



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

讲座1： 高分子科学Nobel奖获得者 及其主要工作



主讲:朱平平

The Nobel Prize

高分子科学与诺贝尔奖

- 1953年化学奖: 施陶丁格(**Hermann Staudinger**)
- 1963年化学奖: 齐格勒(**Karl Ziegler**)和纳塔(**Giulio Natta**)
- 1974年化学奖: 弗洛里(**Paul J. Flory**)
- 1991年物理奖: 德让纳(**Pierre-Gilles de Gennes**)
- 2000年化学奖: 黑格(**Alan J. Hegger**)
马克迪尔米德(**Alan G. MacDiarmid**)
白川英树(**Hideki Shirakawa**)



The Nobel Prize in Chemistry 1953



“for his discoveries in the field of macromolecular chemistry”

H Staudinger

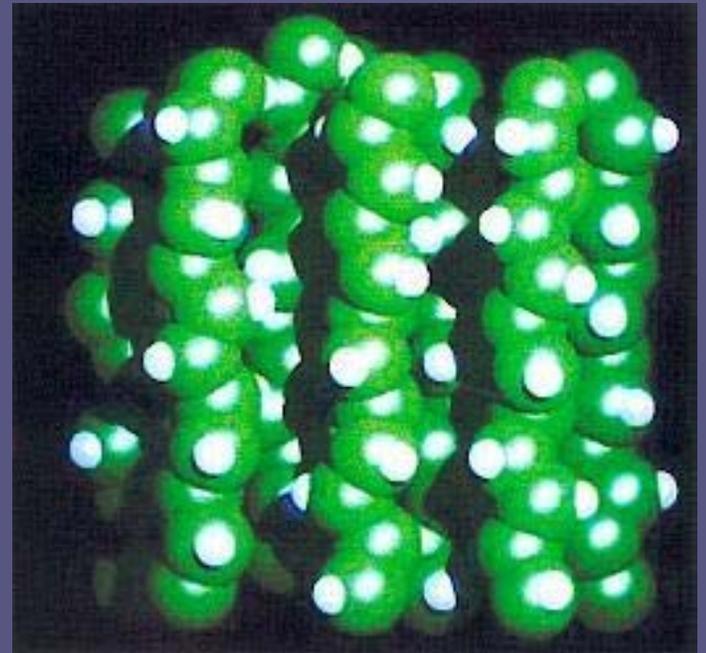
1881~1965

H Staudinger（施陶丁格）：高分子科学的奠基人

- 1920年发表论文“聚合反应”（德国化学会通讯）
- 1930年高分子学说逐渐被接受
- 突破有机化学的传统观念，首先提出了高分子概念
- 以大量先驱性工作为高分子化学奠基
- 摒弃了对当时的一些天然高分子（如橡胶、纤维素、蛋白质等）认为是胶体的错误观念

H Staudinger: 高分子科学的奠基人

- 先驱者的孤立
- 一场关于高分子的论争
- 探索者、教师和使徒



聚合物分子结构示意图

先驱者的孤立

- 哈里斯的假设：“橡胶是低分子的不饱和碳氢化合物缔合为胶体颗粒而形成的物质。”
- 施陶丁格进行实验，发现：天然橡胶氢化后得到的氢化天然橡胶无法蒸馏；与天然橡胶性质差别不大，而这无法用缔合说进行解释
- 施陶丁格主张：这些物质具有巨大分子及链状结构，同时认为纤维素、蛋白质同样也是高分子。
- 当时所有的著名化学家（其中包括一些诺贝尔奖获得者）都不同意他的观点。
- 施陶丁格发出马丁·路德式的宣言：“我的立场就是这样，只能是这样。”

先驱者的孤立

- 1926年9月，“德国自然科学家及医学家学会”
- 分会：讨论纤维素、淀粉及蛋白质的结构。主持人：维尔施泰特（1915年诺贝尔化学奖获得者）
- 贝格曼（M.Bergmann）主张：蛋白质是小分子的缔合物。柏林大学教授普林斯海姆就多糖发表了看法，支持贝格曼的立场。
- 下面发言的是马克，作有关有机物质X射线结构分析的评述，以确定施陶丁格所主张的巨大分子是否存在。他并未否认施陶丁格的大分子概念，但此后有一段时间未放弃缔合说。
- 施陶丁格主张：具有巨大分子及链状结构
- 维尔施泰特：“对于作为一个有机化学家的我，一个分子可能有10万以上的分子量是十分难以相信的，但根据施陶丁格教授的报告，我想我们有必要慢慢地适应这种思考方法。”

一场关于高分子的论争

(1920年~1930年)

- 施陶丁格粘度公式: $\eta_{sp}/c = K_m M$
- 玛格达: “施陶丁格在他所有的演讲中都遭遇过反对。只是在1929年秋天, 在法兰克福召开的西南德意志化学学会的一个演讲时他介绍了他的粘度公式, 第一次出现了没有人反对的场面, 这使我们感到惊讶, 也使我们欣慰。”
- 开拓了高分子溶液的研究, 后来高分子溶液理论为P.J.Flory所发展。

探索者、教师和使徒

- 施陶丁格：“我宁愿在我的实验室里安静地从事我的工作，或者在我的花园里照料花草，而不是去捍卫我的理论或者花时间来反对他人的错误工作。”
- 1953年获诺贝尔化学奖，72岁，已退休2年
- 美国一家杂志报道的新闻标题：“来的迟了，总比没有要好”

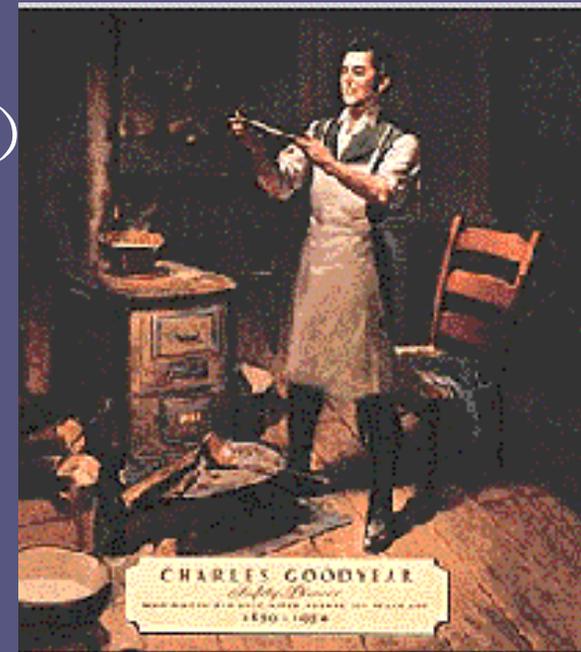
“for his discoveries in the field of
macromolecular chemistry”

原始利用天然产物到改造天然产物：

- 2500年前的一天，南美洲的一个印第安人把天然橡胶树汁涂在了脚上，在浑然不觉中，空气中的氧分子把橡胶树汁中的长链分子连接起来，树汁变硬了，人类有了第一双“特殊的”靴子；

- 1839年，美国人古德伊尔（C.Goodyear）发现用硫原子取代空气中的氧使天然橡胶树汁变硬的方法，发明了硫化技术。

- 1844年，古德伊尔取得了天然橡胶硫化技术的专利，这项技术促进了橡胶工业飞速发展。





各品牌轮胎标志

第一种人造塑料：

- 1869年，美国的海厄特(J.W.Hyatt, 1837-1920)利用纤维素合成了第一种人造塑料——赛璐珞。

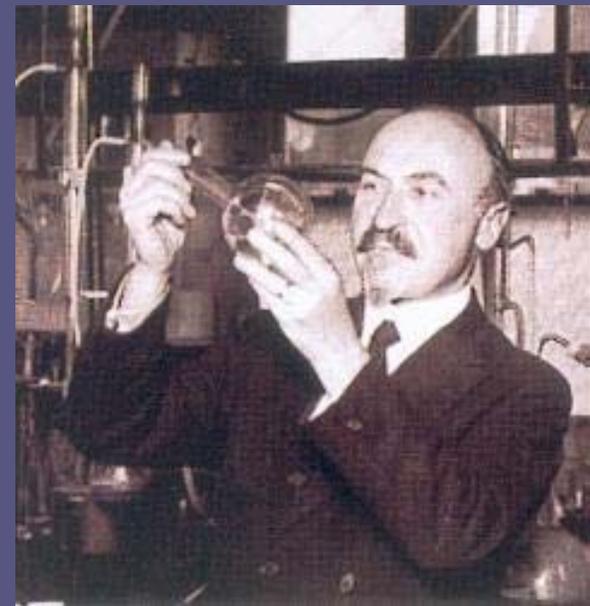


807 金笔

赛璐珞原料制成的

第一种合成塑料：

- 1909年比利时裔美国工业化学家贝克兰 (Baekeland Leo Hendrik, 1863-1944) 研制成功酚醛塑料。这是人类历史上第一次以小分子化合物用纯粹化学方法合成了塑料。



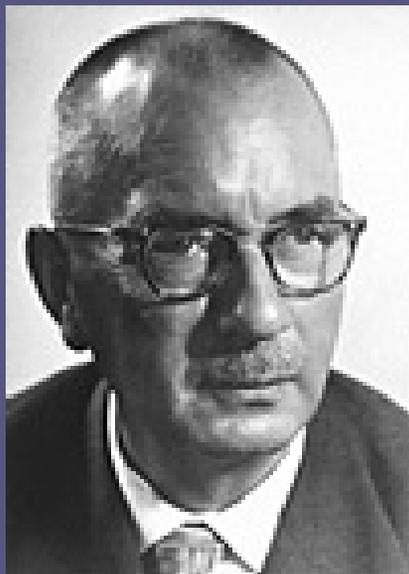
Baekeland Leo Hendrik

高分子工业的革命（以基础研究成果引起的）：

- 1920年施陶丁格提出高分子的概念，高分子化学由此诞生。
- 20世纪30~40年代，高分子材料的合成逐步走向工业化，形成了高分子工业。
- 20世纪50年代以来，高分子工业又发展到了一个新的阶段。1953年齐格勒发明的齐格勒催化剂以及低压聚乙烯合成方法，使聚乙烯塑料的工业化生产取得了重大进展。
- 1955~1956年，纳塔改进齐格勒催化剂，使其适用于聚丙烯的生产，从而建立了有规立构聚丙烯的合成方法。
- 齐格勒-纳塔催化剂不仅给高分子工业以剧烈冲击，而且引起了化学工业的结构重组。



The Nobel Prize in Chemistry 1963



Karl Ziegler

1898~1973



Giulio Natta

1903~1979

“for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers ”

Ziegler —Natta 催化剂

- 1953年发明了齐格勒催化剂以及低压聚乙烯合成方法，使聚乙烯的工业化生产取得了重大进展
- 1954年~1956年纳塔改进了齐格勒催化剂，使其能适用于聚丙烯的生产，从而建立了有规立构聚丙烯的合成方法。

-

Ziegler — Natta 催化剂

- Ziegler 催化剂：三乙基铝—四氯化钛混合物
- Natta：三氯化钛代替四氯化钛

发现聚丙烯聚合法

形成假说：物理性质与高分子链的立体规整性相关

提出有规立构高分子的概念（革命性的成果）

- Natta: 期待用齐格勒催化剂能得到像聚乙烯那样高分子量的聚丙烯。
- 最初的考虑是希望得到橡胶状物，但得到的是结晶性聚丙烯。
- 最初认为：结晶与非晶部分的差别是分子量大小不同造成的。
- 形成假说：物理性质与高分子链的立体规整性相关
- 提出有规立构高分子的概念（革命性的成果）

由于分子中原子或原子团在空间的分布方式（构型）不同，聚合物存在分子组成相同但结构不同的同分异构体。

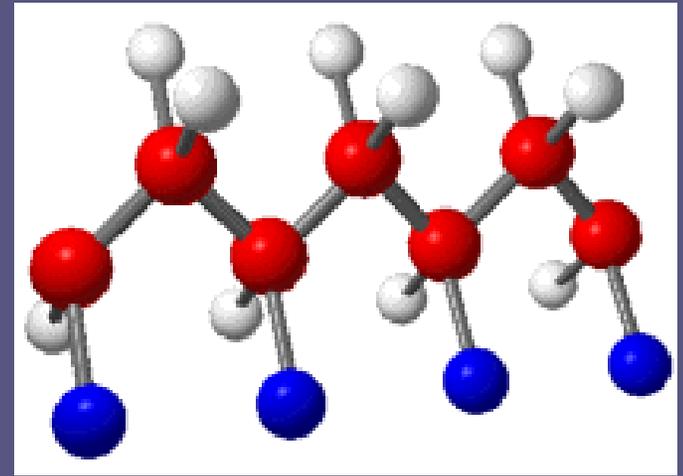
stereoregular polymer

(有规立构聚合物)

A regular polymer, the molecules of which can be described in terms of only one species of stereorepeating unit in a single sequential arrangement.

Pure and Appl. chem, 1981, 53, 733
IUPAC Macromolecular Nomenclature
for Stereochemical Definitions Relating to Polymers.

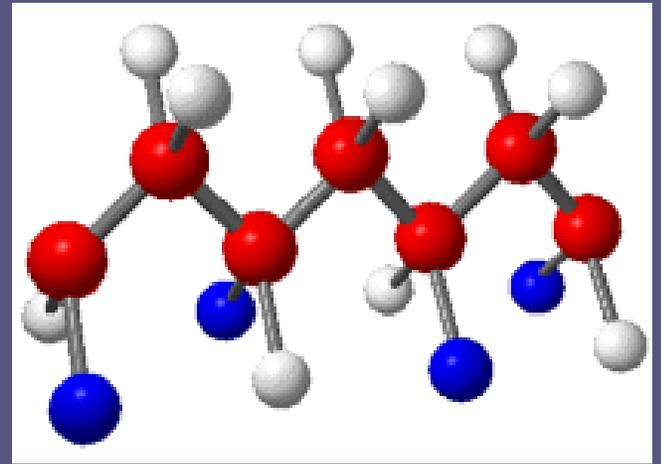
isotactic polymer (全同立构聚合物)



a regular polymer, the molecules of which can be described in terms of only one species of configuration base unit (having chiral or prochiral atoms in the main chain) in a single sequential arrangement. In an isotactic polymer, the configurational repeating unit is identical with the configurational base unit.

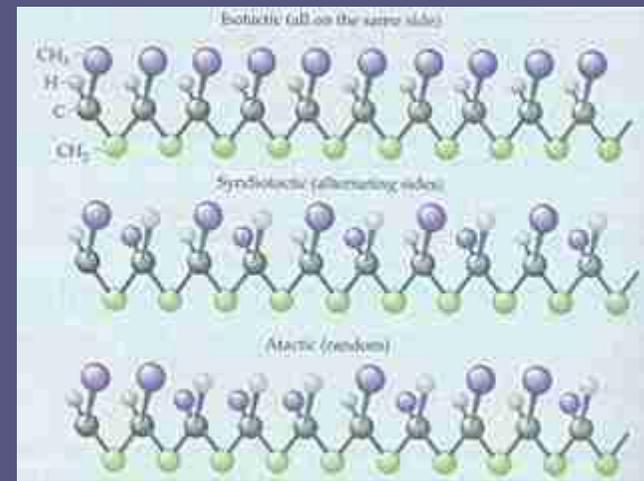


syndiotactic polymer (间同立构聚合物)



a regular polymer, the molecules of which can be described in terms of alternation of configurational base units that are enantiomeric. In the syndiotactic polymer, the configurational repeating units consist of two configurational base units that are enantiomeric.

atactic polymer (无规立构聚合物)



a regular polymer, the molecules of which have equal numbers of the possible configurational base units in a random sequence distribution.

- Natta小组：利用齐格勒催化剂，从开始研究到得到有规立构聚丙烯的概念，不过3~4个月。
- Ziegler小组：获得聚乙烯专利后，得到聚丙烯用了8~9个月的时间，而且还没有建立立体规则性的概念。
- Ziegler所在的研究所认为：纳塔在访问该所时，一定是得到了某些线索。

聚丙烯发明的优先权之争

最后达成的协议：

- 纳塔与蒙特卡蒂尼公司具有聚丙烯的优先权
- 聚丙烯的专利费与煤炭所对半分
- 聚乙烯的优先权仍是齐格勒的



The Nobel Prize in Chemistry 1974



Paul J. Flory
1910~1985

“For his fundamental achievements,
both theoretical and experimental,
in the physical chemistry of the
macromolecules”

Polymer thermodynamics, kinetics,
molecular weight distribution, solution theory.

W.H.Carothers and P.J.Flory

(卡罗瑟斯和弗洛里)



W.H.Carothers

inventor of nylon and neoprene

Flory:

- 1934年Flory获得博士学位
- 进入杜邦公司
- 在卡罗瑟斯小组从事聚合物的合成工作
- 1936年发表第一篇文章：
“尼龙缩聚物缩合反应的统计研究”
(化学家第一次用统计方法研究
高分子聚合反应)

Flory对高分子化学的第一个重要贡献

研究尼龙及其他缩聚物生成机理：

- 提出“等活性假定”
- 分子的反应性与大小无关
- 产物分子量分布：最可几分布
- 利用动力学实验，证实了“等活性假定”

Flory对高分子化学的其他重要贡献

- 提出链转移概念
- 凝胶理论

Flory对高分子物理化学的重大贡献

Flory-Huggins格子理论:

- 格子理论示意图
- M.L.Huggins
-

Flory曾写道：“Huggins十分大度地鼓励我与他同时发表工作，这是我们长期友谊的产物，不因优先权的竞争而受到伤害。”

Flory对高分子物理化学的最重要贡献

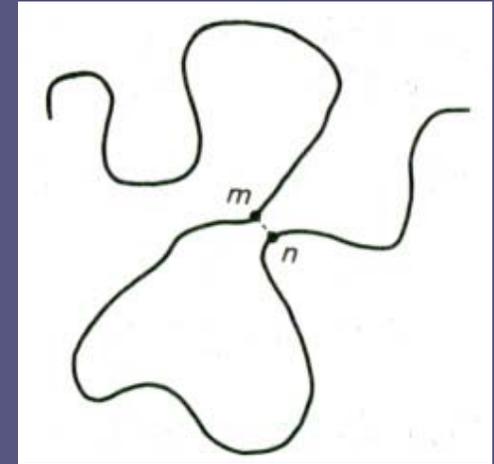
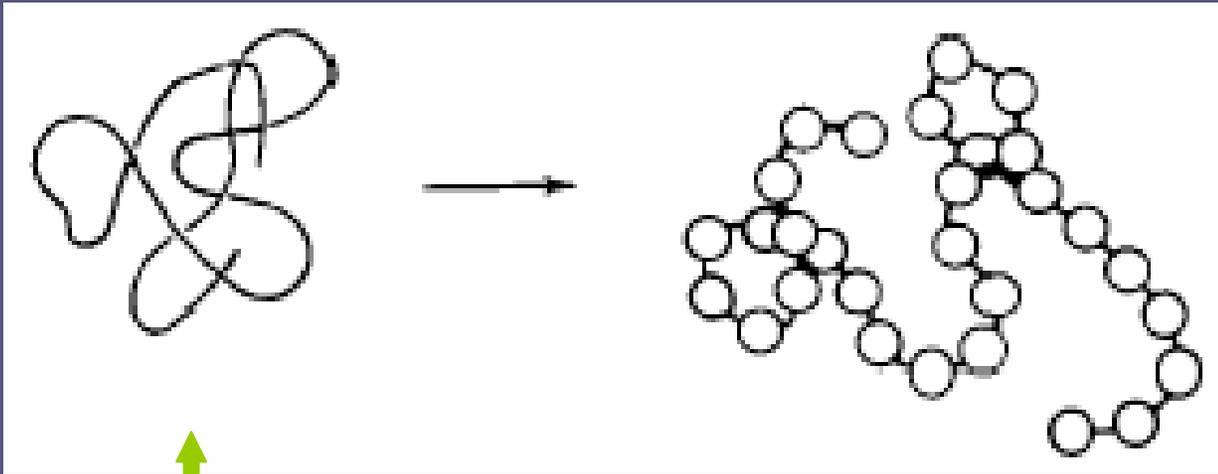
—排除体积理论和 θ 温度

- 1948年应邀主持康内尔大学贝克讲座
- 同年成为该大学的教授
- 讲座期间，提出排除体积理论和 θ 温度概念
- 将贝克讲座的内容扩充成书—Principles of Polymer Chemistry

Principles of Polymer Chemistry
(New York: Cornell University Press, 1953)

—高分子学科中的Bible

Flory: The effect of excluded volume



The configuration on the left represents the random coil in absence of volume exclusion, the chain being equivalent to a line in space.

In the sketch on the right, the units of the chain occupy finite domains from which other units are excluded, with the result that the average size of the configuration is increased.

1. 真实高分子链 \neq 无规行走链

无规行走的轨迹可交叠，而不同的链单元不可能占据相同的空间。

2. 一些特殊状态下 ($T = \theta$)，排除体积 $u = 0$

$$u = 2 \left(\bar{v}^2 / N v_1 \right) \psi_1 (1 - \theta/T) M^2 F(J \xi^3)$$

完全可能通过选择合适的实验条件来消除排除体积效应。

3. χ 与溶剂、温度有关

$$\chi^5 - \chi^3 = 2 C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}$$

$\overline{h^2}$: 均方末端距

χ : 扩张因子

$$\overline{h^2} = \chi^2 \overline{h_0^2} \quad (\chi > 1)$$

$$\chi^5 - \chi^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}$$

$$u = 2 \left(\overline{v^2} / \tilde{N} v_1 \right) \psi_1 (1 - \theta/T) M^2 F(J \xi^3)$$

溶剂不同，排除体积效应不同

- 高聚物/良溶剂体系：

良溶剂—链单元间的相互作用力 $>$ 链单元间的内聚力，线团扩张， $\overline{h^2}$ 大，线团对溶剂流动的扰乱大， $[\eta]$ 值很大。

- 高聚物/劣溶剂体系：

内聚力使线团收缩， $\overline{h^2}$ 值较小。高分子线团塌缩。

当内聚力达到一定程度时，高分子聚集，甚至从溶剂中沉淀出来。

溶剂不同，排除体积效应不同

- 高聚物/ θ 溶剂体系：

θ 溶剂—链单元间的相互作用力 = 链单元间的内聚力，无扰高斯线团。

链单元间的净相互作用力

相斥作用

扩张链

温度
溶剂



相斥力 = 吸引力

\longleftrightarrow θ 态

(良 \rightarrow 劣)

无规线团



吸引作用

蜷曲线团



凝聚

改变混合溶剂中 S_1/S_2 \rightarrow 稀溶液性质 \rightarrow 了解链单元间的相互作用

蜷曲—无规线团 —扩张—无规线团 —蜷曲

25°C, PMMA / MeCN+ClBu

ϕ_{MeCN}	1	0.912	0.42	0.044	0
χ	0.87	1	1.23	1	0.91
a	0.33	0.5	0.70	0.5	0.38
溶剂性质	劣溶剂	θ 溶剂	良溶剂	θ 溶剂	劣溶剂
链的形态	蜷曲	无规线团	扩张	无规线团	蜷曲

$$\chi = \left(\overline{h^2} / \overline{h_0^2} \right)^{1/2} \quad [\eta] = KM^a$$

Flory温度 ↔ Boyle温度

高分子溶液渗透压的维利展开式

$$\pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots)$$

当 $T = \theta$ 时(Flory温度)

$$\pi/c = RT/M$$

θ 溶液的性质



θ 理想溶液的性质

实际气体性质的维利展开式

$$PV = A + B'/V + B''/V^2 + \dots$$

在Boyle温度,

$$PV = nRT$$

实际气体的行为

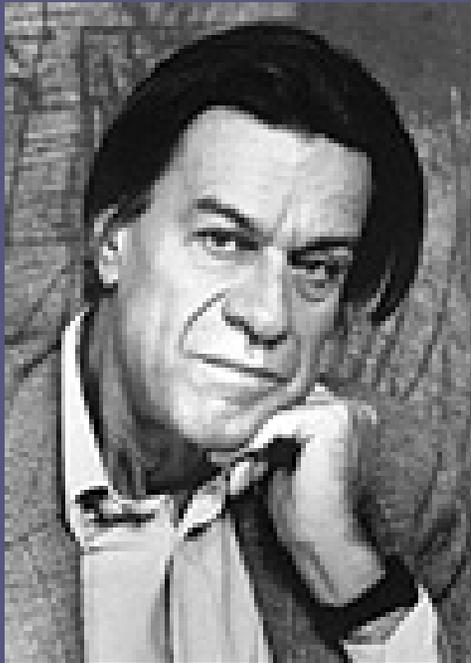


理想气体的行为



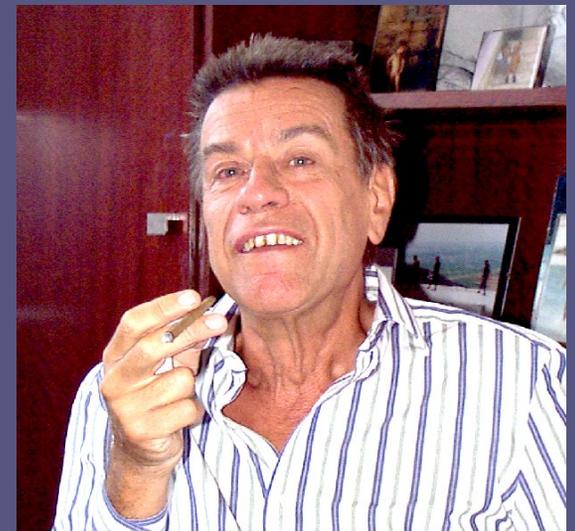
The Nobel Prize in Physics 1991

“for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers ”



De Gennes

b. 1932



Presentation Speech:

This year's Nobel Prize in Physics has been awarded to Pierre-Gilles de Gennes, College de France, Paris, for his investigations of liquid crystals and polymers. De Gennes has shown that mathematical models, developed for studying simpler systems, are applicable also to such complicated systems. De Gennes has discovered relations between different, seemingly quite unrelated, fields of physics - connections which nobody has seen before.

Major progress in science is often made by transferring knowledge from one discipline to another. Only few people have sufficiently deep insight and sufficient overview to carry out this process. De Gennes is definitely one of them.

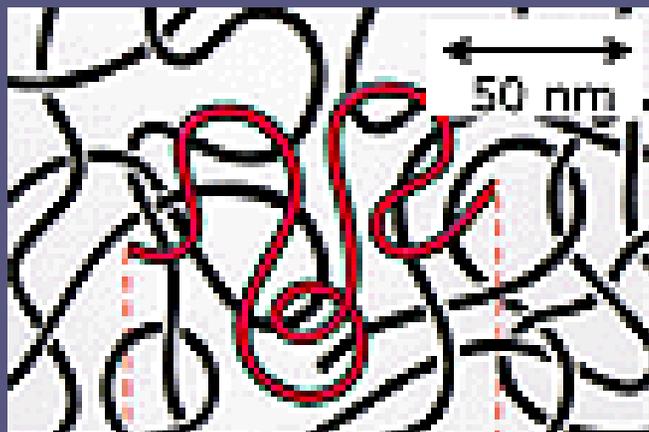
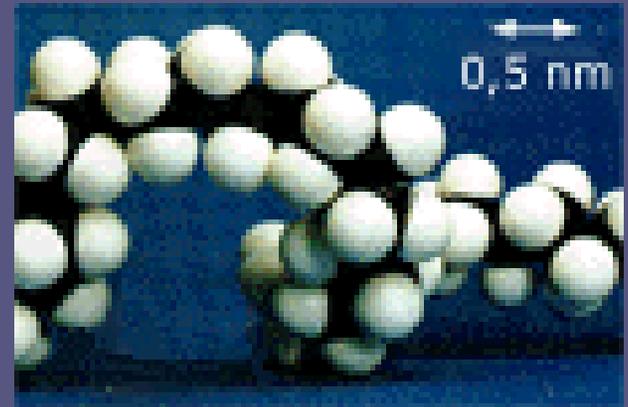
Presentation Speech

Another large field, where de Gennes has been very active, is that of *polymer physics*. A polymer consists of a large number of molecular fragments, monomers, which are linked together to form long chains or other structures. These molecules can be formed in a countless number of ways, giving the polymer materials a great variety of chemical and physical properties. We are quite familiar with some of the applications, which range from plastic bags to parts of automobiles and aircraft.

Also in these materials, de Gennes has found analogies with critical phenomena appearing in magnetic and superconducting materials. For instance, the size of the polymer in a solution increases by a certain power of the number of monomers, which is mathematically analogous to the behavior near a critical temperature of a magnet. This had led to the formulation of *scaling laws*, from which simple relations between different properties of polymers can be deduced. In this way, predictions can be made about unknown properties - predictions which later in many cases have been confirmed by experiments.

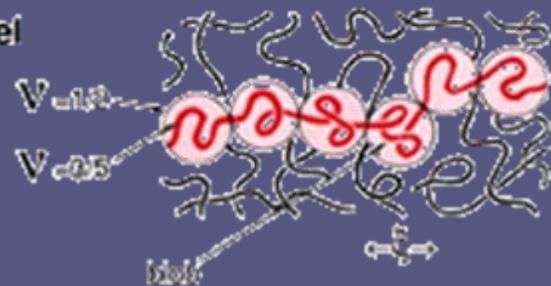
Major progress in science is often made by transferring knowledge from one discipline to another. Only few people have sufficiently deep insight and sufficient overview to carry out this process. De Gennes is definitely one of them.

Polymers



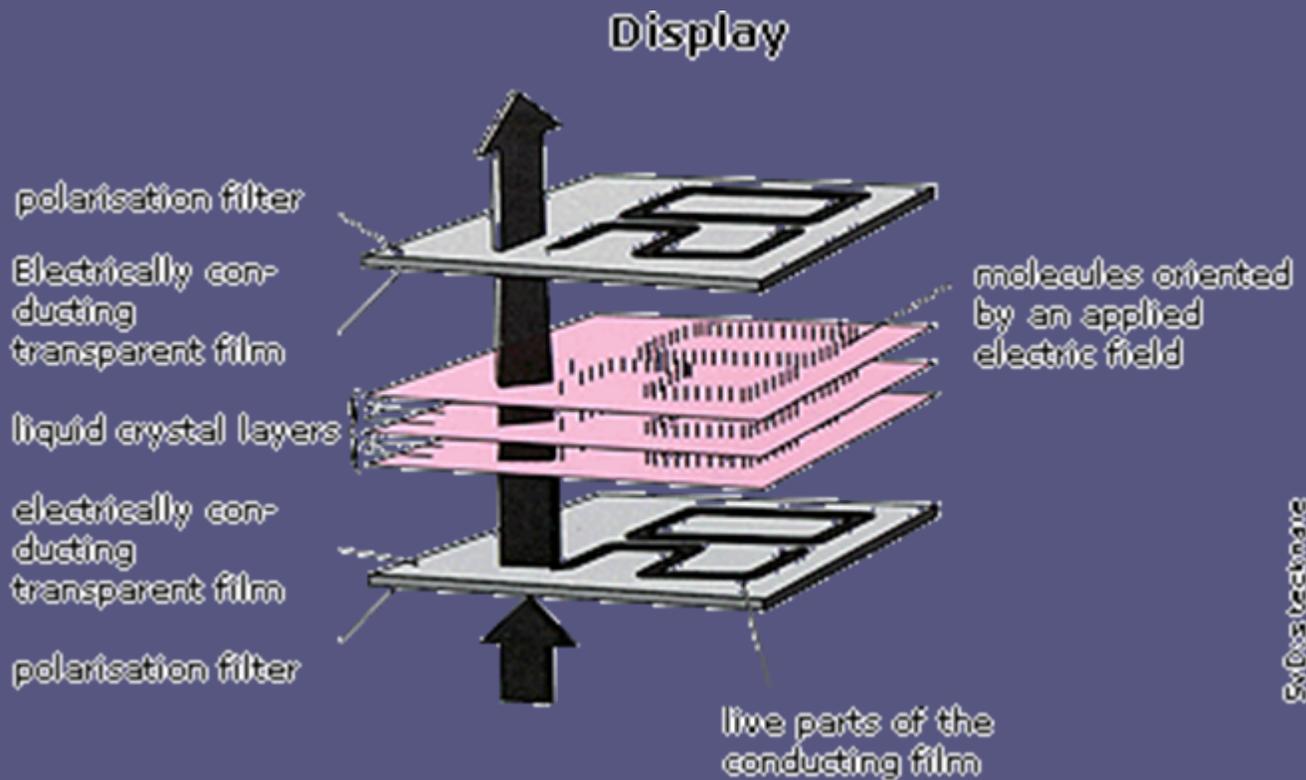
scaling laws
 $R \sim N^{\nu}$

Blob model

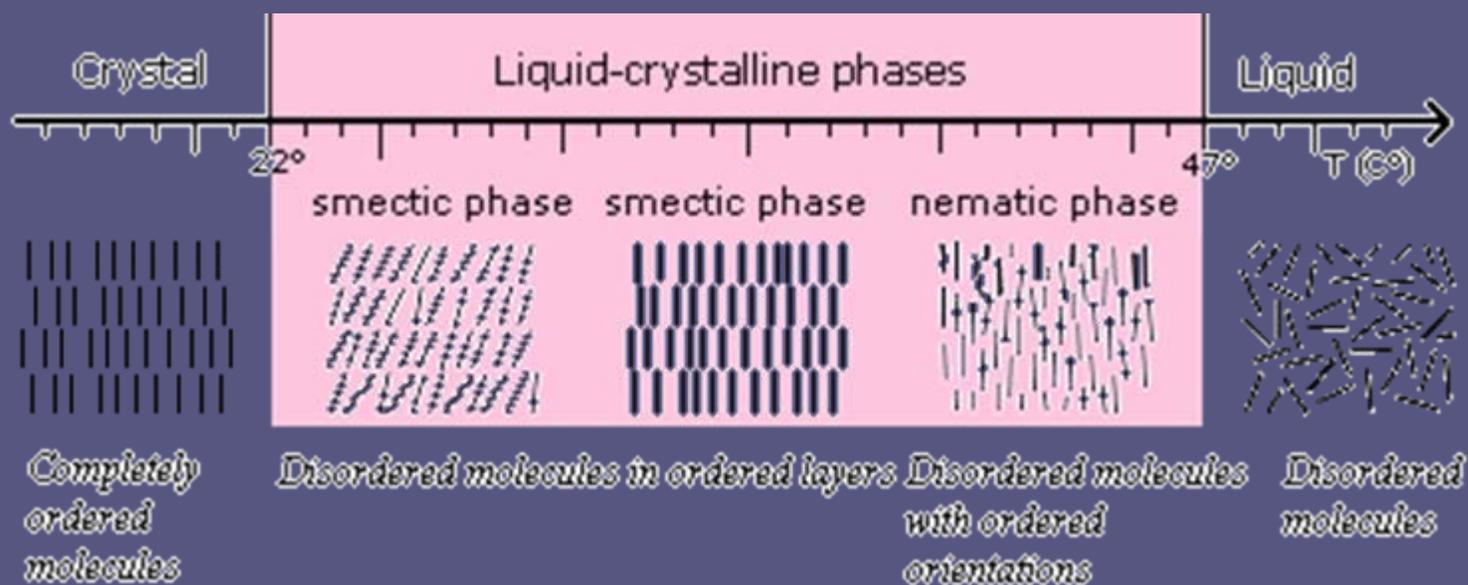


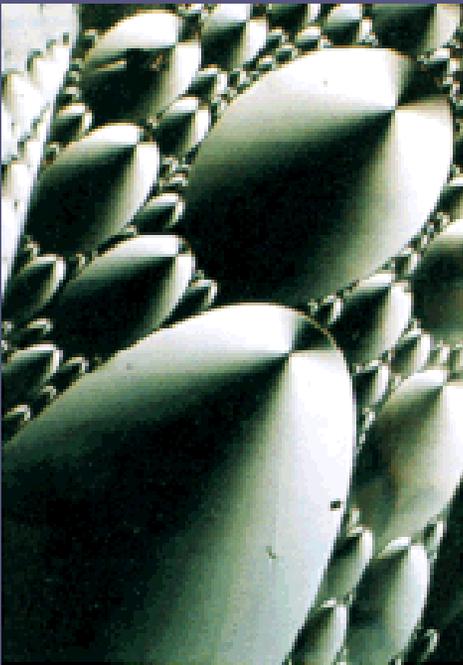
ξ (nm)
 v (nm)

Liquid crystals

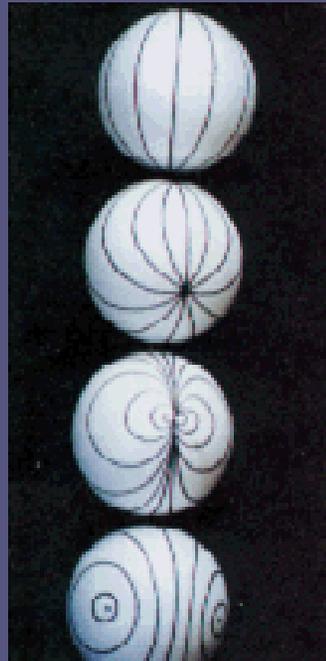


有序与无序

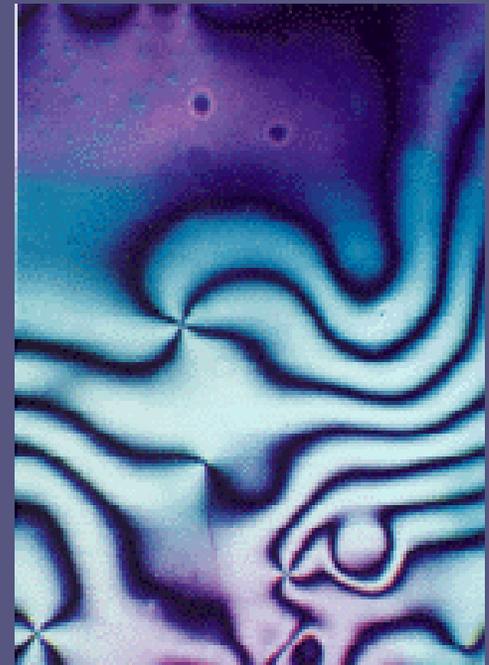




A smectic crystal viewed through a polarisation microscope



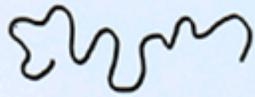
Nematic "droplets" with the direction of molecular orientation marked



A liquid of nematic "droplets" viewed through a polarisation microscope. Different layers correspond to different molecular directions

The master of analogies

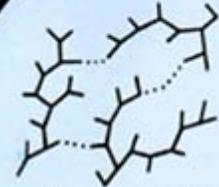
Polymers



$$R \sim N^{\nu}$$

For long chains and large number of monomers N the physical laws are universal!

Gels



$$N \sim (\rho_c - \rho)^{-\gamma}$$

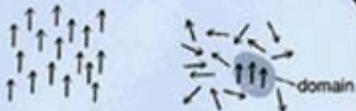
An infinite network of linked monomers ($N \rightarrow \infty$) is obtained when the amount of reacted bonds ρ has reached the so called percolation limit ρ_c . Close to ρ_c the physical laws are universal!

Whether the structure is a liquid crystal, ferromagnet, superconductor or polymer, universal features can be identified and be explained by simple scaling laws.

Ferromagnets

$T < T_c$

$T > T_c$



$$R \sim (T - T_c)^{-\nu}$$

As the Curie temperature T_c is approached the microscopic magnetic domains grow towards an infinite size ($R \rightarrow \infty$). Close to T_c the physical laws are universal!

Liquid crystals

$T < T_c$

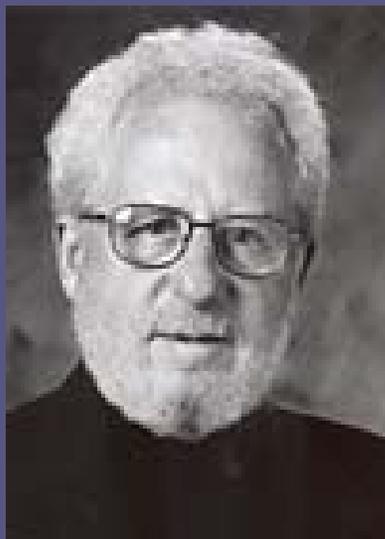
$T > T_c$



As the temperature decreases the disordered liquid changes into a partly ordered structure at a specific temperature T_c .



The Nobel Prize in Chemistry 2000



Alan J. Heeger

b. 1936



Alan G. MacDiarmid

b. 1927



Hideki Shirakawa

b. 1936

“For the discovery and development of
conductive polymers”

Hideki Shirakawa (白川英樹)



Hideki Shirakawa receiving his Nobel Prize from his Majesty the king at the Stockholm Concert Hall 2000

The Nobel Prize in Chemistry 2000 - Diploma



亲密合作伙伴



MacDiarmid, Shirakawa and Heeger

诺贝尔评奖委员会的公告

塑料本来是不导电的绝缘体。它们合成了具有共轭链的聚乙炔，用掺杂的方式使塑料出现与金属一样的导电性。导电高分子已经成为化学及物理学研究的重要领域。不仅将导电聚合物用于聚合物电池的设想正在逐步实用化，而且发光二极管、移动电话显示屏以及将来的分子电路也有可能用导电高分子作为关键材料。

- 白川英树 (Shirakawa) 从事聚乙炔聚合机理研究
- 韩国研修生出现几个幸运的失误, 使白川得到膜状聚乙炔
- 偶然的机遇, 麦克迪尔米德 (MacDiarmid) 首先注意到白川的聚乙炔膜
- 三人在美国合作研究
- $3.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \implies 38 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- 为了说明聚乙炔的导电性, 黑格 (Heeger) 提出孤子的概念

白川英树与福井谦一

- 他们都对得到诺贝尔奖的消息感到突然；
- 他们的成果在国外评价高，在日本国内认知度却较低。
- 日本国内的最高奖是文化勋章。但只是在得知他们获诺贝尔奖的消息后，才被急忙补了文化勋章。他们甚至也都没得过日本化学会的学会奖；
- 他们在做学问方面，热衷于自己决定的非主流题目，直到弄明白为止；
- 严格而谦虚，勤勤恳恳，全神贯注于研究工作，决不做推销自己的事。
- 都喜欢登山，热爱自然。

The Nobel Prize in Chemistry 2005

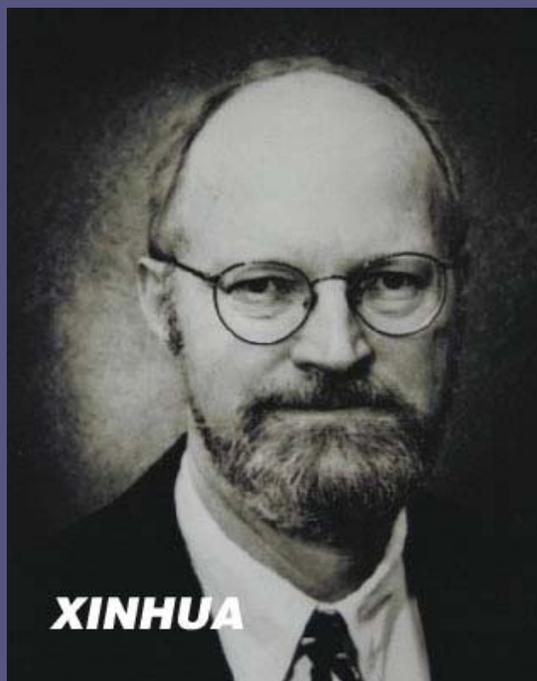


"for the development of the metathesis method in organic synthesis"



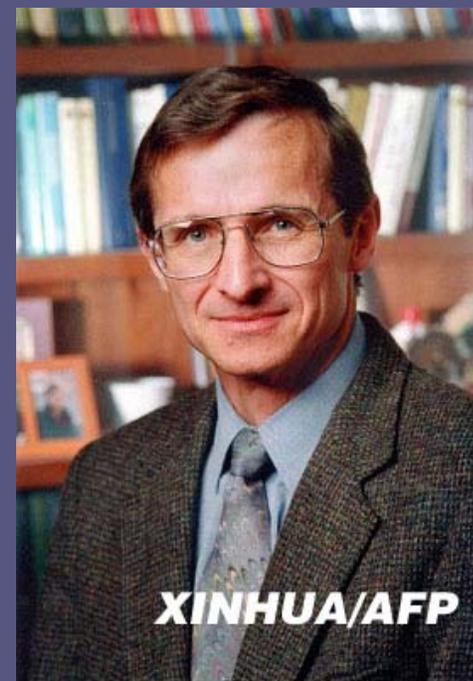
Yves Chauvin

b. 1930



Robert H. Grubbs

b. 1942



Richard R. Schrock

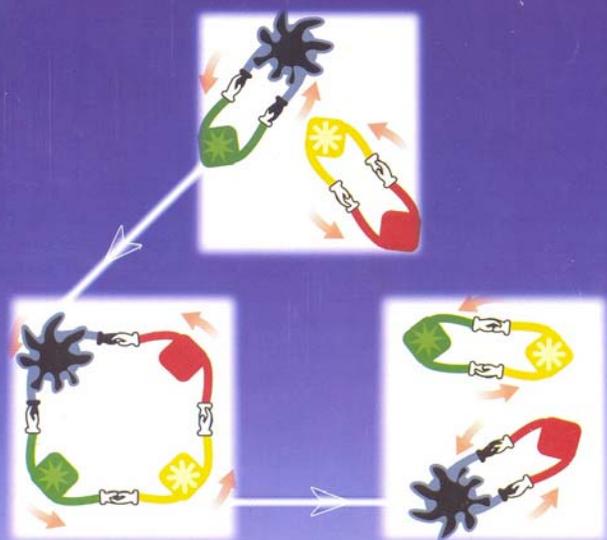
b. 1936

1970年：伊夫·肖万阐明了烯烃复分解反应的原理和所需的催化剂。

1990年：理查德·施罗克开发出可有效用于烯烃复分解反应的催化剂。

1992年：罗伯特·格拉布开发出“格拉布催化剂”，由于这种催化剂在空气中更为稳定而成为化学工业上普遍使用的催化剂。

烯烃复分解反应的肖夫机理 ——一场交换舞伴的舞蹈



烯烃复分解反应原理示意图



颁奖仪式上表演烯烃复分解反应的含义

伊夫·肖万（Yves Chauvin）：

对于接受这个奖项，我实在是不年轻了。我的发现其实早在40年前就已经获得，这已经很久远了，然而现在有人说这一发现很有意义……

但我只是开辟了一条道路，是美国同事的不懈工作才使我能够得到这一奖项。他们经过30多年的实验室辛苦研究才证明我的发现是可行的。



参考文献

1. P J Flory. *Principle of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
2. P G de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Ithaca: Cornell University Press, 1979.
3. 闻建勋. 诺贝尔百年鉴——奇妙的软物质, 上海: 上海科学教育出版社, 2001.