

二、高分子化学及其工业蓬勃发展的 20 年

高分子化学发展中的一个重要突破是耐纶—66 的合成，这是第一个合成纤维。卡罗泽斯(W.H.Carothers)从 1929 年开始研究了一系列的缩合反应，从而导致 1935 年试制成功了耐纶—66，并于 1938 年实现了工业化生产。他在这一发明中虽然应用的也不过是熟知的二元醇(或胺)与二元酸，通过熟知的缩合反应。但他之所以能够合成分子量高达二万左右的聚合物，主要是他采用了远远超过现行有机合成的一般规程。例如，他在进行高分子缩聚反应时，反应物配比要求很严格，相差不得超过 1%，反应程度又必须超过 99.5%。由于他突破了有机合成的这些常规，从而才有可能发现了缩合聚合的规律。

卡罗泽斯(Carothers/Wallace Hume, 1896—1937)美国工业化学家。他是一位教师的儿子，勤苦地读完了大学。1924 年在伊利诺伊大学获哲学博士学位，以后在伊利诺伊和哈佛任化学讲师。1928 年进杜邦公司任有机化学研究部主任。卡罗泽斯的早期工作在于把电子理论应用于有机化学，但在杜邦公司他主要从事聚合反应方面的研究。他的第一项伟大的成功是生产了合成橡胶氯丁橡胶(1931)。他在研究乙炔时发现，盐酸和乙烯基乙炔反应便产生 2—氯代—1,3—丁间二烯(氯丁二烯)，它很容易聚合产生一种在某些方面优于天然橡胶的聚合物。在系统寻求类似丝和纤维素的合成物时，他制备了很多缩聚物，特别是聚酯和聚醚。1935 年用己二酸和己撑二胺缩聚获得了一种聚酰胺，它具有优良的性质，并在 1940 年开始大规模生产，这就是尼龙 66。但是卡罗泽斯并没有活到能看到他成就的结果；尽管他非常成功，但却不能忍受大萧条的折磨。他自杀了，年仅 41 岁。

高分子化合物分子量测定方法的出现对高分子化学的建立是一个很大的推动。1940 年斯维德贝格(T.Svedberg)发明的超离心法可以直接测定从几万至几百万的分子量，并且还可以测出分子量的分布。与此同时，施陶丁格的粘度与分子量关系的公式也得到进一步改进，从而成为最广泛应用的分子量测定方法。此外，渗透压法以及光散射法也相继成为有效的分析手段。

涤纶纤维是 1940 年英国人温费尔特(T.R.Whinfield)与狄克逊(J.T.Dickson)首先合成的。1941 年进行纺丝，发现具有很好成纤性能。但由于第二次世界大战的影响而被搁置。到 1945 年，英国卜内门公司才进入工业化研究。由于苯二甲酸纯化的困难，1946 年温费尔特又改用对苯二甲酸二甲酯与乙二醇为原料，于 1950 年建成了年产 5 万吨的大厂。以后，各国也相继生产，在 70 年代，它已经成为合成纤维中发展最快、产量最大的品种。

卡罗泽斯的助手弗洛里(P.J.Flory)于 1936 年曾总结了一系列缩聚反应，从而又提出了缩聚反应中所有功能团都具有相同活性的基本原理。他一方面提出缩聚反应动力学，另一方面还提出了分子量与反应程度之间的定量关系公式，对缩聚反应的研究奠定了良好的基础。

美国聚合物化学家弗洛里(Flory, Paul John 1910—1985)，1934 年在俄亥俄州立大学获博士学位，然后同卡罗泽斯一起工作，为研制尼龙和氯丁橡胶作出贡献。他先后在康奈尔大学和梅隆学院(即现今的卡内基梅隆大学)执教。1961 年起任斯坦福大学化学教授，1975 年退休。弗洛里是 30 年代开始研究聚合物性质的化学家之一。当时一个特别重要的问题是聚合物分子没有一个确定的大小和结构；得到的聚合物材料是由大量不同链长的大分

子组成的。弗洛里使用了统计学的方法探讨了这个问题，获得了表明链长分布的表达式。在进一步的工作中，他发展了非线性聚合物的理论，它涉及分子链之间的交叉键合。他指出了这类伸长结构如何能从线性聚合物溶液中形成。特别具有革新意义的是“弗洛里温度”的概念——一种对聚合物的性质能够进行有意识地测定给定溶液的温度。在后来的工作中，弗洛里考虑到橡胶和类似聚合物的弹性。出版了两本权威著作《聚合物的化学原理》和《链状分子的统计力学》。因为他在该领域中的主要贡献，弗洛里被授予 1974 年诺贝尔化学奖。

关于橡胶弹性，1932 年 K·H·迈厄尔 (Mayer) 等已经指出：从热力学基础来分析，橡胶未伸长状态就是高熵状态。同年，库恩 (W·Kuhn) 应用统计力学原理计算了长链分子伸长与未伸长时末端距的几率，并在 1938 年提出粘弹性能的松弛公式与机械模型。

卡洛泽斯在 40 年代已把当时的合成高分子化合物大体上分为两类，一是从缩合反应得到的缩合高分子，另一是从加成反应得到的加成高分子。加成高分子的蓬勃发展成为这个时期的主要内容。

关于合成橡胶，首先是美国人纽兰德 (J.A.Nieuwland) 和柯林斯 (R.T.Collins) 由乙炔得到 2—氯—1,3—丁二烯聚合成为氯丁橡胶，并于 1931—1932 年由 W·H·卡洛泽斯在杜邦公司实现了工业化生产。不久后德国在 1934 年采用乳液共聚合生产了丁苯橡胶和丁腈橡胶。第二次世界大战中，美国通过全国合成橡胶协作计划，大量生产了丁苯橡胶。当时苏联仍然只生产丁钠橡胶，无论强度、耐磨、发热性都远不如丁苯橡胶。1948 年，美国又开始生产低温丁苯橡胶。

烯烃聚合与热塑性塑料工业的兴起是这个时期的中心内容。

首先应提到聚氯乙烯，虽然氯乙烯的聚合早在 1912 年已经发现，但一直无法加工。至 1928 年，氯乙烯与醋酸乙烯共聚合成功，这样一来，由于它具有了内增塑性质，而使它能够被加工了。于是在 1935—1937 年，美、德等国都将其实现工业化。1932 年发现增塑剂后，英国卜内门公司于 1937 年应用磷酸酯增塑剂生产聚氯乙烯，用它来代替某些钢材，用于制造化工设备，从此聚氯乙烯很快便成为产量最大的热塑性塑料了。

其次是聚苯乙烯，德国在 1930 年、美国在 1934 年已经生产聚苯乙烯，作为优异的高频绝缘材料。第二次世界大战后，原来生产丁苯橡胶的苯乙烯转为民用，聚苯乙烯及其共聚物才获得迅速发展，在美国成为热塑性塑料的第二大品种。1947—1951 年间，美国人达勒留 (E.F.Dalelio) 与孔宁 (C.Kunnin) 成功地合成了聚苯乙烯的正型和负型的离子交换树脂。

1927 年，罗姆—赫斯公司在德国，其后又在美国生产了聚甲基丙烯酸甲酯——有机玻璃。在 40 年代中期，开始生产水溶性高分子聚丙烯酰胺，用于选矿絮凝、水的净化以及石油钻探等方面，显示出它具有重要和广泛的用途。聚丙烯腈合成纤维是 40 年代后期的产品，但发展很快，现在已成为合成纤维中的第三大品种。

聚四氟乙烯是线形高分子而具有耐高温 (250) 特性的最早的典型例子，既有优异的耐化学腐蚀性能，又有很好的电绝缘性能。1938 年发现了四氟乙烯的聚合，于 1950 年美国杜邦公司实现了这种塑料的工业化生产。

高压聚乙烯是利用便宜的乙烯聚合为具有支链的线形高分子的典型例子。1933 年，英国卜内门公司的弗塞特 (E.W.Fawcett) 应用耐 3000 大气压

的高压釜在 170 及 1400 大气压下研究由乙烯与苯甲醛的合成反应时，发现器壁有白色固体聚合物，在重复试验时曾造成严重的爆炸事故。至 1935 年又重新试验，才得到成功，即得到所谓高压聚乙烯，它能应用于制造海底电缆及高频雷达设备。1939 年英国卜内门公司将其正式工业化，1943 年以后各国相继建厂生产。

上述各类乙烯类高分子都是通过自由基加成聚合反应而得到的。当时经典有机化学几乎不包括自由基反应。但不少工业部门已经建立了高分子的合成与应用的研究机构，并资助大学建立研究室，于是乙烯类自由基聚合反应的基本理论研究也成为这个时期化学家们十分重视的课题。

关于乙烯类高分子的链结构，在 1938—1942 年间，经马维尔 (C.S.Marvel, 1894—?) 研究证明，大多数单体是按头尾相接方式形成主链。1940 年普莱斯 (C.C.Price) 又证明是引发剂分解出来的自由基以共价键方式连在聚合物一端而成为端基的。1943 年，梅育 (F.R.Mayo) 通过研究溶剂的链转移常数，从而提出链转移方程式。

关于引发剂的问题，在 1946—1949 年间，巴特利特 (P.B.Bartlett) 对于过氧化物，1949 年奥弗贝格 (C.G.Overberger 1920—) 对于偶氮异丁腈及其有关化合物，1946 年伊文思 (M.G.Evans) 对 H_2O_2 与 Fe^{++} 的氧化还原体系，分别进行了深入的研究。

对于加成聚合反应，人们通过分子量测定，发现先后形成的聚合产物其分子量不像缩聚反应那样有很大差别，所以推断它不是逐步反应，而很可能是链式反应。1935—1938 年间马克 (H.Mark, 1895—1992)、布莱登白赫 (J.W.Breitenbach) 和舒尔茨 (C.V.Schulz) 等根据链式反应中的稳态假定分别得出聚合速度动力学方程。马维尔 (于 1940 年)、舒尔茨 (于 1938 年) 并通过实验对该方程加以证实。随后瓦尔 (F.T.Wall) 等又提出关于竞聚率的测定与共聚合方程；阿尔弗莱 (T.Alfrey)、普莱斯提出 Q_e 公式 (于 1946 年)。在 1945—1947 年间巴特利特、伯内特 (G.M.Burnett)、梅尔维尔 (H.W.Melville) 又通过间歇照射光聚合方法测定了聚合反应中的各种速度常数。于是自由基聚合反应机构与动力学的研究进入了比较完善的阶段，从而自由基化学也获得了迅速的发展。