



高性能高分子材料和高分子设计*

钱 保 功

(中国科学院武汉分院, 武汉)

提要 高性能高分子材料发展迅速, 其发展符合历史的“点~链~片~体”模式。

根据已有的高分子科学知识和理论, 有目的地设计合成和加工工艺, 以满足特定的高性能目标已成为必然趋势。为此, 作者提出了若干建议。

关键词 高性能高分子、点~链~片~体模式、分子设计

前 言

高分子材料科学与工程(或技术)简称“高材科工(技)”)发展的历史模式, 可与高分子凝聚态中的物理转变与化学反应的动力学

模式——即“点~链~片~体”这一模式相比拟(表1)。自从1925—1930年 Staudinger 的高分子线链型学说作为起点以来, 经过几个学科链的渗透交叉, 半个世纪已建成了高材科工(技)体系。它促进了塑料、橡胶、纤维三大

表 1 高分子进展的“点~链~片~体”模式

模式: 点 ~ 链 ~ 片 ~ 体

高分子凝聚态转变/反应的动力学模式*

本体结晶, 时空(t^n)函数 漆膜固化	晶核形成 t^{0-1} 漆酶催化二聚	链的一维折叠 t^1 漆酚催化聚成链	片晶的二维生长 t^2 漆膜交联成片	球晶的三维生长 t^3 漆红(麻、丝、纸)复合成体
--------------------------------	-----------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------------

高分子材料科技发展的历史模式

	从1830s初提 “聚合”到 1930s, Staudinger 线链型学说	四、五十年代: 高分子化学 高分子物化 高分子物理 高分子加工	五、六十年代: +材料科学与技术 +高分子科学与技术 +生物科学与技术	七、八十年代进入 “高分子时代” →(1) 高分子材料科学与工程体系 →高分子生物科学与工程体系 (2) 全世界塑、橡、纤年产量现达一亿吨, 消耗体积已超过钢、铜、铝的总和。 (3) 进行高分子设计 研发高性能高材, 功能高分子。工程塑料开创一新工业, 2000年将取代金属体积一半。
--	--	---	--	--

* 钱保功、唐敦庆 (1964)

合成高材工业的迅猛发展, 现在全世界的年产量已超过一亿吨, 消耗量按体积计已超过钢、铜、铝的总和。同期, 又研发成高性能高材

(同义语: High Performance Polymers,

* 在中国科学院化学学部6次会(1987年11月中旬, 无锡)上的报告。

Advanced Polymers, High Technology Polymers, 等等), 仅其中的工程塑料即开创了一门新工业, 体积增长速率按指数方式发展, 预计到2000年将会取代金属体积近50%, 相当于20%重量。这在化学合成材料科技史上是空前的, 科技成果能快速转化为巨大生产力。这也成为正进入“高分子时代”的标志之一。在我国, 则刚处于开始阶段, 试制了几种高性能高材, 有的已见诸生产和应用, 前途无限。

天然/合成高性能高材的进展

高性能高材, 在自然界早已设计并生成了千百万年, 如植物中的木材, 动物的骨牙、毛发、甲壳。它们的力学性能特别高, 如模量(硬度、刚性)、抗张强度、韧性(用到破损)、弹性、耐久性等都属特高水平。它们构造模式有线型的(纤维、腱、绞丝,), 分子量极高(可达几百万), 有柔性(蛋白质)或刚性(纤维素)的; 有片型的(皮肤、膜、叶); 还有叠层或交联成体型的(骨牙、贝壳)。更还有复杂的超分子或织态结构, 这在缓慢的生长过程中由各别体系自行长成的。同时还有高性能的天然高分子复合材料, 典型例子是木材, 现在地球上几千种, 存有约二亿吨。它有两个主组份: 半结晶的、分子量达几百万的纤维素刚性纤维, 被包埋在木质素基质中, 后者是非晶的, 由几种芳基化合物交联而成的三维网体。

至于合成的高性能高材, 从工程塑料开始, 也可制成任何形状和大小的纤维、膜片和网体。它们的基本组份也像其天然祖师一样, 长链高分子, 柔性或刚性的, 能排列和结晶, 也有非晶的树脂网体, 在其中能包埋住纤维。纤维和树脂能单独使用, 或复合成多组份的高材。它们包括有机的和无机的, 从聚烯烃到碳化硅, 从环氧树脂到聚苯并咪唑(PBI)。单个组份可以是均聚物或共聚物, 也可以是嵌段物、接枝物、或互穿网络(IPN)。在增强复合高材的制造技术上, 近年来发展出了热塑性

加工成型法和反应性一次大体成型法。

对合成高性能高材的高分子设计, 上述对天然高材主角的设计四原则仍然适用, 即取向、结晶、交联、以及应用刚性链。现以纤维为例, 在模量(刚性)和抗张强度方面有两种方法可提高性能: 其一是使柔性高分子的折叠链伸直, 例如用凝胶纺丝后再热拉伸的高密度聚乙烯, 如商品名 Spectra; 其二是将刚性高分子链如聚芳酰胺在浓硫酸溶液中进行液晶纺丝, 成为芳纶, 如商品名 Kevlar。两者的模量都达1000克/索左右。而正常蚕丝为80(涤纶为100), 经超拉伸后为460克/索, 并且能将抗张强度提高到25~30克/索; 而普通蚕丝为1.5(与涤纶同), 超拉伸的为15。再有, 如欲提高耐热性, 则要在主链化学结构上将柔性的碳链改变成刚性的芳链, 例如在聚苯乙烯的碳-碳共价键的主链上, 每隔一个碳原子挂有一个苯侧基, 其玻璃化温度 T_g 为100℃, 而聚对苯的主链全是具有 π 电子的芳环即苯核, 热分解温度 $>530^\circ\text{C}$ 。

合成的高性能高材包括: 热塑性工程塑料, 如聚醚亚胺、聚芳酯、ABS等聚苯乙烯类、聚芳砜等等; 热固性的如环氧树脂、聚醚亚胺、聚异氰酸酯、紫外光/电子束固化技术等; 还有共混物、合金、互穿网等; 液晶高分子有热致性和溶致性两种; 氟塑料和氟橡胶; 碳纤维和聚苯并咪唑; 硅橡胶和热塑橡胶; 还有高势垒高材, 如难渗气或水的、或渗气不渗水的包装材料; 如此等等。

此外还有换能高材, 即将一种能量转换成另一种能量。如减震降噪的高材, 系利用粘弹高材的阻尼性能, 将振动能或音频内耗成热能散逸掉, 现已研发出在不同温域内吸收不同频率噪音的高阻尼高材, 这就与高分子运动有关。再如压电高材如聚偏二氟乙烯, 能将力能转换成电能。至于导电高分子、光导高分子则属传递电能、光信息的高材, 如聚丁二炔和氮代聚甲基丙烯酸酯(有机玻璃), 近年来发展迅速。最近还有光刻、电子束刻高分子, 以及抗光蚀、抗电子束蚀的高分子, 都可在刻蚀

超集成电路时使用,即在微电子高技术领域中
有其发展前途。

高分子设计

进入高分子时代的另一标志是进行高分子设计,即根据客观要求的指定性能设计结构,再按照结构进行合成聚合路线与加工工艺方法的设计,即以合成聚合、加工与结构之间的关系,以及结构与性能之间关系这两者为基础的。这两个基本关系从定性向定量深化,高分子设计也从而从定性向定量发展。日本高分子学会在1972年出版的“高分子的分子设计”三卷本是这方面的初步总结,近十几年来又继续发展到了新的水平,以适应高分子的复杂性。这种复杂性表现在:多方聚合~多层结构~多模运动~多种性能~多法加工~多面应用。其中的多模运动是动态的关键,对松弛谱、链折叠、凝胶纺丝、拉伸取向、阻尼吸振、界面吸附等过程都很重要。要在这些复杂关系中设计出最适路线,需要积累大量实验数据、建立数据库、研发计算程序软件,进行理论分析和处理,才能真正做到定量设计。

简言之,高分子设计是控制和提高高材性能的第一步。首要考虑的是从分子链本身和链间的微观结构因素,这决定着整体的宏观物理性能。链的平均长度(即平均分子量)要超过一定的临界值才能有实用的硬度和韧性。而链之间的力,从范德华吸引力经结晶力到化学交联,能不同程度提高物理性能,例如:能提高热塑性塑料的韧性和耐溶剂性;纤维的结晶和取向无非是使链排列得更加规整,即增强链间的吸引力而提高强度;硫化橡胶轮胎能在行驶升温时承受反复应力的作用而不致永久变形。

高分子设计目前达到的新水平有几个特点:(1)高分子“裁剪”技术,这是从活性高分子发展出来的。利用嵌段、接枝、交联、互穿网络等合成聚合方法,可将通用高材改性,研发出结构性能各异的新品种。近年来研发的许多液晶高分子,就是利用刚性链段与柔性链段的搭配,先进行定性设计而研发成功的,例

如热致性液晶聚芳酯。(2)随着对凝聚态多层结构的深入了解,依据织态结构和微区结构、乃至高分子链的立体异构,分子量和分子量分布,改变加工、退火、拉伸方法,从而提高其力学性能,如上述的超强聚乙烯纤维,如果再用辐照交联技术还可提高其耐热性。(3)高分子合金与复合材料的发展,使力学性能、耐热性能更为提高。如最近研发出来的不互溶的高性能共混物,用等量的聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯组成的互穿网络,它的高强度与耐久性使其可作为汽车保险杠的候选合金。再如高分子复合材料,用石墨纤维或芳纶去增强高溶点的聚醚醚酮(PEEK),可用作超音速飞机的蒙皮或构件;碳纤维/非晶碳复合材料则可用作耐烧蚀材料,制成火箭锥体。

在 高 分 子 设 计 中,还 要 吸 取 生 物 科 学 与 工 程 的 科 研 成 就。例 如 要 模 拟 腱 的 多 层 结 构,从 而 产 生 了 韧 性。在 复 合 高 材 的 设 计 中,根 据 分 层 原 理 将 增 强 纤 维 在 新 高 材 基 质 中 排 列 成 一 定 模 式,使 之 能 承 受 面 临 的 应 力。再 如 液 晶 高 分 子,也 要 模 拟 生 物 高 分 子 自 我 组 成 的 复 杂 结 构,当 这 种 高 分 子 在 流 动 时,借 定 向 排 列 能 自 发 呈 现 出 一 种 复 杂 的 结 构。到 二 十 一 世 纪,天 然 生 物 材 料 科 技 能 指 导 合 成 高 材 的 分 层 设 计,得 出 具 有 复 杂 结 构 与 特 殊 性 能 和 用 途 的 新 型 高 分 子 材 料。

在 前 述 两 个 基 本 关 系 定 量 化 的 理 论 研 究 中,数 学 模 型 和 理 论 分 析 方 法 非 常 重 要。

从 微 观 结 构 因 素 内 在 联 系 到 宏 观 物 理 性 能,最 好 的 方 法 是 统 计 理 论,如 Monte Carlo 方 法 在 高 分 子 科 学 中 有 较 大 的 应 用 和 进 展;再 如 P.G.de Gennes 创 造 了 标 度 理 论,在 高 分 子 物 理 中 提 出 了 一 系 列 新 概 念 和 新 结 果。最 近,唐 敦 庆 用 其 高 分 子 反 应 统 计 理 论,建 立 高 分 子 固 化 反 应 的 一 整 套 较 完 整 的 标 度 理 论。将 这 两 种 理 论 首 先 得 到 了 统 一。

总 之,上 述 的 累 积 数 据 和 理 论 处 理,都 是 高 分 子 定 量 设 计 所 需 建 立 模 型 的 依 据 和 基 础。

我国对高性能高材的研发

近代高分子材料科工(技)是在新中国成立之后才建立和发展起来的。有关的高分子科研,一开始就与生产密切联系,锻炼出一批能独立研发、具有创新能力的人才。科技水平时有起落,与国际水平有不同程度的差距,而个别成果有所创新和突破。近四十年来的发展过程,符合“点~链~片~体”这一历史模式(表2),可分为三个阶段:即设点建链,展链成片,联片成体。其中有所创新和突破的成就,可在八十年代国家级奖励项目中反映出来。

我国对高性能高材的跟踪和研发,主要出于宇航、核能、信息技术、生物工程等高技术的需要,有的则从科技发展的自身规律出现的。后者例如辐照交联聚乙烯,在五十年代末即研制成功。那时正处于辐射化学兴盛时期,高能辐照对高材的交联/裂构规律已基本阐明,于是使用这种交联高材再研制成了热收缩套管,到六十年代我国研制卫星时,便成为所必需的紧身包封高材。当年也曾有人凭借这种高技术高材作为日本是否研制人造卫星的一个

判据。

而后,根据新技术的需要和科技发展的规律,陆续研发了多种高性能高材。有浇铸尼龙等工程塑料,聚砜、聚酰亚胺等耐高温树脂,高强耐热的芳纶纤维,辐照交联的氟橡胶,碳纤和碳纤增强的复合高材,聚乙炔、聚苯胺等导电高分子,高效分离氮、氢的中空纤维,等等,都在新技术领域中发挥了应有的作用和功能,为今后进一步研发奠定了良好基础。

按照上述对高性能高分子材料科技发展的历史回顾和现状简介,并根据我国的实际情况以及科研体制的改革开放方针,以及集中精干力量跟踪高技术和加强基础研究的科研政策,可以见到高性能高分子材料的研发以及相应的高分子设计这一基础研究,将成为今后跟踪高技术所需新材料的主攻方向之一。为此提出几个值得重视的项目,并谈一些对工作的设想。

1. 耐高温高材——解决高温热稳定性与加工温度之间的矛盾。近年来,由于高技术、宇航等的需要,国内已试制成许多品种,如从酚醛、氟、硅等工程塑料到聚芳杂环等,仿制居多,创新不够,为此要加强应用基础研究,以便择优支持。

表 2 中国近代高分子材料科技发展模式

特点: ①科研与生产密切联系,锻炼出独立研发和创新能力。

②科技水平与国际水平有不同程度差距,而个别有所突破。

点	~	链	~	片	~	体
1950s, 设点建链	60s, 开展多链	70s, 展链成片	80s, 联片成体			
①合成仿制丁苯橡胶、聚氯乙烯、有机玻璃、尼龙-6等。	①从日、美、德进口塑料、合纤工厂和技术,产业部门研发大品种。	①基本形成高分子材料科学与技术学科片,具有发展科技、研发产品、培养人才、国际交流的能力。	①缩小与国际高分子材料科学与工程体系的差距,在基础理论、合成方法、聚合机理、结构/性能、加工工程中有所创新。			
②建立测试表征方法和手段。	②联合开发新品种: 顺丁橡胶、氟、硅树脂、浇铸尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛等工程塑料,辐照交联聚乙烯等。	②开始研发高性能高材,功能高分子。离子交换树脂系列,聚砜、聚酰亚胺耐热高分子,碳纤增强复合材料,氟自润滑材料,碳-碳耐腐蚀材料。	②近年荣获国家级奖励示例: 顺丁橡胶生产新技术(特) 丙纶纺丝降温母粒(二, 金) 高分子反应统计理论(二) 化学纤维成形理论和结构性质(二)			
③高分子化学得以在国内立足生根。	③研究结构/性能关系,建立高分子物化和高分子物理。	③国际交流: 除学者多次出席国际高分子会外,1979年以来举行了一次中美(北京)、两次中日(东京、北京)双边会议。	③从日、欧进口塑、橡、纤工厂和技术,又从美进口30万吨乙稀大厂。			
④从苏联和东欧进口二次大战前的合成橡胶、塑料工厂和技术。	提高橡胶、塑料、合纤加工技术。		④今后科研面向四化: 致力聚烯烃等引进项目的国产化,自力研发高性能高材,为此都需加强基础研究。			

2. 碳纤和碳纤增强复合高材——改进制造碳纤的工艺流程, 提高碳纤的质量和性能, 使之有系列产品, 赶超国际水平。研发复合用的新型树脂, 改进碳纤编织方式, 使碳纤复合高材能满足各级需要, 从汽车、飞机、到宇航, 乃至碳/碳耐烧蚀高材。同时还要相应的应用基础研究。

3. 芳纶等液晶高材——在改进芳纶的工艺流程和提高质量中, 特别注重这种溶致性高分子液晶的溶液纺丝技术, 如何取代浓硫酸作为溶剂。跟踪能熔融纺丝的热致性高分子液晶, 如聚芳酯类中的Xydar和Vetra已有商品, 如何赶超和创新, 视应用基础研究的深度与水平而定。

4. 高阻尼高材——目前, 汽车用的阻尼材料还是沥青基的老产品。舰用的已研发成高阻尼高材, 还要加强研发, 以适应高技术应用的要求, 也可普及成“橡皮胶”式的民用降噪产品。相应的基础研究涉及高分子的多模运动, 即整链、链段、各种基团的运动模式要与多种音频及温度高低相适应。

5. 高分子链的精细结构和高分子运动——无论是高分子设计还是具体合成, 合成的不论是结构高材或换能高材, 都首先要了解高分子链的结构和运动, 用近代的核磁共振波谱(NMR)完全可做到, 当然还可配合其他结构分析方法。新发展起来的NMR二维谱的重

要用途有三: 一是能直接解析均聚高分子链的序列结构; 二是能直接测定共聚高分子链的构型, 属那种立构, 是共全同、共间同、还是无规的; 三是分析高聚物的氢谱归属, 而氢谱是研究高分子链结构最普通的方法。因而, 用核磁测定氢原子运动的弛豫时间, 就可研究高分子链的多模运动, 属那个基团或链节的, 属多长链段或整链的。最终目标要提出高分子运动的统一理论。同时NMR还可研究复合高材的界面结构和性能。

6. 高分子定量设计及其理论基础——如上所述, 国内的高分子反应统计理论已有结实基础, 并首先与标度理论相统一, 每年还有学习班。今后, 力求其能成为高分子定量设计的理论指导, 从简单结构到复杂结构, 从单一性能到多种性能, 还要模拟生物工程, 提出物理模型, 进行理论运算, 解决实际问题。

高分子定量设计还包括产品设计和工艺设计, 其理论基础是流变学的流动态定量模型, 从而还可了解超过链段尺寸的高分子整体和聚集体的运动。

7. 建立高分子数据库——将高分子材料的结构-性能-加工的数据和关系式输入计算机, 利用软件的多种功能以进行定量设计。国外已建立这种数据库, 国内以建在北京的高分子开放实验室中为宜。

HIGH PERFORMANCE POLYMERS AND MOLECULAR DESIGN

QIAN Baogong

(Wuhan Branch, Academia Sinica, Wuchang)

Summary Development of high performance polymers was in consistant with pattern of "point-chain-sheet-matrix". Molecular design of such polymers is placed on the agenda. Some proposals are made.

Key words High performance polymer, Point-chain-sheet-matrix, Molecular design