

第十三章 高分子化学及高分子合成工业的发展

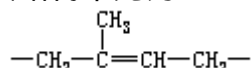
一、大分子概念的提出及高分子化学的建立

尽管从 19 世纪中叶至 20 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，从酚及醛合成了塑料，取得显著成果，并且建立了相应的工业。但在当时，无论是天然的还是合成的高分子化合物，对其结构，还都是不清楚的。

关于纤维素与淀粉，虽然在 1913 年经维尔斯泰特 (R. Willstätter)、崔希曼斯特 (L. Zechmeister) 等的研究，已经确认为它们具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的通式，而且它们的水解产物都是葡萄糖。但直到 1922 年，霍厄塞 (E. Heuse) 还认为是由于它们的环状二聚体通过“部分”价键而聚集在一起才导致它们的溶液具有橡胶的性质。

关于蛋白质，尽管 1906 年 E·费歇尔已经提出了它是具有 $\begin{array}{c} \text{—N—C—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ 的多肽结构，而且已合成了分子量接近 1000 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 20 世纪初，它的经验公式以及异戊二烯的结构都已确定，并且通过臭氧法测定了其结构单元为：



但是，如果橡胶分子是呈直链形式的，那么其末端基团在当时还未能确定。于是，1904 年海立斯 (C.H. Harries) 采用了二聚环式结构。1910 年毕克斯不同意海立斯的环式结构单元，因为天然橡胶通过干馏并不能得到这个环式结构单元。而且天然橡胶与溴反应后仍然保留有胶体性质，但此时却已经没有双键，更不可能再有“部分”价键。这可以说明：认为天然橡胶分子是环状结构单元靠“部分”价键结合成直链的见解是缺乏根据的。由于末端基团问题未能解决，他仅仅认为天然橡胶至少是八聚环式以上的结构单元。1914 年，海立斯也就修改天然橡胶的结构为 5 - 7 聚环式结构单元的聚集式。同年卡斯帕里 (W.A. Caspari) 利用橡胶稀溶液用渗透压法测定其分子量，再通过外推至无穷稀溶液，计算出它的分子量大致为 10 万，但是他怀疑溶液的浓度对分子量很有影响，因此并没有相信这个数据。

关于合成酚醛树脂，贝克莱也认为他在聚合反应 B 阶段所得到的树脂是由六个苯环和七个甲醛分子组成的大环。

由于高分子溶液具有橡胶体性质，因而受到当时胶体化学概念的影响极大。1862 年，格雷阿姆提出“胶体”这个名词，以反映出这类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，而对容易渗透的化合物他则叫做“晶体”。后来，1907 年奥斯特瓦尔德 (W. Ostwald, F·W·奥斯特瓦尔德的儿子) 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。因此晶体在一定条件下可以转化为胶体这一见解，就逐渐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，进而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，但这一词在这些场合却成了小分子的物理集合（缔合）的同义语。

虽然有个别化学家提出天然橡胶分子是高分子量的大分子的概念，这些大分子的溶液具有胶体性质。但是，这种大分子的概念在当时没有立即被广泛接受，不少化学家仍然支持环式结构的见解。

1926年，斯本先（Sponsier）和多尔（Dole）指出：前人用X射线测定纤维素及拉伸橡胶的晶胞，看到它们与相应的小分子极为接近，因此便错误地认为整个分子不会大于晶胞。但他们认为纤维素分子是可以从一个晶胞通过晶格长入另一个晶胞而成为直链形状的。1928年施陶丁格同意这个意见，并指出纤维素及橡胶分子的晶胞的大小或晶体的大小都与线形高分子的长度无关。因为一个大分子可以通过好些晶胞从一个结晶区通过一个无定形区，然后再进入另一结晶区。这是对当时环式结构错误见解的一个指正。1928年，迈耶（Mayer）和马克（Mark）提出橡胶分子的硫化就是使大分子间形成共价的交联，从而区别了线形高分子与网状高分子。1930年施陶丁格又进一步提出高分子稀溶液的粘度与它们分子量之间的定量关系，从而进入定量测定高分子分子量的阶段。1932年，他发表了第一部关于高分子有机化合物的总结性论著。于是，从大分子概念的提出又进一步迈入了高分子化学的建立阶段。

德国化学家施陶丁格（Staudinger/Hermann，1881—1965），哲学教授之子，曾在慕尼黑大学和哈雷大学受教育，1903年获哈雷大学博士学位。1926年起任弗赖堡大学教授，直到1951年退休。

1922年施陶丁格将大分子这一术语引入化学，他继而提出非正统的观点，认为分子不能达到想多大就多大是没有道理的。他争辩说链状分子几乎可以构成任何长度，因为原子是以正常价键联系在一起。这种观点现在看来是平常的，但在当时认为是很奇怪的，有些人认为它是荒唐可笑的。一般公认的观点认为分子量超过5000的分子是很多小分子以A·维尔纳的副价而成的聚集体。1926年施陶丁格在苏黎世化学会上在暴风雨般的气氛中面对他的最严厉的批评家为自己的长度理论作了辩护。过了几年，由于T·斯韦德贝洛（Svedberg）发明的超离心机才使问题彻底解决，结果证明对施陶丁格有利。此后经过10年，施陶丁格的说法逐渐站住了脚。特别起作用的是X射线结晶分析的结果证明他的说法无误。当时，聚合产物在工业技术中的用处也不断增加。于是塑料工业便蓬勃发展了起来。这时才明白施陶丁格的聚合产物分子结构的学说，对塑料工业的发展是十分重要的。施陶丁格的工作便形成了一个发现塑料材料和改变塑料性能的坚实理论基础。正是由于他的成就，塑料才发展那么快。而且他的工作对纯粹科学的发展也有很大的影响。最后大家终于承认了施陶丁格的工作是化学中最为重要的成就之一。由于“他在高分子化学领域中的发现”，授予他1953年诺贝尔化学奖。