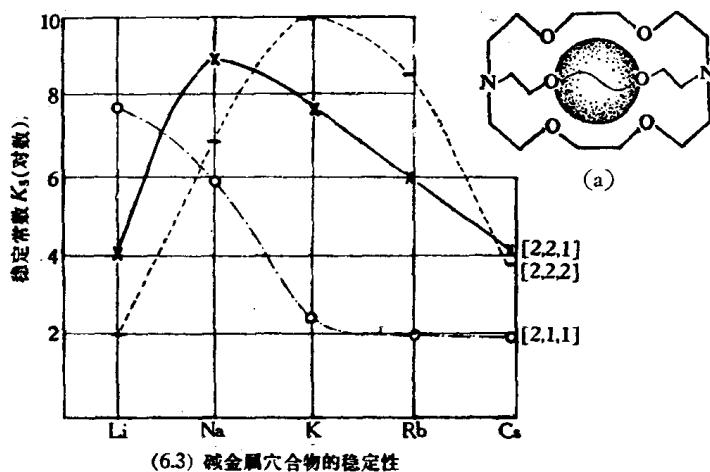
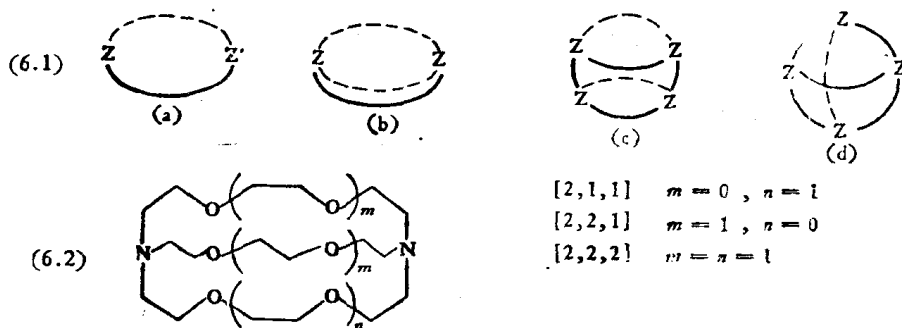


图 6 聚环和聚多环穴合剂及穴合物的稳定性

如,把聚醚 $[2, 2, 2]$ 的一个 $>O$ 改为 $>NCH_3$, $Pb(II)$ 络合物的稳定性就提高 10^3 倍, $Cd(II)$ 的提高 10^5 倍。

由以上所述可见,穴合剂的选择性和所形成的穴合物的稳定性是极受穴合剂环的多寡、大小,配位原子是 O、S、N 或 P 和其上的取代基团以及结构的拓扑等因素的影响。因此,有人认为调节这些因素应可能使穴合剂的选择性达到如此高的地步,以至能够从海水中提取铀或金等贵重元素。总之,穴合物无论从基础理论的研究说,或从实际的应用说,都是一类前途未可限量的化合物。

四、生物无机化学

以上简介了几种新型的无机化合物,这里略述新辟的无机化学领域。首先是化学和生物学交界的生物无机化学。这一边缘学科是把无机化学的原理应用于解决生物化学的问题。现在知道,在很多生物过程中金属起着核心的作用。因此,一个重要的问题是金属存在的状态,以及如何发生这种作用。解决这个问题有两种途径。一是就生物本身含有金属的活性物质进行研究。但这些物质皆很复杂,不易研究,所以无机化学采取另一途径,就是利用较简单的化合物,对所要研究的作用加以模拟,以求对复杂物质作用的研究提供线索。前法可说是无机生物化学的,后法是生物无机化学的。例如,现在国际上在这方面的一个普遍重视的问题就是生物固氮。化学工业固氮是把提纯的氢和氮在 $500^\circ C$

和 350 大气压下, 在铁催化剂上合成氨。全世界年产氨约五千万吨, 但固氮细菌在常温常压下, 从空气和水, 年产氨二亿多吨。1965 年, 生物化学家从固氮细菌里分离出两种固氮酶。一种是含铁钼的蛋白, 分子量约 270,000, 含有 2 个钼、约 30 个铁和 30 个无机硫和半胱氨酸硫残基。另一种是铁蛋白, 分子量约 40,000, 含有 4 个铁、4 个无机硫和 4 个半胱氨酸硫残基。要使这两种酶还原 N_2 , 必须外加还原剂(如连二亚硫酸或四氢硼钾)和阳离子(如 Mg^{2+}) 以及三磷酸腺苷。铁钼的结合状态以及在这里和在细菌体内怎样起固氮的作用, 虽有大量的研究工作, 至今还多属臆测。

无机化学家在 1965 年首次合成了下列分子氮络合物:

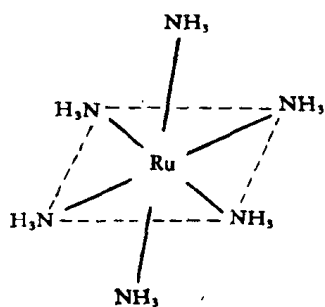


图 7 分子氮络合物

当时认为络合物化学固氮即可实现, 故氮分子络合物的合成风行一时, 至今制备成功的氮分子络合物不下二百种, 但只有个别的能使氮分子还原为氨, 即钨的二甲基苯基膦配合两个氮分子的配位化合物, 溶于甲醇后, 加浓硫酸, 就释出一个氮分子, 另一个氮分子经质子化而产生氨:

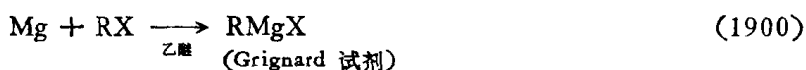
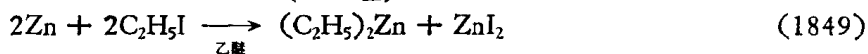
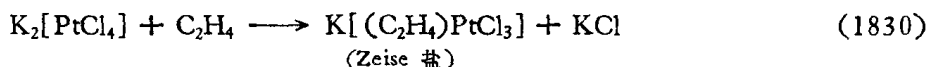


在室温时, 此反应进行很快, 但并非催化反应, 因为 $W(VI)$ 产物不再与氮作用。而且反应的机制也不清楚。因此, 生物固氮问题的解决将在无机生物化学和生物无机化学两者研究的会合之日, 而这日子的到来尚有待两者的继续努力。

酶是生物的催化剂。生物酶不下千种, 三分之一以上皆含金属, 称为金属酶。固氮酶仅是其中之一。金属在酶中作用的机制都不甚清楚, 有待研究。在生物体中金属也不仅对变化过程起催化作用, 而且涉及许多生命活动, 如器官的功用, 肌肉的伸缩, 细胞的分裂, 神经脉冲的传递等等。但是与金属离子相结合而产生的分子结构, 以及如何发生这类作用, 都是需要研究的问题。因此, 生物无机化学将为今后研究的一个最活跃领域。

五、有机金属化学

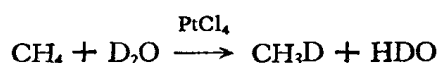
无机化学的另一新辟领域是有机和无机交界的有机金属化学。发现较早的有机金属化合物有以下几种:



Zeise 盐发现得最早,但它的结构以及其中有机分子乙烯如何与铂离子结合,则是到百余年后,也就是在本世纪五十年代初才弄清楚。一般地说,周期系的主族金属容易与碳成键,所以镁的 Grignard 试剂和二乙基镁比较稳定。过渡金属具有 d -电子,除与有机配位体形成 σ -或 π -键外,还有反馈作用,使络合物稳定。配位数饱和也是稳定的一个重要因素。

前面已经提过的夹心化合物、笼状化合物、簇状化合物和穴合物多数都是有机金属化合物。它们的新型结构和新的成键方式除了为无机化学的基础理论研究提供重要的资料而外,还有作为有机制备的试剂和中间产物、化工生产中的选择性高和活化力强的催化剂以及有医疗、解毒、杀菌等高效的药剂的重要用途。

上面也提及小分子中氮分子的络合物是较近才发现的。但至今甲烷的络合物尚未制得。初步的迹象只是甲烷在 100°C 在 PtCl_4 上与重水 (D_2O) 有同位素交换:



没有铂络合物存在,需在 1000°C ,即在甲烷的热解温度才有同位素交换。在较低温度的交换表示 Pt 与甲烷接触,使 $\text{C}-\text{H}$ 键减弱,促进 D 与 H 的交换。

有机金属化合物的研究已经有自己的专门刊物。文摘有《有机金属化合物》(*Organometallic Compounds*),创刊于 1961 年,初为月刊,现为双周刊,专门杂志四种,其中《有机金属化学杂志》(*Journal of Organometallic Chemistry*),创刊于 1963 年,初为双月刊,次年改为月刊,1971 年改为半月刊,1974 年改为周刊。有机金属化学研究发展之速,于此可见一斑。据统计,已知的化合物,从化学有史以后到第二次世界大战结束(1945 年)约有 100 万种;从 1946 到 1959 年,又增加了约 100 万种,相当部分为金属有机化合物,从 1960 到 1971 年,加速发展到 154 万种,所增加的大部分为金属有机化合物。由此可以想象,在今后一段时期内有机金属化学的巨大发展。

六、经典无机化学

以上简略地介绍了新型的金属化合物和新兴的无机化学领域。是否经典的无机物已经研究完了,已经没有问题而无所作为了?当然不是。我们只要看一下英国化学会编辑的《年报》(Annual Report)中的无机化学部分的元素分论,即可见从第一族到第八族几乎每个元素每年皆有新的发现、新的资料。拿最古老的元素硫来说,从古代的炼丹家起就从事研究,直到现在的无机化学,在 1976 年美国化学会成立 100 周年的纪念年会上,无机化学组宣读的 170 多篇论文中有 20 篇是关于元素硫和它的二元化合物的研究报告。其中有人提出,硫的结构究竟如何还一言难尽。平常说硫是八元环 (S_8),实际上除 S_8 外,还有 $\text{S}_{5,6,7,9-12,18,20,24}$ 。影响这些结构稳定性的因素很多。在溶液中,如溶剂的种类、稀释度、温度、液压和所用的形成反应皆与硫的形态有关。在二甲基亚砷 $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ 这类电子偶合体 (EPD) 溶剂中,硫要产生不同颜色的带负电荷的 S_7^- (黄), S_7^- (蓝), 和 S_4 (红),皆与 S_m^- (黄) 负离子处在平衡中。硫的二元化合物目前研究得较多的是与氮的化合物。由 S_2N_2 合成的 $(\text{SN})_x$ 多半为金黄色固体,具有超导性质。这种“聚氮硫”虽在 1910 年即已制成,但它的导电潜力到最近才被发现。由于这类各向异性的固体的导电性质对杂质极为敏感,因此吸引人的注意。

以上举例只是要说明无机化学所研究的绝大多数元素虽是早就发现,但由于新化合物的合成、化合物合成方法的更新、研究手段的进步和新的生产实际的需要,新的反应、新的结构和新的理论会层出不穷。无机化合物的研究应是无止境的。

上述 1976 年举行的美国化学会成立 100 周年纪念会有二十多个国家参加,所以实际上是一次国际性化学学术会议。会议中宣读的论文以无机化学组为最多。在今年三月举行的第 175 次年会的通知中说,这次会议中节目最多的是无机化学组。由此可见,国际上无机化学复兴后已在蓬勃发展,蒸蒸日上。

环顾我国的无机化学,可以说还有待复兴,因为在化学各分支学科中,无机化学的力量最为薄弱,队伍最小,工作最少。这是迫切需要改变的现象,因为从培养化学专门人才说,高等学校的无机化学是第一门化学基础课,是化学教育基础的基础。无机化学课的师资不充实,教学质量不高,势必影响后行的课,就一定影响所培养人才的质量。再说科研,前已指出,无机化学的范围极为广泛,已经渗透到许多学科。如果无机化学不能提供适当的力量,一定会牵制有关方面的迅速发展。特别是许多生产实践中存在的问题急待解决。例如,攀枝花的钒钛铁矿和红格矿贮量庞大,其中与铁共生的钒、钛和铬总含量均占世界矿藏的重要地位。但因缺乏基础研究,综合利用的问题未获解决,故前者矿中的钒只部分收回,部分则飞散天空,严重污染大气。钛则作为尾矿,全部抛弃,泻入金沙江,悬浮在水中,顺流而下,经长江出口,与海水接触后,沉淀下来,货弃于水,另一方面却需要进口这些金属。这种不合理的状况必须迅速改变。首先要培养和征集大批的无机化学人才,充实无机化学的科研队伍,大力开展工作,解决实际问题 and 开展基础研究,同时并进。尤望我化学界同志共同努力,团结协作,务使无机化学的复兴在中国尽早实现,为在本世纪内建成现代化的社会主义祖国做出贡献。

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。当时链式反应理论已经成熟,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地生产、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越来越深入地认识和理解,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 年几个国家高分子的产量,表 2 是全世界和其中几个国家从 1955 到 1975 年塑料消耗量,并附有 1980 年的估计数字。

表 1 1974 年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

从表 2 我们可以看出全世界塑料消耗量,从 1955 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。

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

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 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:万米³)

	1968 年	1973 年
高分子总计:	1130	2000
其中:塑料	735	1400
合成橡胶	228	310
合成纤维	167	290
金属总计:	~1200	1640
其中: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

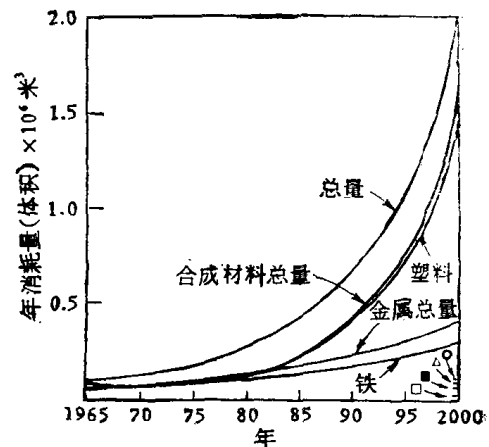


图 1 各种材料年消耗量

○ 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,美国高分子年产量已超过钢铁年产量的总和,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,全世界塑料体积按年平均消耗量计,将开始超过铁;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。

Houwinck 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。

Houwinck 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”,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