

21 世纪的高分子化学展望^[1]

冯新德

(北京大学化学学院, 北京, 100871)

提要 对于 21 世纪高分子科学的展望大致如下: 21 世纪的特征是能源、材料和环保与健康(或称绿色)。作为材料领域中极其重要的部分, 21 世纪对高分子材料在质与量方面都有要求, 大致可分二个方面, 一是通过控制聚合而得均匀高分子, 其分子量概念不再是各种长短不齐高分子链的平均分子量; 二是绿色高分子与绿色反应, 前者主要是指生物降解高分子, 对环境稳定高分子则将进行回收与重复使用; 所谓绿色反应指所有高分子与相应单体的合成方法都必须对环保无害。

关键词 21 世纪展望, 控制聚合, 绿色高分子

1 天然高分子的应用与改性

所谓高分子包括天然高分子与合成高分子, 前者如蛋白质与淀粉, 以及棉毛及蚕丝。

19 世纪中叶开始对天然高分子进行化学改性。例如用硝酸溶解棉纤维成硝化纤维, 可用作无烟火药或喷漆等; 用 NaOH 及 CS₂ 溶解棉纤维成粘胶纤维、人造丝或玻璃纸等; 再用醋酸酐进行纤维酯化成醋酸纤维, 用作不易着火的照片底片、胶片或飞机机身涂料与人造丝等。

最早的合成高分子, 所谓塑料, 是 20 世纪由苯酚与甲醛反应而得, 用作电绝缘的酚醛树脂。与此同时, 由酒精制丁二烯再聚合成最早的合成橡胶。尽管如此, 当时对这些天然与合成高分子的结构并不清楚, 因此对聚合反应更不了解。

2 高分子化学的建立与发展

虽然当时已确认淀粉具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 通式, 并知道水解后得葡萄糖, 但不知它们之间如何连接。有不少人认为是葡萄糖或它的环状二聚体的缔合体, 同样天然橡胶 $(C_5H_8)_n$ 可裂解成异戊二烯, 也认为是缔合体。直到德国化学家 Staudinger 提出淀粉与天然橡胶的大分子概念, 也就是说葡萄糖之间与异戊二烯之间都以共价键连接, 故而并不是缔合, 虽然它们溶液具有胶体状但不是胶体; 他进一步阐明它们的稀溶液与分子量的定量关系, 并于 1932 年出版了一部关于高分子有机化合物的论文集, 后来才被公认为高分子化学作为一门新兴学科的建立。

对高分子的大分子概念的一个有力证实就在 1935 年杜邦公司成功地以小分子己二胺与己二酸缩聚而成高分子聚酰胺即尼龙 66。

40 年代乙烯类单体的自由基引发聚合即双键加成发展很快, 而且实现工业化的包括聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和有机玻璃(PMMA)等, 大分子概念才确定无疑。

进入 50 年代, 从石油裂解而得的乙烯与丙烯等 α 烯烃, 由 Ziegler 与 Natta 二人分别发明可以用金属络合催化剂聚合而成低压聚乙烯与聚丙烯, 这更是划时代的发明, 而且先后分别于 1952 年与 1959 年工业化, 并建立年产 10 万吨大厂, 这是高分子化学的历史性发展, 也是化学工业中的异军突起。从新兴学科建立到发展成一个大型工业, 只用了 30 年。理由何在?

理由之一是高分子学科的特征。广义的高分子化学包括高分子合成化学与高分子结构与性能(高分子物理)两个方面, 它们与高分子的加工应用共三个方面始终是互相交叉, 互相配合, 相辅相成。所以 1972 年诺贝尔奖金获得者、美国高分子科学家 P. Flory 说过, 高分子化学是一门发展迅速的科学, 它既是一门基础科学, 又是一门应用科学, 显然这是高分子品种能较快地进入工业化的有力论证。

理由之二是高分子合成的特征,也就是聚合反应的特征。举例如下。

虽然缩聚反应来源于有机化学中的缩合反应,但二者大不相同。缩合反应是单功能团之间平衡反应,要反应向右,必需有一反应物配比大大过量,一般认为产量在 70%~80%,而缩聚反应是双功能团之间的平衡反应,要形成高分子的理想配比是 1:1,如果 2:1 就形不成高分子,配比与分子量有极大的关系,以 PET 为例,1:1.01, PET 分子量~10,000,1:1.001,分子量可得~20,000,有应用价值的 PET 分子量在 1~2 万之间,因此配比差只能在 0.1%~1.0%之间,而且转化率还必需>99.5%,这说明技术要求大大高于一般缩合反应。

再以聚合反应而言,乙烯类单体的引发剂一般为易爆炸的过氧化物, α 烯烃(乙烯、丙烯)的络合催化剂都是怕水、怕氧、易着火的金属有机化合物,却要用作大工业生产的催化剂,这就要有高精技术。因此有人说做高分子合成中的聚合反应必需有勇有谋,不无道理。

3 70 年代的高分子化学

60 年代,由于要飞往月球出现耐高温高分子的研究热。所谓耐高温,要求高分子材料能在 N_2 中 500℃ 使用一个月或在空气中 300℃ 能使用一个月,结果得到二大类,一类是芳香聚酰胺,例如间苯二胺与间苯二酰氯缩聚得到的高分子叫 Nomex,当时作为太空服原料,以及对苯二胺与对苯二酰氯缩聚得到的高分子叫 Kevlar,属高分子液晶,用于超音速飞机机身的复合材料中,另一类杂环高分子,例如聚芳酰亚胺 PI 和作为高温粘合剂的聚苯并咪唑 PBI,为宇航飞行所需非结构材料打下了基础。

尽管如此,70 年代还是成了高分子化学发展的低谷,主要原因是中东地区出现石油价格暴涨形成了所谓石油危机,而此时的大宗塑料为聚乙烯与聚丙烯等聚 α 烯烃,由于价格上涨产量下降这些原因,塑料工业也出现危机,与此同时,当时同样重要的塑料是聚氯乙烯 PVC。此时 PVC 原料有二类:一是乙炔,二是乙烯,不是原料问题,而是发现单体氯乙烯的致癌性,聚合的不完全难免有剩余氯乙烯,这一发现导致不少 PVC 工厂的停产。记得 1972 年美国高分子化学家 H·Mark 首次来北京时所做报告便提到瑞典等国家的 PVC 厂都因而关闭,这无疑是高分子工业的又一大风暴。与此同时国外出现一些议论,一是认为聚乙烯类塑料比重最大的聚乙烯聚丙烯与聚氯乙烯都出现问题,高分子化学前途莫测,二是认为 Z-N 催化剂风行一时已 20 多年,而今如此下场未见有新进展,似乎高分子合成前景难以乐观,今后只靠高分子物理与加工还能维持发展。这些论调到 70 年代后期还在影响国内,殊不知此时石油危机已经渡过难关而氯乙烯单体的排除亦早已迎刃而解,而且当时 H·Mark 报告的同时提出了高分子化学的新进展乃是生物医用高分子的出现,这无疑是高分子化学的一个新的局面。

4 80 年代以来的时代特征与高分子化学

这 20 年来的时代特征有三:一是能源,由于石油资源的逐渐减少,人们在积极开发其它能源,例如太阳能、氢能与原子能,但也必需看到石油的主要用途是作为燃料,用于化学工业的仅占 7%,其中作为高分子原料的只有 5%。因此一般认为即使下世纪,高分子的主要原料仍可来自石油;二是材料,高分子在材料领域中有它特殊的地位,特别是交通工具,用以代替比重较大的金属与陶瓷。例如汽车本身与车壳结构材料中已经有 50% 用高分子材料,估计下世纪将增至 70%~100%,再如宇航与航空机身与机翼,减轻重量可以大大省油,因此都用高分子复合材料,估计下世纪可达 70%~80%,三是环保与保健,其中包括医用高分子,利用高分子材料的耐火、耐辐射与耐老化以及高分子包装材料的回收利用与自动降解等性能。可见高分子对于这三个时代特征有着不可忽视的关系。

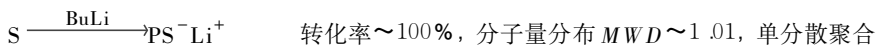
为了适应这个时代特征的要求,高分子以及高分子化学必然有相适应的应变与进步,可以从二个方面来说明。

一是聚合反应的优化。高分子化学中一个至关重要的环节是从低分子合成高分子的聚合反应,也就是单体与单体通过价键形成而得聚合物即高分子。所谓优化首先就是反应控制,包括提高聚合速度和催化剂效率,以及近年来要求立构控制和分子量与分子量分布的控制,例如聚丙烯用的第四代高效催化剂要求等规度高达 96%~98%,这样可以不需要去掉无定形部分也不需要去掉催化剂,甚至同时还不需要造粒。尽管如此,齐格勒-纳塔催化剂所得聚合物的分子量分布总不能狭窄,原因是属于多催化活化中心,因此要改变分子量分布必需改变为单催化活化中心的催化剂。

二是聚合物的优质化。也就是所谓结构改性与功能化,包括接枝共聚合、嵌段共聚合、共混与复合技术以及有机/无机杂交技术等。应该看到要合成能控制嵌段长度的共聚合高分子,关键在于控制长度,也就是必需活性聚合。可见活性聚合是聚合物优质化中一个关键问题。

活性聚合的发展范围:

苯乙烯用丁基锂进行负离子聚合是活性聚合,这是 Szwarc 早在 1956 年已经建立:



活性聚合从聚合反应方面的定义是:

$$R_i = 0, R_{tr} = 0$$

$$R_i > R_p$$

$$\text{Depoly} \cdot \text{Rate} = 0$$

既无链终止又无链转移,引发速度大大高于生长速度,而且无解聚反应。因此实验中判断是否活性聚合可依下列数据:

$$MWD \leq 1.2$$

$$M_n \propto \text{转化率}\%$$

$$M_n \propto [M]/[I]$$

分子量与转化率成正比,也与单体浓度成正比,而与催化剂浓度成反比。

极性烯类单体如 MMA,用一般负离子聚合,由于出现成环链终止而不能得活性聚合,因此必需改用所谓基团转移聚合(GTP)才能得分子量分布 ≤ 1.2 的活性聚合。

异丁烯与乙烯醚属于正性烯类单体,都可以用正离子聚合进行活性聚合。

活性开环聚合:

在环硅氧烷中,D₄不易进行活性开环,但 D₃用 RLi 可以进行活性开环聚合。

在环氧烷中,EO 用 KOH/THF 或 *t*-BuOK/DMSO 都能进行活性开环,但 PO 则一般不能。

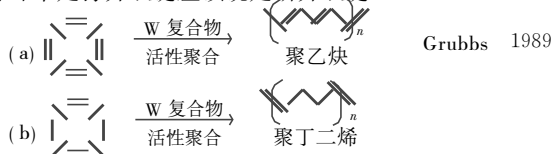
THF 可以用正离子开环得活性聚合,包括 $R^+ \text{SbF}_6^-$ 或 $\text{ClOC-R-COCl/AgClO}_4$ 。

内酯(如己内酯)以及交酯(如丙交酯与乙交酯)都可以用络合负离子开环得活性聚合。

开环交换聚合(ROMP, Ring Opening Metathesis Polymerization):



这开环不是打开双键应该说是断开双键

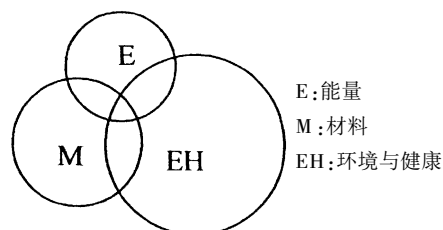


如果(a)+(b)一起反应可得共聚物,可溶柔性薄膜有导电性。

位阻炔,例如 $\text{Cl-C}\equiv\text{C-C}_4$ 也可用 Mo 或 W 复合物进行活性聚合, $MWD \sim 1.1$ 。

5 21 世纪的时代特征与化学特征^[4]

20 世纪的时代特征有三:能源、材料与环境保护和人体健康即环保保健,三者互相联系;而 21 世纪的特征虽然仍是这三者,但明显的不同在于突出环保保健,也就是说能源与材料都要着眼于环保保健,可简称之谓绿色,即无碍于环境与人体健康的意思。如右图所示。



因此,以能源而论,太阳能、氢能与电能将逐步成为主导地位。

而石油在能源的地位将减退,因为内燃机的燃烧气导致环境污染而最终将被淘汰,也就是由燃烧而得的能源的地位将逐渐消失。

美国的化学与工程新闻(《Chemical and Engineering News》)于 1998 年创刊 75 周年之际邀请十余位著名化学家座谈展望今后 25 年,也就是该刊 100 周年,即 2013 年时候的化学,即所谓 21 世纪的化学。

他们的结论是化学又将进入一个黄金时期^[4],主要理由有二个方面:一是在生物领域内,21 世纪的化学将揭示许多这方面的问题,所谓秘密乃目前仍是不解之谜;二是在材料领域内,21 世纪的化学将创造出具有神奇性能的新材料,指望能应用于新技术与新工程方面。因此化学这门学科仍然是一门中心科学、一门有用的科学,也是一门创新的科学。虽然目前国外许多有名大学内单一命名为化学系的愈来愈少,多半是与其它有关学科连在一起,其中下例居多:化学与生物化学,化学与生命科学,化学与材料科学或化学与合成材料等等。由此可见化学这门学科正在深入二个有关科学领域,即生物领域与材料领域,兹简略分述如下。

一是在生物领域内将运用化学原理与方法创造出新事物。化学的主要功能仍然是二个方面:一是合成。在生物领域内最终目的是合成生命,而现在已向合成细胞膜这方面挺进;二是研究反应,研究生命活体内的化学反应,例如研究人体生物老化的化学机理,人体衰老的化学过程,从而得到如何延缓与防止衰老的化学原理与方法。再例如研究脑的化学功能,这属于生物化学反应。原来所谓分子生物学也就是用化学方法研究生物体内的化学变化过程,但这名字还不够明确,因此现在提出应该更明确地叫做化学生物学来代替不明确的分子生物学叫法。

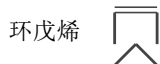
二是在材料科学领域内化学将向三个方面挺进:一是创造新的功能高分子或称精细高分子;二是创造出新的生物医用高分子或称高分子生物材料;三是合成新的药物。原本的所谓材料科学一向对化学重视不够,原因是最早出现的材料科学主要是针对当时金属材料的加工问题,因此半个世纪前主要由机械工程方面专家提出而成立的学科。当时材料的主题是金属,因此不存在合成的问题。后来无机陶瓷材料的出现,逐渐出现有关合成的问题,因此基本上一直将有机高分子材料排除在材料科学之外。50 年代以后,石油化工大工业的兴起,特别是聚烯烃的大量合成以及它们的功能化发展,大量的高分子材料成为材料科学中不可缺少的领域,也因此以合成起家而发展的高分子化学,不得不得到应有的重视,为此而今应该突出发展重点,将所谓材料科学的今后重点突出称之为材料化学,因此材料化学的中心内容也就首先包括上述三方面。

6 21 世纪高分子化学展望之一^[3,10]:控制聚合(Controlled polymerization) 与均匀高分子(Uniform Polymer)

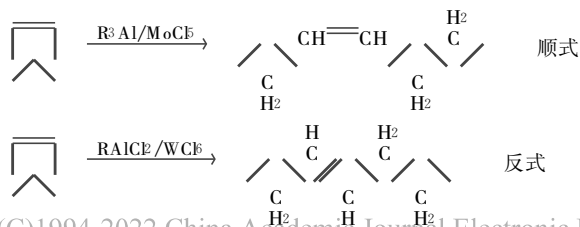
据 1998 年统计全世界高分子产量为 1.5 亿吨,其中 30% 为包装材料,而聚 α 烯烃又是其中主要部分,可见聚乙烯与聚丙烯的研究与发展成为下世纪高分子化学展望的重要内容。

在聚合反应中以引发系统而言共有四类,一是正离子 C^+ ,二是负离子 C^- ,三是自由基 $C\cdot$,四是卡宾 $C:$ (Carbene)。前面已经讲过,烯类负离子聚合与烯类正离子聚合都已较为清楚,而且能顺利进行活性聚合得到分子量分布较窄的产物。在开环聚合中,环氧烷包括 EO、PO 及 THF 都能按正离子开环进行活性聚合,而内酯与交酯则往往用络合负离子开环也能进行活性聚合,因而可合成不同段长的嵌段共聚物。

以烯碳环 cyclo-olefin 而言,成功的开环聚合叫开环交换聚合(ROMP, Ring Opening Metathesis Polymerization),按 Calderm (1970) 的研究认为属于卡宾 $C:$ (Carbene) 聚合机理。举例如下:

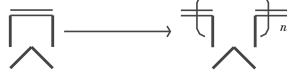


这是 1964 年 Natta 所进行的,也是 1957 年有类似的美国专利记载的:

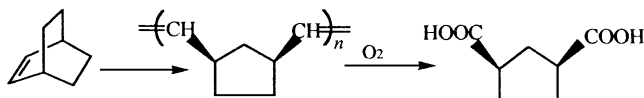


认为反式聚合物有橡胶性质,用上列 W 催化剂溶液聚合在 0°C 时 30min 即得,催化剂用量为单体 $1/5,000 \sim 10,000$, 聚合物 (90% 反式) T_g 为 -90°C , $m.p. 18^{\circ}\text{C}$, 伸长时能结晶,高回弹,低粘滞及高耐磨与耐滑性,并可与其它合成橡胶如 SBR、PBD 共混,但由于二个原因一直未能生产,一是单体来源未打开,二是曾进行过轮胎试验,结果是出现爆炸,认为是催化剂氧化为 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 所致,就此一直搁下。而最近又有新的发现:用含 Zr 茂金属催化剂可得高分子量 (25 万) 全顺 1,3 结构、具有低 $m.p.$ 与低 T_g 的不同等规度的聚合物,可见此环戊烯又引起人们的注意。

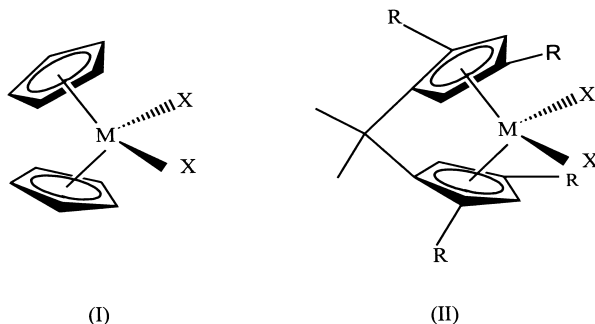
关于这类用茂金属催化剂开环聚合的机理,认为不打开双键而是断开双键如下:



有实验证明如下:



最后得到的是含五元环的二羧酸化合物,除环烯烃的 ROMP 外更值得提出的 80 年代 Kaminsky 将茂金属催化剂用于烯烃聚合成高效催化剂,有极高的催化活性,高度的立构选择性,以及分子量分布很窄等优良性质,其主要特点是单一的催化活性中心 (Single Sited Catalyst),这是针对齐格勒-纳塔型催化剂之所以不能得到分子量分布窄的高分子,就因为齐格勒-纳塔型催化剂是多催化活性中心 (Multi-Sited catalyst)。虽然 50 年代已经有人用茂金属催化剂 (I),但没有得到立规控制,因为空间阻碍不够。到了 90 年代的茂金属催化剂 (II),增加了其间的空间阻碍,才取得成功。结构如下:

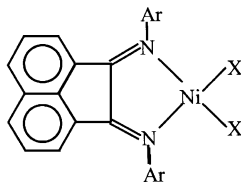


用上述催化剂 (II) 再配合助催化剂 MAO (甲基铝氧烷, methylaluminoxane, 它由三甲基铝水解而得), 已可用于工业生产高立构性 *i*-PP。应该指出的是如果采用 (左图) 含茈催化剂与 MAO 助催化剂, 则能将丙烯间规聚合成 *s*-PP, 有很好的耐热性, 熔点高达 270°C , 性能有如尼龙, 作为工程塑料已有工业生产。

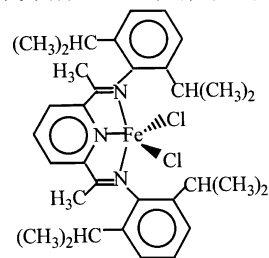
由上述可知, 由于茂金属催化剂的出现能够得到高分子量聚 α 烯烃而且分子量分布很窄, 也就是说单一催化活性中心的出现使得 α 烯烃也能进行活性聚合, 这是齐格勒-纳塔催化剂所不能做到的一大革命, 因此往往把茂金属催化剂与单一活性催化中心连在一起, 但 90 年代中期又出现了新的进展, 就是非茂金属催化剂也能形成单一活性中心催化剂。举例如下。

一是将环戊二烯环改为杂原子环如 B、P、N 等, 与 ZrCl_4 对乙烯有极高活性, 也能与 α 烯烃共聚合。

二是 Brookhart 发现下列二类既非茂又非 Zr 金属化合物对乙烯与丙烯聚合也有极大的活性而且也是活性聚合:



(I)



(II)

(I) 也可以是 Pd 化合物, 在常温常压及 MAO 存在下可以具有与齐格勒-纳塔催化剂相当的高活性, 但是能得到分子量分布很窄的活性聚合。此外, 这类催化剂还可以使乙烯与极性烯类如丙烯酸酯共聚合, 这是齐格勒-纳塔催化剂所不具备的。

(II) 也可以是 Co^{II} 化合物, 对乙烯聚合的活性甚至高于茂金属催化剂, 对丙烯也是如此, 也可应用于乙烯与 α 烯烃共聚合得到 LLDPE, 这无疑出现一个新的单一催化活性中心的领域。

这类非茂金属催化剂还有不少优点, 例如比较稳定, 而且便宜, 中心金属原子对有机功能团呈惰性, 这些都已构成 21 世纪高分子化学进展的前沿。

综观 80 年代 Kaminsky 首先发现茂金属催化剂到 90 年代 Brookhart 发现非茂金属催化剂都是应用单一催化活性中心催化剂与 MAO 配合对 α 烯烃进行活性聚合得到分子量分布很窄的高分子, 也就是说应用控制聚合 (Controlled polymerization) 方法合成均匀高分子 (Uniform Polymers) 而且还有可能扩展到极性烯类单体, 这就是 21 世纪高分子展望的一个重大方面。

从聚合反应四类引发系统而言, C⁻ 负离子、C⁺ 正离子与 C : 卡宾都已叙述而且都能进行活性聚合, 剩下只有 C · 自由基能否进行活性聚合 (Controlled Radical Polymerization)。

比较自由基聚合的特征是:

引发速度慢, 生长速度快, 双分子终止速度也快;

而活性聚合的要求是:

控制分子量, 分子量分布窄, 无链转移, 无链终止, 分子量与转化率成正比。

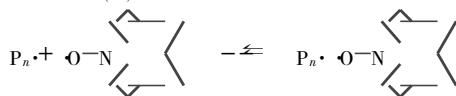
90 年代初 Matyjaszewski 提出三种使生长自由基钝化的方法来控制自由基聚合:

(1) 用稳定自由基 $R \cdot + R \cdot \rightleftharpoons P-R$

(2) 用过度金属化合物 $P_n \cdot + X \rightleftharpoons (P-X)^*$

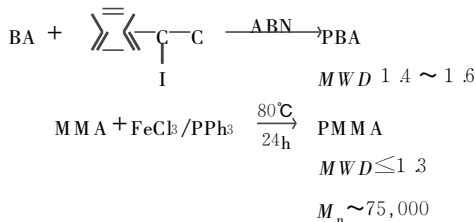
(3) 用链转移剂 $P_n \cdot + P_1-R \rightleftharpoons P_1 \cdot + P_n-R$

总起来看都是钝化自由基的可逆反应。最早用 (1) 法进行苯乙烯热聚合或 ABN、BPO 聚合, 用 TEMPO 为稳定自由基:



Dormant Species 休眠状

都可以得到 $MWD \sim 1.2$, 但分子量 $\leq 10^4$, 所以只能是“活性”聚合, 但不真成功, 而且其它单体 MMA、MA 及 VA 都不成。目前进行的比较多的是所谓原子转移自由基聚合 (ATRP), 用包括有机与无机卤化物中卤原子进行可逆链转移反应, 例如



也有用 CuCl₂/biPy 进行, 但似乎对苯乙烯与醋酸乙酯 (VA) 都不顺利, 因此总起来看是“活性”自由基聚合, 但与真正活性聚合尚有距离。尽管如此, 极性烯类单体的活性聚合已另有他法, 例如 GTP 以及最近发现的非茂金属化合物等。

总起来看, 所有烯类单体包括与极性烯类都能有办法进行活性聚合得到均匀高分子, 也就是说达到立构控制、分子量控制以及分子量分布很窄 ≤ 1.2 , 转化率可达 100%。这里就出现两个重要的新概念:

一是高分子的分子量概念将彻底改变, 因为原来的高分子分子量都是各式各样的平均值, 主要原因是长短不齐;

二是高分子的概念也将彻底改变, 高分子决不是不易控制的长短不齐的分子所组成, 而是可以得到均匀高分子所组成。

关于高分子性能与加工应用,为了不同的加工应用可以按需要控制不同的分子量分布,不同立构以及不同结晶度进行真正的分子设计,这几个方面的突破将是 21 世纪高分子化学的展望之一即控制聚合与均匀高分子。

7 21 世纪高分子化学展望之二^[4~7]:绿色高分子(Green Polymer) 与绿色反应

绿色高分子一词来自绿色化学与技术。90 年代以来国际上针对某些化学工业对生态环境的破坏,危害人民健康颇大,提出要消除污染,减少有害副产物,不用有机溶剂及液体酸等,要处理废气、废水,包括白色污染(即白色塑料包装材料) 的处理。绿色化学,顾名思义就是环境无害或环境友好(Environmentally Friendly) 化学,因此绿色高分子包括高分子本身与如何应用及处理两个方面,举例如下。

一是聚乙烯包装袋问题。80 年代初人们用土埋法来观察能否降解,发现不能。于是有人开始用淀粉与聚乙烯混合,滚压成膜,再埋在土里成为粉末状,认为聚乙烯已经生物降解,于是各种不同的加工方法出现,制成所谓生物降解型聚乙烯。这里人们并没有从化学角度来考虑 C—C 单键如何能断下来。一般土埋的降解是酶解,它的化学反应仍然是水解,淀粉果然容易降解、酶解,聚乙烯只是成为细粉,作为农膜将留存在土里,累积起来影响土质,对耕种大为不利。直到 90 年代初高分子化学家才指出 C—C 键不能酶解与水解,要断键除非光解及氧化,这是所谓环境友好处理的一个失误。有关这方面问题可列表如下:

农膜与包装塑料	生物降解	上列几类材料除非光解与氧化才能降解。
PE + 淀粉	×	二是聚乙二醇 PEO 的问题。高分子量的 PEO 可以是结晶状及熔融状,在放置过程中确能自动降解,但是从化学角度来看 C-O-C 键也是不能水解的,也就是不能生物降解。PEO、PPO、PTHF 之所以都能降解,是由于这些
PS + 淀粉	×	
PVA	×	
聚醚与氧接触很容易进行氧合反应(Oxygenation) 以及过氧化反应而成过氧化氢物,而后易分解,这是从红外光谱证明分解产物中有羰基存在。低分子量的 PEO(500~1000) 都能溶于水,如果作为生物材料植入体内,不遇氧时可以排出体外,遇氧时则被氧合及过氧化反应,再分解产生自由基,这对人体颇为不利。这又说明水溶性与生物降解是两回事,并无必然联系。因此绿色高分子主要指环境活性高分子,即生物降解型高分子,降解主要是水解反应,包括天然高分子与缩聚高分子,后者的水解难易有如下次序:酯键>酰胺键>氨酯键,其中脂肪族>>芳香族;		

关于环境惰性高分子,也就是所谓非生物降解型高分子,从结构上来说包括:

- (1) 具有 C—C 键的高分子,如聚烯烃 PE,PP,PS 等以及其他加聚高分子,如 PMMA,PMMA,PAN 等;
- (2) 具有杂原子键高分子,例如聚醚—O—,聚硫醚—S—,聚酰胺—NH—,聚硅氧烷—Si—等

目前市面上主要包装材料如下:

HDPE	高密度聚乙烯	如牛奶瓶,洗涤瓶
PS	聚苯乙烯	各种塑料容器如饭盒
PET	涤纶	软饮料瓶
PMMA	有机玻璃	各种塑料制品
Nylon 6,6	尼龙 6,6	工程塑料,汽车零件

对这些环境惰性高分子的废料垃圾处理是一大问题,处理不当仍然污染环境,讨论如下。

一是土埋,这不是合适办法,既不能自动降解,又不易氧化,却占有大片土地。例如美国纽约 Staten 岛的垃圾堆高达 2300 英尺,占地 2300 英亩,估计有 500 万吨吨。

二是焚烧。主要目的是将垃圾转化为能量,对有机部分必须 100% 转化,需要高压(10 大气压~20 大气压) 及高温(1000℃~1200℃),这也不是好办法。

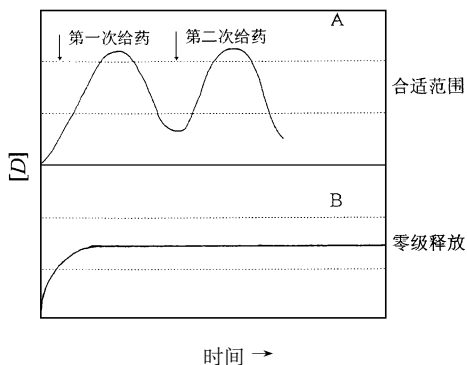
三是再生与循环使用。以美国 DuPont 公司为例,它们已经成功地把几个主要品种进行再生与循环使用。例如从聚乙烯制成再生聚乙烯 TYVEK,已大量用于美国期刊杂志的邮件包装袋。又例如 PET(PETRETEE) 通过甲醇醇解转换成单体再缩聚成再生材料,再如尼龙 66 地毯,通过氨解得单体,再缩聚成工程塑料用作汽车身料,再如 PMMA 可重新转化为单体。如 PS 包装材料,特别是一次性饭盒,可以用 BaO 处理高温分解成单体再聚合。这些环

境情性高分子材料已有合理的再生循环使用办法,既不应土埋、焚烧,也不该由于不是生物降解而不准使用作为一次性 PS 塑料饭盒。

通用绿色高分子:从实际应用前途来看主要有二个方面,一是聚羟基丁酸与聚羟基戊酸,这是英国 ICI 公司在 80 年代已经试图工业生产的所谓“BIOPOL”,用纤维素及糖类,通过细菌发酵得到 3-羟基丁酸(HB)及 3-羟基戊酸(HV),再进一步聚合成高分子,所谓“BIOPOL”,意思是由生物技术而得的高分子,性能像聚丙烯,但目前成本仍然较高,销量不大,但今后发展尚难定说。二是聚丙交酯,如能大量生产成为通用高分子,可以正面解决目前造成所谓白色污染的 PE 包装材料与农膜等,也是这几年的新进展。原料是玉米或甜菜,通过发酵成乳酸,而后用无溶剂聚合得聚乳酸(PLA)。

美国 Cargill 公司名 EcoPLA,1998 年产量为 4,000t/y,又增至 8,000t/y,今年计划扩大建成 35,000t/a 大厂。日本有四家较小公司,总产量不到 2,000t/a。同时 Dow 公司与 Cargill 公司合组公司,要在 2001 年建成生产 12.5 万 t/y 大厂,价格要在 0.35~0.65 美元之间,而且性能很好,光亮透明、耐热耐油一如 PS,不透水性一如 PET,能进行各种方法加工,包括注射、纺丝、吹膜及挤压等热塑成型。由于 dl-及 l-型比例不同,又分为无定形、半结晶及结晶三种。这是很有前途的通用绿色高分子。

生物降解医用高分子:这属于精细高分子范畴,主要单体有三,即己内酯、丙交酯及乙交酯,通过开环聚合或共聚合得各种医用材料。一是不用拆线的手术缝合线,为 90%乙交酯与 10%丙交酯的共聚物。二是以聚丙交酯为主的骨折修复材料以及体内导管与埋植材料。最近这类聚合物有更重要用途就是作为药物、激素、疫苗及基因控制释放体系的载体材料,简单说来就是给药系统中的控制释放载体,它们的特点是材料能完全生物降解,降解产物无毒性,它的优点可说明如下:



A 图(见左图)表示每日 3 次服药, $[D]$ 为在血液中药的浓度,出现三个最高点,浓度位于虚线之上为出现毒性;三个最低点,浓度位于虚线之下为药物无效,只有浓度在二条虚线之间为有效浓度。可见一日三次服药不仅烦琐而且浪费,故药效低。如果能依 B 图服药, $[D]$ 可维持长时间不变,即所谓的零级释放。理想的给药系统特点有二:一是长效;二是恒速释放,浓度不变。

这个长效与恒速释放的体系,在 60 年代 Dow 公司用硅橡胶做药物外壳,细长管状内装 LNG 女性避孕药作为皮下内植系统,称之为 Norplant,可以经年,但问题是不能自动降解,过后必须再动手术取出空囊。

虽然已经有研究表明聚己内酯与聚丙交酯以 60/40 比例的嵌段共聚物是多相体系,可以作为恒速释放体系而且长效可近半年,但尚无应用研究出现。

目前国外药物控制释放的研究多半应用工业产品,如美国 Medisorb, Birmingham-Polymer (BPI) 及德国 Boehringer Ingelheim, 不外 PLLA, PLGA 及 P(LA-co-GA), 只有 LA/GA 自 85/15 至 50/50 比例,但没有表明是什么样的共聚物。进行不同药物在人体不同部位医治,包括透皮、鼻腔、口服或直接注射,因此多半是短期而不是长效,极大部分是医师而非化学家为主的研究,故长效的高分子材料的研究较少,对恒速的研究更少。此外,对于水溶性药物,例如亲水性多肽药物则必需改变载体使之具有亲水性,目前较好的办法有二:一是将 PLA 引入亲水性端基,例如单糖或双糖;二是将 LA 与某一氨基酸形成 1:1 的环状二聚体,然后开环聚合,而得交替共聚物,在另一方面,MIT-Harvard 药物研究所 R. Langer 最近开展组织工程研究,用 LA 与 Lysine(赖氨酸) 1:1 形成环状单体,然后开环聚合,再在端部接上一个三肽如 RGD(Arg-Gly-Aspar),可用作仿生细胞膜的人工组织,即所谓组织工程应用的高分子生物材料,又是一个很重要而有发展前途的方面。

绿色高分子合成中的绿色反应:包括几个主要内容,一是无副产物,二是对副产物作无害处理,三是将反应条件改变为对环境无害,四是将催化剂改为对环境无害。对高分子合成所用单体生产最常用的氧化反应与付氏反应分述如下:一是绿色氧化之一,即沸石催化的光氧化反应。一般烷烃的氧化需要高温催化,而且从醇而醛而酸不易控制,因为选择性差,因此如果要得醇或醛只能在低转化率范围内,故效率差,而且污染大。而今美加州大学 Berke-

