

三、50 年代以来的现代高分子化学与工业

50 年代的高分子化学与工业又发展到一个新的阶段。从原料来说，采用了来自石油的丰富而便宜的烯烃；从所得高分子材料来说，具有耐热超过 100、耐化学腐蚀而又容易加工成型的良好性能；从聚合反应来说，它是既能控制链节构型又能控制构象的定向聚合反应，而且还是能控制分子量与分布的负离子聚合反应；从所用催化剂体系来说，其中都含有金属有机化合物。

1953 年，德国普朗克研究所的齐格勒 (K. Ziegler) 首次将他在常温常压聚合所得的聚乙烯展出；他所用的催化体系为 $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$ 。1955 年建立了第一个低压聚乙烯工厂。齐格勒三十多年来，一直研究金属有机化合物，特别是铝有机化合物，对烯烃的反应取得了重要成果，这些成果，既导致聚合反应进入了新的阶段——络合负离子聚合反应，又将金属有机化合物应用于工业生产，从而使金属有机化合物化学发展到一个新的阶段。

德国化学家齐格勒 (Ziegler, Karl, 1898—1973)，牧师之子，1923 年获马尔堡大学博士学位。以后在法兰克福、海德堡和哈雷任教，直到 1943 年任马克斯·普朗克煤炭研究所所长。齐格勒和 G·纳塔因发明了齐格勒—纳塔催化剂而共获 1963 年诺贝尔化学奖。

最早的聚乙烯塑料是单纯地把乙烯分子聚合成含有上千个乙烯单元的长链而制成的。然而，实际上链的完整性由于支链的增多而易于遭受破坏，这些支链削弱了塑料，使塑料具有比水的沸点稍高一点的沸点。1953 年齐格勒引进一组催化剂，它能阻止支链产生，而且能生成强得多的塑料，其中一种可浸泡在热水中而不软化。催化剂是一种含有像钛和铝离子这样的有机金属化合物的混合剂。新方法还有一些附带的优点，较之旧方法要求低得多的温度和压力。

1955—1956 年间，意大利纳塔 (G. Natta) 将齐格勒催化剂进一步改进为 $-TiCl_3$ 与烷基铝体系，使之能适用于丙烯的聚合，并且得到了高产率、高结晶度的、能耐 150 温度的聚丙烯，这种新产品被称做定向聚丙烯，或叫全同构型 (isotactic) 聚丙烯。

意大利化学家纳塔 (Natta; Giulio, 1903—1979)。就读于米兰工业大学，1924 年以化学工程方面的论文获博士学位。历任帕维亚大学 (1933—1935)、罗马大学 (1935—1937) 以及都灵大学教授 (1937—1938)。1939 年重返米兰任工业大学教授。因发明齐格勒-纳塔型催化剂而和齐格勒共享了 1963 年诺贝尔化学奖，成为获得化学奖的第一位意大利人。

纳塔早期的工作在 X 射线结晶学和催化剂方面。1938 年他开始在意大利组织合成橡胶方面的研究。这项工作导致他在聚合物化学方面作出一系列发现。1953 年，齐格勒将铝有机化合物与钛、锆、钼、钴等重金属一同作制备高聚物的催化剂，因而发明了常压生产聚乙烯的方法。齐格勒的开创性工作，由纳塔在几个关键的地方进行了研究。纳塔的主要成就在 X 射线衍射的结构分析方面。其成就之一就是丙烯加成聚合物的研究。丙烯是与乙烯相邻的高级同系烃化物，将乙烯的一个氢原子换成甲基即得到丙烯。丙烯聚合后，得到的聚合物可有三种不同的结构。第一，甲基侧链无规则地分布在聚合物的两侧；第二，甲基全部分布在聚合物的同一侧；第三，甲基交替一边一个地分布在聚合物的两侧。此外，还有种聚合物的结构，纳塔把它叫做立体嵌段高分子，这种结构的聚合物中甲基在很长的链段中分布在某一边而在其他长

链段中都分布在另一边。纳塔在实验中发现了不同于齐格勒型的催化剂 -TiCl_3 可以进行有规立构聚合反应，得到高产率、高结晶度能耐 150 的聚丙烯。他还在催化机理的关键性问题上作出了很重要的工作。由于纳塔的工作，我们才对聚合物的结构与其工艺性质间的关系有了深入的而且是很重要的了解，这一点是很重要的。过去，人们可以制得与从橡胶树浆得的橡胶和杜仲胶很接近的产物，而齐格勒和纳塔的工作使我们能够制得与天然的橡胶或杜仲胶完全相同的产物。虽然过去大自然在这一方面“垄断”得很紧，但是终于被突破了。

1957 年意大利蒙特凯蒂尼 (Montecatini) 公司首先建厂工业化。纳塔采用新的 Ti-Al 催化体系，使得 α -烯烃的加成聚合发展到一个新的高度，即定向聚合。由此而导致 60 年代出现了新型合成橡胶。

虽然在 19 世纪中叶已经知道天然橡胶的结构单元是异戊二烯，但是企图从异戊二烯聚合成天然橡胶一直没有成功，主要原因是当时没有能够找到控制顺式构型的催化体系。隔了一百多年，古特里奇 (Goodrich) 公司采用 $\text{TiCl}_4\text{-R}_3\text{Al}$ 催化剂，于是得到了顺式构型高达 96% 的聚异戊二烯，它被称做合成天然橡胶。与此同时，弗爱斯通 (Firestone) 公司采用 RLi 或 Li 为负离子催化剂，也得到了 95% 的顺式聚异戊二烯，而且分子量分布较为狭窄，并且基本上没有支链。但是直到 70 年代，合成天然橡胶并没有很快发展，主要原因是单体成本较高，因而单体合成成了问题的关键。

负离子聚合不仅能控制构型，而且因为没有链终止，所以也能控制分子量与分布，因而发展了嵌段共聚。例如能够注射成型的所谓“SBS”热塑性橡胶 (TPR)，其分子的中间一段是分子量大约为 8 万的聚丁二烯橡胶。两端的两段都是分子量各为 2 万的聚苯乙烯塑料，它是在室温下以聚丁二烯为连续相，聚苯乙烯部分为分散相而起到交联作用而合成的。

对于结晶性高分子的结构，包括构型、构象及形态的研究，成了 50 年代高分子研究的另一重要课题。

纳塔成功地开展了 α -烯烃的定向聚合，并且测定它们的构型，此后他又进一步研究这些结晶高分子链的构象，从而测定了各种定向聚 α -烯烃的螺旋型 (Helical) 型式。60 年代以来高分辨核磁共振，成了研究链构型序列的有效工具。

利用电子显微镜进行结晶性高分子形态学的研究，已经取得了极其重要的成果。1957 年凯勒 (A.Keller) 得到聚乙烯的高分子单晶，研究了它的微观结构，从而提出单晶的基本结构单元是层状以及形成层状的链折叠理论。与此同时，勃恩 (C.W.Bunn) 及凯勒等得到高分子球晶，经过进一步研究发现，在外力 (冷拉) 条件下，球晶结构的变形对于加工成型 (成纤或成膜) 关系极大。

在 60 年代高分子化学工业的发展史上如果说 40 年代人造纤维产量超过了当时的羊毛产量可以作为一个特征的话，那么 50 年代的特征就是塑料的产量先超过了铝，随后又超过了铜和锌，它以二倍于钢铁生产的增产速度 (每年增加 12—15%) 逐步代替着金属、木材与水泥等结构材料。从石油化学工业基础所提供的原料来说，其 80% 左右的产品被用来合成高分子材料。

60 年代的高分子化学又有了新的特征。为了适应当时宇宙飞行与航空事业的发展需要，对于耐高温高分子的合成与研究出现了高潮，所谓耐高温的标准是通过热失重分析 (TGA) 能在 500 (氮气中) 或 300 (空气中) 至

少能维持一个月，第一类耐高温高分子是芳香族聚酰胺，其典型例子有诺梅克斯（Nomex）纤维、B 纤维与对位耐纶。第二类是芳香族杂环高分子，通过环化缩聚反应而得，它们是从上千个品种中筛选出来的几种，已经成功地用于宇宙飞行器的结构材料。例如属于芳香族聚亚酰胺的 H 薄膜与聚苯并咪唑（PBI）可以用作耐 500 - 600（空气中）的深层钛钢结构、粘合剂、密封材料、轴承以及耐火焰纤维等。第三类是属于梯形结构高分子，例如耐 600 的 BBB 纤维与耐 4000 作为烧蚀材料的碳纤维，它是借把聚丙烯腈经 1500 的高温处理得到的，可用作火箭的头部结构材料。

70 年代以来，高分子化学与工业又有了新的发展。在进一步向大型工业化发展的同时又发展出了精细高分子。

(1) 聚烯烃的高效催化剂（第二代催化剂）：它将原来的催化效率提高约 100 倍左右。高效催化聚乙烯的生产现在已经工业化，高效催化聚丙烯的生产也接近工业化，一方面可以降低成本 20% ~ 30%，另一方面有利于建立年产 5 万 ~ 10 万吨大厂。因此低压聚乙烯与聚丙烯的产量正在接近并有超过高压聚乙烯的趋势。

如今纳塔所取得的这项研究成果仍不断扩大、方兴未艾。利用聚丙烯制成的塑料、纤维和橡胶有很大的发展。例如 1957 年秋，意大利在世界上首次建成年产 6000 吨聚丙烯的装置，经过 20 年后，其生产能力已达 500 万吨以上。80 年代后期，以聚乙烯和聚丙烯为主构成的聚烯烃塑料，全世界生产能力在 1000 万吨以上，约占全世界总产能的三分之一。聚丙烯纤维也获得迅速发展，在全世界范围内，它的产量仅次于尼龙、聚酯和聚烯腈三大品种，居于第四位。1974 年世界产量近 50 万吨，约占合成纤维总产量的 5%，而且以年平均 20% 的增长率递增。

(2) 高强度的高分子材料：除了用无机化合物来增强塑料强度外，现在已经又发展出了用高强度碳纤维增强的高分子复合材料，它已经被用来代替火箭与超音速飞机的金属机身。甚至用这种复合材料来代替大跨度桥身的结构钢与钢索的尝试也正在进行中。与此同时，用以研究复合材料的多相结构体系的扭摆分析（TPA）与扭带分析（TBA）及扫描电子显微镜（SEM）都已经成为广泛应用的有效手段。关于多相体系的增强与劣化理论都已开始深入研究。

(3) 具有特殊功能的高分子与生物医用高分子：70 年代以来，环境保护工作的开展促使离子交换树脂迅速地发展为离子交换膜与反渗透膜。因为它们能有效地应用于快速分析及分离过程，诸如废水净化、海水淡化、溶液浓缩、海水提铀及其它水相冶炼等等。

70 年代以来，水溶性高分子获得了迅速发展，聚丙烯酰胺既能作为废水絮凝剂，又能做为钻探泥浆减阻剂，水溶性聚环氧乙烷是减阻高分子，水中只要含百万分之二十五就能使水管中阻力下降 75%，它已被用于救火及其它急用水管和潜水艇的减阻航行。油溶性的聚异丁烯用量为百万分之六十，就能成为原油输送的有效减阻剂。

70 年代以来发展起来的、作为光抗蚀体的光敏树脂，一方面是做为新型印刷工艺的感光印刷版、快干油墨与无溶剂涂层；另一方面是用于电子技术中所需要的印刷电路与集成电路。因为它能适应半导体器件所需要的高精密度与微型化的要求，又能适应高频微波器件的光刻工艺以及化学刻蚀等方面的要求。另外还有一类所谓变色光敏塑料，它是用于制作能自动调节明暗的

目镜、太阳镜以及自动调节玻窗的。

40年代时，将聚甲基丙烯酸甲酯用作牙科材料，这是合成高分子应用于医学的开端，而现在已经发展成为一个新的高分子化学领域——生物医用高分子。合成高分子的人造皮肤已经能够完全代替真皮肤的移植，人体其它器官诸如骨、软骨、肌肉、腱、角膜与心瓣等也都能用合成高分子的制品代替植入了。因此，一门新的学科——人体内植学正在形成。如今生物医用高分子材料的研究正在成为热门。

不溶酶（或称固定酶、固相酶）是目前生物医用高分子的另一重要研究课题。酶是一种球蛋白，它对生物体内能量转换、食物消化以及其他生物化学反应具有极大的而又有特征性的催化能力。因此关于酶的研究，无论是对于基础医学（包括生命现象）或者是实际应用（包括发酵工业）都极为重要。诸如淀粉水解、蔗糖转化、酒类酿造以及抗菌素制药等。如果能将水溶性的酶固定化，一方面使固定酶能重复作用，另一方面能够连续操作，显然其意义是极为重大的。采用高分子凝胶将酶包藏在它的细微网格中的凝胶包埋法在工业上现在已经应用，但是采用高分子半透膜包裹酶的微胶囊法看来更为有效，更有前途。将高分子功能团与酶分子以共价键形式结合的固化法也有所发展，同样可以用来分离与纯化酶，已经应用于临床分析（例如酶电极分析）及亲和分析上，这种方法对于酶的催化原理和免疫化学的研究都极有帮助。此外，高分子药物无论是通过全合成或者微胶囊化都能导致提高疗效与长效化。关于模拟酶的合成一方面能导致人工合成酶，另一方面能促进合成新的特效催化剂，这些研究工作都在进行中，并已引起化学界与生物学界的极大注意。

时至今日，高分子化学已从有机化学分离出来，已经发展成为一个完全独立的二级学科。

由于它对于分子结构与性能之间的相互关系研究的最有成效，从而对于合成高分子的分子设计提供了有利条件。由于高分子化学的研究经常紧密联系着高分子物理，因而经常统称之为“高分子科学”。