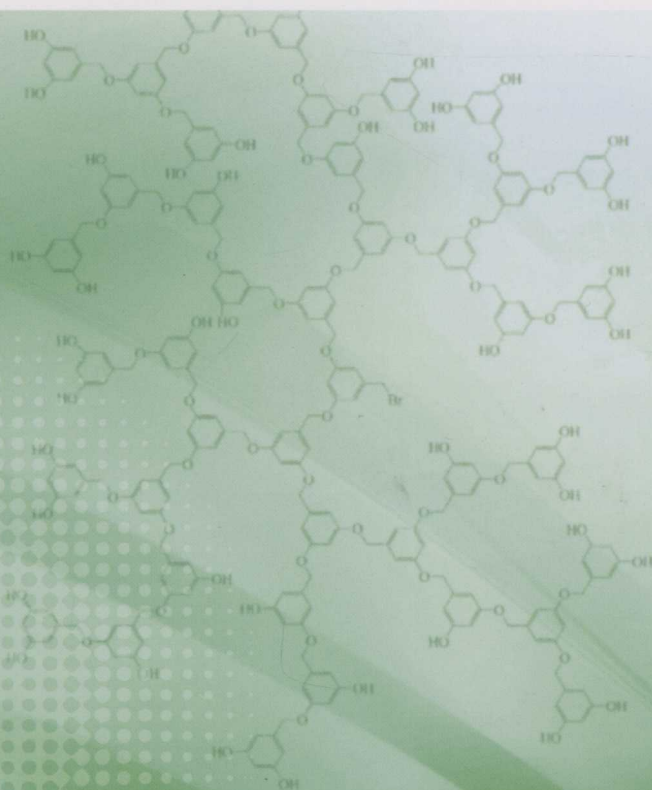


“十三五”普通高等教育本科规划教材

功能高分子材料

第二版

焦 剑 姚军燕 编著



化学工业出版社

期而止，并因学禁而主将本麻虫交那曲业生关那等举为田亩、林林合置、林林子位高烈高状举而并本

第二版



化学工业出版社

587mm×1093mm 1:16 印张33 字数252千字 2016年3月第1版第1次印刷

· 北京 ·

功能高分子材料是高分子学科中的一个重要分支,本教材根据高分子材料与工程、复合材料等专业的特点,论述了一些具有重要应用价值的功能高分子材料品种,如已发展较为成熟的离子交换树脂、吸附树脂、高分子分离膜、液晶高分子、电功能高分子、高分子纳米复合材料、生物降解高分子材料等,对它们的研究和发展方向以及最新成果作了一定的介绍,同时对一些新的功能高分子材料如高分子催化剂,形状记忆高分子、智能型高分子凝胶、高吸油树脂等高分子也有所涉及。在阐述这些材料时,着重强调基本概念、基本原理,阐明了功能高分子材料的结构和组成与功能性之间的关系,同时对功能高分子材料的发展也作了扼要的介绍。

本书可作为高校高分子材料、复合材料、应用化学等相关专业的研究生和本科生的教学用书,也可供从事功能高分子材料生产和研究的科技人员参考。

材料科学与工程

刘二荣

著 焦军燕 编 审

图书在版编目(CIP)数据

功能高分子材料/焦剑,姚军燕编著. —2版. —北京:化学工业出版社,2016.1

“十三五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-25665-2

I. ①功… II. ①焦…②姚… III. ①功能材料-高分子材料-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第270946号

责任编辑:杨菁 王婧

装帧设计:关飞

责任校对:宋夏

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张22 字数575千字 2016年2月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:45.00元

版权所有 违者必究

前言

目录

功能高分子材料是在近年来发展最为迅速，与其他领域交叉最为广泛，现已取得巨大成就的一个领域。功能高分子材料学以有机化学、无机化学、高分子化学、高分子物理、高分子材料学为基础，并与物理学、医学、电学、光学、生物学、仿生学等多门学科紧密结合，为人们展示了一个丰富多彩的材料世界。功能高分子材料作为高分子材料的一个分支已有相当长的历史，在功能高分子材料科学中所占的地位也越来越重要，人们对于材料功能性的发掘一直热情不减，并在近年来发表了大量的研究论文和综述。

鉴于功能高分子材料种类及其应用日新月异的发展，作者根据本专业的特点以及多年的教学和科研经验，查阅了大量的近期相关资料和专著，对第一版《功能高分子材料》教材进行了修订。本教材在简介功能高分子材料的结构、性能基础理论与制备方法的基础上，既论述了在工程上应用较广和具有重要应用价值的一些功能高分子材料品种，如已发展较为成熟的吸附树脂、离子交换树脂、高分子絮凝剂、高吸液树脂、液晶高分子材料、电功能高分子材料、光功能高分子材料、高分子纳米复合材料、环境降解高分子材料等，也论述了近期异军突起，成为研究热点的新型功能高分子材料，如高分子试剂、高分子催化剂、智能高分子材料、高吸油树脂等，对它们的研究和发展方向以及最新成果作了一定的介绍。本教材的根本目的在于阐明材料的结构和组成与功能性之间的关系，为材料的设计和应用提供一定的借鉴，因此特别强调基本概念和基本原理，对功能高分子材料的发展也做了扼要的介绍。

本教材的第1~4、6、11、12章由焦剑编写，第5、7~10章由姚军燕编写。全书由焦剑和姚军燕编著。张世杰、李武丹等对文稿进行了细致的校订，在此表示由衷的谢意。

由于功能高分子材料自身结构的复杂性，以及研究内容涉及很多跨学科的知识，同时限于编者的学识水平，文中难免有遗漏和不当之处。此外，很多相关内容涉及一些正在快速发展的新兴边缘学科，目前还没有得到一致认可的科学结论。因此，本书内容还不够完善和系统。书中不妥之处，恳请相关专家和广大读者批评指正。

编者

2015年5月

目 录

言 明

第1章 绪 论 /1

1.1 功能高分子材料概述	1
1.1.1 功能高分子材料的概念及研究内容	1
1.1.2 功能高分子材料的分类	2
1.1.3 功能高分子材料的发展	4
1.2 功能高分子材料的结构与功能	7
1.2.1 高分子骨架	7
1.2.2 官能团与功能性的关系	11
1.3 功能高分子材料的设计方法	12
1.3.1 依据已知功能的小分子设计	12
1.3.2 根据小分子或官能团与聚合物骨架之间的协同作用进行设计	12
1.3.3 拓展已有高分子材料的功能	14
1.3.4 从其他科学领域的理论和方法中借鉴	14
1.4 功能高分子材料的制备	14
1.4.1 高分子的合成新技术	14
1.4.2 功能高分子材料的制备	16
1.4.3 功能高分子材料的多功能复合	20
思考题	21
参考文献	21

第2章 吸附分离高分子材料 /23

2.1 概 述	23
2.2 吸附树脂	24
2.2.1 吸附树脂的分类及品种	24
2.2.2 吸附树脂的合成	27
2.2.3 吸附树脂的性能及吸附分离原理	31
2.2.4 吸附树脂的应用	35
2.3 离子交换树脂	37
2.3.1 离子交换树脂的分类	38
2.3.2 离子交换树脂的合成	39
2.3.3 离子交换树脂的性能	45
2.3.4 离子交换树脂的工作原理	47

2.3.5 离子交换树脂的应用	49
2.4 高分子絮凝剂	53
2.4.1 高分子絮凝剂的种类及结构特点	54
2.4.2 高分子絮凝剂的作用原理	56
2.4.3 影响高分子絮凝剂絮凝效果的因素	57
2.4.4 高分子絮凝剂的应用	59
思考题	60
参考文献	60

第3章 高分子试剂及高分子催化剂 / 63

3.1 概 述	63
3.1.1 高分子试剂及高分子催化剂	63
3.1.2 高分子试剂及催化剂的结构特点及应用特点	64
3.2 高分子试剂	65
3.2.1 概述	65
3.2.2 高分子试剂的制备	66
3.2.3 高分子试剂的种类及应用	68
3.2.4 在分子载体上的固相合成	71
3.3 高分子催化剂	74
3.3.1 高分子催化剂的合成	74
3.3.2 高分子催化剂的高分子效应	76
3.3.3 高分子催化剂的类型及应用	77
3.3.4 酶的固化及其应用	78
思考题	82
参考文献	82

第4章 高分子分离膜 / 84

4.1 概 述	84
4.1.1 分离膜与膜分离的特点	84
4.1.2 高分子分离膜的定义及分类	85
4.1.3 分离膜的膜组件	86
4.2 高分子分离膜的分离原理	88
4.2.1 多孔膜的分离原理	88
4.2.2 致密膜的分离机理	89
4.3 高分子分离膜的材料及制备	91
4.3.1 高分子分离膜的材料	91
4.3.2 高分子分离膜的制备	94
4.4 膜过程及其应用	97
4.4.1 浓度差驱动的膜分离过程	98
4.4.2 压力驱动的膜过程	101

4.4.3 电场力驱动膜过程	104
4.5 液膜分离	105
4.5.1 液膜的结构和分类	105
4.5.2 液膜分离机理	107
4.5.3 液膜的应用	107
4.6 新型膜分离过程	108
4.6.1 膜蒸馏	108
4.6.2 膜萃取	108
4.6.3 亲和膜分离技术	108
思考题	109
参考文献	109

第5章 电功能高分子材料 / 112

5.1 概述	112
5.1.1 高分子材料的导电特点	112
5.1.2 导电高分子材料的分类	113
5.2 复合型导电高分子材料	114
5.2.1 复合型导电高分子材料的结构和导电机理	115
5.2.2 金属填充型高分子材料的导电性	117
5.2.3 碳系列复合高分子材料	118
5.2.4 复合型导电高分子材料的应用	123
5.3 结构型导电高分子的结构与性能	124
5.3.1 电子导电高聚物	124
5.3.2 离子导电高聚物	135
5.4 电功能高分子材料的应用	137
5.4.1 电致发光高聚物	137
5.4.2 电致变色高聚物	141
5.4.3 高分子压电材料	144
5.4.4 超导高分子	148
思考题	150
参考文献	150

第6章 高分子纳米复合材料 / 152

6.1 纳米效应及纳米复合材料	152
6.1.1 纳米效应	152
6.1.2 纳米复合材料的定义及特点	153
6.1.3 聚合物基纳米复合材料	154
6.2 纳米复合材料的制备	155
6.2.1 共混法	155
6.2.2 溶胶-凝胶法	156

6.2.3	插层法	159
6.2.4	其他方法	164
6.3	无机/聚合物纳米复合材料的表征与分析	164
6.3.1	纳米材料的化学成分的表征	165
6.3.2	纳米微粒结构的表征	165
6.3.3	纳米微粒的表面分析	165
6.4	无机/聚合物纳米复合材料的性能及应用	166
6.4.1	力学性能	167
6.4.2	热性能	169
6.4.3	阻燃性	169
6.4.4	高阻透性	170
6.4.5	电性能	171
6.4.6	光功能	172
6.4.7	磁特性	173
6.4.8	其他特性	174
	思考题	174
	参考文献	175

第7章 光功能高分子材料 / 178

7.1	概 述	178
7.2	光功能高分子材料的结构与性能	179
7.2.1	光物理和光化学原理	179
7.2.2	光化学反应	181
7.2.3	感光高分子体系的设计与构成	185
7.3	光功能高分子材料的应用	185
7.3.1	光敏性涂料	185
7.3.2	光致抗蚀剂	190
7.3.3	高分子光稳定剂	197
7.3.4	光致变色高分子材料	199
7.3.5	光电导高分子材料	203
7.3.6	光学塑料与光纤	210
	思考题	212
	参考文献	212

第8章 液晶高分子材料 / 214

8.1	概 述	214
8.1.1	高分子液晶的发展概况	214
8.1.2	液晶的特性	215
8.1.3	液晶的分类	215
8.2	高分子液晶的分子结构及理论	218

8.2.1	高分子液晶的典型化学结构	219
8.2.2	高分子液晶的结构与性能	221
8.2.3	液晶高分子理论	221
8.3	高分子液晶材料的表征方法	222
8.3.1	热台偏光显微镜法	222
8.3.2	差示扫描量热法	223
8.3.3	X射线衍射法	223
8.3.4	核磁共振光谱法	224
8.4	液晶高分子的合成	224
8.4.1	溶致型侧链高分子液晶	224
8.4.2	溶致型主链高分子液晶	226
8.4.3	热致型侧链高分子液晶	228
8.4.4	热致型主链高分子液晶	233
8.4.5	其他液晶高分子	236
8.5	特种液晶高分子材料	238
8.5.1	功能性液晶高分子	238
8.5.2	组合型液晶高分子	241
8.5.3	树枝状大分子液晶	243
8.5.4	分子间氢键作用液晶高分子、液晶离聚物和液晶网络体	243
8.6	液晶高分子材料的应用	245
8.6.1	高性能工程材料	245
8.6.2	高分子液晶合金	246
8.6.3	高分子液晶复合材料	246
8.6.4	图形显示	246
8.6.5	信息存储介质	247
8.6.6	功能液晶膜材料	247
思考题		248
参考文献		248

第9章 环境降解高分子材料 / 249

9.1	概述	249
9.2	光降解高分子材料	250
9.2.1	光降解机理	250
9.2.2	光降解高分子材料及制备	252
9.2.3	光降解高分子材料的应用	255
9.3	生物降解高分子材料	256
9.3.1	生物降解高分子材料的概念及分类	256
9.3.2	天然生物降解高分子材料	259
9.3.3	生物合成降解型高分子材料	264
9.3.4	化学合成的高分子	266
9.3.5	光-生物双降解高分子材料	270

9.4 生物降解复合材料	270
9.5 可生物降解的聚合物纳米微粒	271
思考题	272
参考文献	272

第 10 章 生物医用高分子材料 / 274

10.1 概 述	274
10.1.1 医用高分子材料的分类	274
10.1.2 对医用高分子材料的基本要求	276
10.1.3 医用高分子材料的应用	276
10.2 生物医用高分子材料的生物相容性和生物学评价	277
10.3 血液净化高分子材料	279
10.3.1 血液净化膜材料	279
10.3.2 血液净化吸附材料	281
10.4 生物吸收性高分子材料	282
10.4.1 生物吸收性高分子材料的基本性能	283
10.4.2 生物吸收性高分子材料	284
10.4.3 生物吸收性高分子材料的应用	289
10.5 生物惰性高分子材料	289
10.5.1 医用有机硅高分子	289
10.5.2 聚氨酯	290
10.5.3 聚丙烯酸酯及其衍生物	291
10.5.4 聚四氟乙烯	291
10.6 生物活性高分子材料	291
10.6.1 表面肝素化高分子材料	291
10.6.2 酶、抗体的固定化	292
10.6.3 组织工程支架材料	293
10.7 高分子材料在药学中的应用	296
10.7.1 高分子药物	296
10.7.2 药用高分子辅料	298
10.7.3 高分子药物控制释放体系	298
思考题	300
参考文献	300

第 11 章 智能高分子材料 / 302

11.1 智能材料与智能高分子	302
11.2 智能型高分子凝胶	303
11.2.1 凝胶的溶胀及体积相转变	304
11.2.2 高分子凝胶的响应	306
11.2.3 智能型高分子凝胶的应用	311

11.3 形状记忆功能高分子材料	313
11.3.1 高分子的形状记忆原理	314
11.3.2 形状记忆高分子材料的品种	316
11.3.3 形状记忆高分子材料的应用	318
11.4 智能型高分子复合材料	319
11.4.1 复合材料的自监控	320
11.4.2 复合材料的自修复	321
11.5 其他智能型高分子	322
11.5.1 智能型液晶高聚物	322
11.5.2 生物工程用智能型高分子	322
11.5.3 智能高聚物微球	323
11.5.4 智能高分子膜	323
11.5.5 智能高分子纤维	324
思考题	324
参考文献	325

第12章 高吸液树脂 / 328

12.1 高吸水性树脂	328
12.1.1 高吸水性树脂的分类及制备	328
12.1.2 高吸水性树脂的吸水机理	331
12.1.3 高吸水性树脂的性能	332
12.1.4 高吸水性树脂的应用	334
12.2 高吸油性树脂	335
12.2.1 高吸油性树脂的吸油机理	335
12.2.2 高吸油性树脂的种类	336
12.2.3 高吸油性树脂的合成特点	338
12.2.4 影响高吸油性树脂性能的主要因素	339
12.2.5 高吸油性树脂的应用	340
思考题	341
参考文献	341

第1章 绪论

1.1 功能高分子材料概述

功能高分子材料又称为特种高分子材料或精细高分子材料。功能高分子材料科学是研究功能高分子材料合成与制备、性能与功能、发展与应用规律的科学，是高分子材料科学领域发展最为迅速、与其他科学领域交叉度最高的一个研究领域。它是建立在高分子化学、高分子物理等相关学科的基础之上，并与物理学、医学、生物学等密切联系的一门学科。对功能高分子研究的主要目标是通过对其结构与性能及功能之间的关系、物理化学性能的研究，从而不断开发功能高分子材料的合成新方法，并不断拓展其应用领域。

1.1.1 功能高分子材料的概念及研究内容

材料的性能 (performance) 和功能 (function) 是两个不同的科学概念。一般说来，性能是指材料对外部作用的抵抗特性。例如，对外力的抵抗表现为材料的强度、模量等；对热的抵抗表现为耐热性；对光、电、化学药品的抵抗则表现为材料的耐光性、绝缘性、防腐蚀性等。功能则是指从外部向材料输入信号时，材料内部发生质和量的变化而产生输出的特性。例如，材料在受到外部光的输入时，材料可以输出电性能，称为材料的光电功能；材料在受到多种介质作用时，能有选择地分离出其中某些介质，称为材料的选择分离性。此外，如压电性、药物缓释释放性等，都属于“功能”的范畴。由此可见，功能高分子材料和高性能高分子材料是不同的，但它们均可纳入特种高分子的范畴。

从工程应用观点出发，可将高分子材料分为结构高分子材料和功能高分子材料。

结构高分子材料包含了通用高分子材料以及工程高分子材料，它们通常具有较高的物理力学性能。通用高分子材料通常指产量大、用途广、成型性能好、价格相对低廉的一类高分子，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、酚醛树脂、环氧树脂等，通常以塑料、橡胶、涂料、胶黏剂、纤维的形式应用。工程高分子材料通常具有高的刚度、强度和韧性，其构件能承受高的载荷而不变形或断裂，在某些情况下可代替金属作为结构材料，如我们所熟知的工程塑料（聚苯硫醚、聚砜、聚碳酸酯、聚对苯二甲酰对苯二胺等）和纤维增强树脂基复合材料（即纤维增强塑料）。除力学性能外，它们还具有良好的防腐、隔热、消音、减震、绝缘等性能。

功能高分子材料目前尚无严格的定义。一般认为，是指除了具有一定的力学性能之外，还具有某些特定功能（如化学性、导电性、导磁性、光敏性、生物活性等）的高分子材料。

由此可见,功能高分子材料的概念是相对于结构高分子而言的。虽然材料的功能和性能之间存在着一定的区别,但材料在具备功能的同时,必须具有一定的性能。

基于上面的概念,有研究者将功能高分子和具有高性能的高分子合称为特种高分子。在本书中我们还是采用功能高分子材料的概念。

功能高分子材料是一门应用性很强的综合性学科。根据社会发展的需求,融合和应用高分子科学和相关科学的理论和知识,针对功能高分子材料,目前主要开展以下几方面的研究。

① 功能高分子的分子结构、二次结构及高次结构的设计,以及这些层次的结构与聚合物功能与性能之间的关系。

② 功能高分子材料的合成原理与制备方法,多种功能结构的复合及加工工艺。

③ 功能高分子材料的应用,各种功能及性能的表征及研究方法。

功能材料通常都具有技术密集、品种多,产品少,专用性强和附加值高的特点,功能高分子材料也不例外。与其他功能材料相比,功能高分子材料还具有以下特点。

① 重量轻,通过不同的加工方法可以成型各种形状和宏观形态的制品。如可以通过常规的热塑成型制造各种复杂的具有一定体积的零部件,通过压延、吹塑以及某些特殊的方法可以方便地成膜,通过溶液或熔融纺丝等方法可以形成纤维(如光导塑料纤维),因而可广泛地满足各种应用领域的各种要求。

② 功能高分子材料可以很方便地与其他的高分子材料以化学或物理的方式复合,结构和配方的可设计性强,这就为扩展功能高分子材料的品种和功能创造了极大的空间。

③ 有些功能高分子材料具有很高的力学性能和尺寸稳定性,可广泛应用于制作结构件,从而实现结构/功能一体化。例如,很早以前,人们就知道玻璃纤维增强塑料(或复合材料)具有低的介电损耗,可作为透波(电磁)结构材料,用于制造雷达天线罩。而金属纤维增强塑料则具有一定的导电性,可作为屏蔽电磁波的结构材料。在现代,又开发了具有吸波功能的树脂基复合材料(即隐身复合材料),作为飞机和导弹的结构件(如美国 B-2 和 F-22 等新一代隐身飞机的尾翼、机身蒙皮、机翼前缘进气道及 SSM-1 导弹弹翼部位均大量采用了吸波结构复合材料和吸波结构),可以显著地提升飞机和导弹的生存能力和突击能力。可以认为,与一般的功能材料相比,结构/功能高分子材料(或复合材料)能够更充分地发挥材料的效应,在国防和其他高科技中具有更重要的应用价值,是新材料的发展重点之一。

1.1.2 功能高分子材料的分类

功能高分子材料的分类并没有一个明确的标准,常用的分类方式有材料的组成和结构、材料的来源以及材料的功能和应用特点等。但这些分类方法也不是一成不变的,经常出现交叉,如结构型导电高分子材料和复合型导电高分子材料均包含了结构与功能的双重特点。

按照功能高分子材料的组成及结构,可以将其分为结构型功能高分子材料和复合型功能高分子材料。

结构型功能高分子材料是指在大分子链中具有特定功能基团的高分子材料,它们的功能性是由分子中所含的特定功能基团实现的,如高分子过氧酸、离子交换树脂等。复合型功能高分子材料通常指以普通高分子材料为基体或载体,与具有某些特定功能(如导电、电磁)的其他材料以一定的方式复合而成的材料,它们的功能性是由高分子材料以外的添加剂成分得到的,如添加银粉的复合型导电高分子材料、添加碳纳米管的高导热复合材料等。

按照功能高分子材料的来源可将其分为天然功能高分子材料、半合成功能高分子材料以

及合成功能高分子材料。

天然高分子材料的突出代表是一些生物高分子，如酶、蛋白质、核酸、多肽等，它们在生命活动中扮演着极其重要的角色。如海参在受到刺激时，体内的组织产生收缩，变得僵硬，这就是一种天然的智能型凝胶；又如鳗鱼的表面有一层黏液，这是一种聚多糖物质，它能使水澄清，是一种天然的高分子絮凝剂。

半合成功能高分子材料是指以天然高分子材料为主体，通过对它们的改性而制备的功能高分子材料。如淀粉、纤维素可以通过化学反应向其引入功能性的基团，它们即可以作为高吸水性树脂或吸油树脂来应用；又如固定化酶，是将酶通过化学键合或物理包埋的方式固定在天然高分子或合成高分子载体上，从而使其具有良好的稳定性和特殊的反应催化活性。

上述两类功能高分子材料通常是可以进行生物降解的，因此具有良好的环境亲和性，但也由于其原料来源的问题，使其功能性的发挥受到一定的限制。目前应用最多的还是合成功能高分子材料，研究者可以根据功能性的需求，对其化学结构、凝聚态结构、复合结构以及宏观形态进行设计，从而充分发挥其功能性，如各种离子交换树脂、导电高分子材料、分离膜材料、生物组织工程材料、高分子药物等。在本书中也主要是对这一类功能高分子材料进行介绍，同时兼顾上述两种类型。

通常对功能高分子材料按照功能和应用特点进行分类，据此可大致将功能高分子材料分为化学、光、电磁、热、声、机械、生物 8 大类（见表 1-1）。

表 1-1 功能高分子材料的分类

功能特性		种类	应用
化学	反应性	高分子试剂、高分子催化剂、可降解高分子	高分子反应、环保塑料制品
	吸附和分离	离子交换树脂、螯合树脂、絮凝剂	水净化、分离混合物
		高吸水性树脂	保水和吸水用品
光	光传导	塑料光纤	通讯、显示、医疗器械
	透光	接触眼镜片、阳光选择膜	医疗、农用膜
	偏光	液晶高分子	显示、记录
	光化学反应	光刻胶、感光树脂	电极、电池材料
	光色	光致变色高分子、发光高分子	防静电、屏蔽材料、接点材料
电	导电	高分子半导体、高分子导体、高分子超导体、导电塑料、透明导电薄膜、高分子聚电解质	透明电极、固体电解质材料
	光电	光电导高分子、电致变色高分子	电子照相、光电池
	介电	高分子驻极体	释电
	热电	热电高分子	显示、测量
磁	导磁	塑料磁石、磁性橡胶、光磁材料	显示、记录、储存、中子吸收
热	热变形	热收缩塑料、形状记忆高分子	医疗、玩具
	绝热	耐烧蚀塑料	火箭、宇宙飞船
	热光	热释光塑料	测量
声	吸音	吸音防震高分子	建筑
	声电	声电换能高分子、超声波发振高分子	音响设备
机械	传质	分离膜、高分子减阻剂	化工、输油
	力电	压电高分子、压敏导电橡胶	开关材料、机器人触感材料
生物	身体适应性	医用高分子	外科材料、人工脏器
	药性	高分子药物	医疗卫生
	仿生	仿生高分子、智能高分子	生物医学工程

在某些情况下,将一些具有特殊力学性能的高分子材料也列于功能高分子材料中,如超高强度材料、高结晶材料、热塑弹性体以及具有高韧性、高强度的纳米复合材料等,正如前面所说的特种高分子材料的概念。

必须指出,许多高分子材料同时兼有多种功能。如纳米塑料通过不同的添加剂可以具有导热性、导磁性、导电性、气体阻隔性等。液晶高分子既可以作为添加剂提高材料的力学性能,也可以作为记录材料、分离材料等。不同功能之间也可以相互转换和交叉,如光电效应实质上是一种可逆效应,具有光电效应的材料可以说具有光功能,也可以说具有电功能。上述某些功能材料在一定条件下体现出智能化的特点,如形状记忆高分子、具有体积相转变特征的智能凝胶等。因此这种分类也不是绝对的。

1.1.3 功能高分子材料的发展

随着 H. Staudinger 建立大分子概念以来,高分子材料科学在理论与工程应用上都有了迅猛的发展,成为独立于金属材料、陶瓷材料的新的材料分支。功能高分子材料的发展脱胎于高分子科学的发展,并与功能材料的发展密切相关。国际上“功能高分子”的提法出现于 20 世纪 60 年代,当时主要指离子交换树脂,因其有特殊的离子交换作用,提取、分离某些离子化合物的特殊功能而得此名。之后这一研究领域的拓展十分迅速,并从 20 世纪 80 年代中后期开始成为独立的学科并受到重视,逐步拓展出分离膜、高分子催化剂、高分子试剂、高分子液晶、导电高分子、光敏高分子、医用高分子、高分子药物、相变储能高分子等十分宽广的研究领域。

最初的功能高分子可以追溯到 1935 年合成的酚醛型离子交换树脂,1944 年生产出凝胶型磺化交联聚苯乙烯离子交换树脂并成功地应用于铀的分离提取,20 世纪 50 年代末,以离子交换树脂、螯合树脂、高分子分离膜为代表的吸附分离功能材料和以利用其化学性能为主的高分子负载催化剂迅速发展起来,并初步实现产业化,成为当时功能高分子材料的代表。20 世纪 50 年代初,美国开发了感光树脂,将之应用于印刷工业,随后又将之发展到电子工业和微电子工业。1957 年发现聚乙烯基吡唑具有光电导特性,打破了高分子只能作为绝缘体的观念。1977 年发现了掺杂聚乙炔的导电性,从此导电功能聚合物的研究成为热点,先后合成了数十种导电聚合物。1966 年塑料光导纤维问世,目前光导纤维以 20% 的年增长率迅速发展,研究的重点是开发低光损耗、长距离传输的光纤制品。1972 年,美国杜邦公司推出一种超高强度、高模量的液晶高分子产品——Kevlar 纤维(聚芳酰胺纤维),引起了宇航、国防和材料工业的极高重视,目前液晶高分子除了制造高强度、高模量的纤维材料外,还可以用于制备自增强的分子复合材料。

上述的几个例子只是功能高分子发展和应用的一小部分。目前功能高分子材料的研究形成了光、电、磁高分子和高分子信息材料研究及医用、药用高分子材料研究两个主要研究领域。

我国功能高分子的研究起步于 1956 年合成的离子交换树脂,但正式提出“功能高分子”研究是在 20 世纪 70 年代末。在“功能高分子”领域开展的工作有:吸附和分离功能树脂研究、高分子分离膜研究、高分子催化剂研究、高分子试剂研究、导电高分子研究、光敏及光电转化功能高分子研究、高分子液晶功能材料研究、磁性高分子研究、高分子隐身材料研究、高分子药物研究、医用高分子材料研究、相变储能材料及纤维研究等。

为了满足新世纪国民经济各领域的新技术发展需求,功能高分子材料正在往高功能化、多功能化(包括功能/结构一体化)、智能化和实用化方面发展。

(1) 聚合物纳米复合材料和分子自组装 纳米材料(尺寸为 1~100nm)是介于宏观物

体与微观分子之间的介观系统，它所具有的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应使它在力学、电学、磁学、热学和化学活性等方面具有奇特的性能和功能。因此纳米材料最有可能成为高性能和高功能的材料。

聚合物纳米复合材料的研制始于 20 世纪 80 年代末，90 年代已有很大的发展，研制出的纳米塑料大多是以无机纳米粒子和聚合物复合而成。传统的制造方法有原位聚合法、原位生成法和溶胶-凝胶法。采用这些方法制得了磁功能和电功能的聚合物纳米复合材料，不过它们大多是微球和薄膜。

对纳米高分子而言，意义重大的是制备高功能（电、磁、光）纳米高分子。现已制得了聚乙炔、聚吡啶、聚噻吩和聚苯胺等纳米粒子，正在向纳米管（nanotubes）方向发展。纳米管可作为分子导线，这对微电子技术的发展至关重要。1991 年制成的碳纳米管就是世界上最细的分子导线，其直径仅 1.5nm。目前仅制备出聚乙炔、聚噻吩和聚苯胺等微管，如何制备纳米管仍是难题。

纳米材料的发展依赖于分子设计和制造手段。传统的制造方法难以精确调控纳米材料的结构和形态。1988 年美国科学家 Cram 和法国科学家 Lehn 在诺贝尔颁奖会上发表的演说中，提出了用分子识别引导分子自组装来合成材料的新思路。从此，分子自组装技术在合成纳米材料和其他新材料中很快发展起来，已经合成出了许多纳米级的金属、陶瓷、聚合物和复合材料。

所谓分子自组装，是指在平衡条件下分子间通过非共价的相互作用（即氢键、静电力和配位键）自发缔合形成稳定结构的超分子聚集体的过程。若在分子聚集体中进一步引发成键，则可得到具有高度精确的多级结构的材料。如果将这种精确操作用于高分子材料的合成，则可以准确地实现高分子的设计。

实际上，分子自组装普遍存在于生物体系之中，是形成复杂的生物结构的基础。因此，分子自组装还可以模拟生物体的多级结构，从而有可能获得新功能的高分子材料。

近 10 年来，研究者用分子自组装技术合成了许多聚合物纳米复合材料和新的功能高分子材料，其中，能规模化生产的、廉价的插层纳米复合材料是最典型的例子。

插层纳米复合材料的制备过程为：将单体（客体）插入到具有层状结构的硅酸盐黏土（如蒙脱土）主体中，在后者层间活性中心的纳米反应器中进行定量原位聚合，实现纳米相的分散和分子链自组装排列，从而形成二维有序的纳米复合材料。此外，在某些情况下，聚合物分子链也可使黏土层剥离，其层片在聚合物基体中无序分散，形成聚合物纳米复合材料。显然，相比之下，单体插层原位聚合更能实现分子自组装。

目前，科研工作者已制备了许多以热塑性树脂和热固性树脂为客体，蒙脱土为主体的纳米插层复合材料。它们综合了无机、有机和纳米化带来的特性，具有许多优良的性能和功能。其中具有代表性的是最早合成的聚酰胺/蒙脱土纳米复合材料。在蒙脱土层间的聚酰胺分子链整齐地线性排列，其分子链一端的氮鎓离子与蒙脱土片层表面上的负电荷形成了离子键，增强了界面键合。这种纳米塑料（其中黏土含量质量分数仅为 5%）与纯聚酰胺塑料相比，具有更高的耐热性和力学性能以及对气体的抗渗透性，可作为结构材料和阻隔材料。另一方面，如果将相关的单体在层状氧化物、黏土等中进行原位氧化聚合，则可制得具有光、电和磁功能的纳米塑料。由于可供选择的自组装主、客体很多，以及许多纳米尺寸效应尚未被发现，因此纳米插层复合材料的许多功能尚待挖掘和开发。

分子自组装在合成高分子方面的另一进展是设计和合成液晶高分子。传统观念认为，液晶高分子主要有两类，即介晶基团位于直链的主链型液晶高分子和介晶基团位于侧链的侧链型液晶高分子。但是，随着人们对液晶现象的深入研究，发现了糖类分子和某些不含介晶基

团的柔性聚合物也可以形成液晶，其液晶性是由于体系在熔融状态时存在着分子间氢键作用而形成的有序分子聚集体所致。这种由分子间氢键作用形成的液晶高分子可称为第3类液晶高分子。其实，分子间相互作用不仅限于氢键，还有静电力等。靠分子间非共价相互作用而使分子自组装形成液晶高分子，是近年来液晶高分子设计和合成的重要手段。这类新型液晶高分子具有高度的有序性和热稳定性。

目前，分子自组装技术及其应用正处于蓬勃发展阶段，今后将会有更多新型纳米材料和新型高分子材料出现。

(2) 智能型高分子材料 智能材料是指能够感知环境变化，自我判断和作出结论再自动执行的材料。因此，感知、信息处理和执行3个功能是智能材料必须具备的基本功能。

高分子属于软物质，其特点是当受到环境的物理、化学甚至生物信号刺激时，其结构和性能能够作出相应显著的响应。因此，智能材料向智能高分子方向发展是必然的趋势。

目前研究很活跃的智能高分子是高分子凝胶。当它受到环境刺激时，凝胶网络内链段的构象会发生较大的变化，形成溶胀相向收缩相或相反的转变。因此凝胶的体积会发生突变，即体积相转变。而当环境刺激消失时，凝胶又会自动恢复到内能较低的稳定状态。高分子凝胶的这种智能性在柔性执行元件、微机械、药物释放体系、分离膜、生物材料方面有广泛的应用前景。

由于智能本身的复杂性，开发智能高分子无疑是一项十分深刻和艰难的任务，这有赖于智能机制的深入研究，寻找出实现材料智能化的途径。在这方面，深入剖析生物智能性的分子机理，从而进行仿生分子设计和合成可能是开发智能高分子最重要的途径。另一方面，还应发掘现有功能高分子（比如导电高分子）的特性，使其智能化。

(3) 环境友好高分子材料 环境友好材料是指在光与水或其他条件的作用下，产生分子量下降与物理性能降低等现象，并逐渐被环境消纳的一类材料，也称为可降解材料。

目前，世界塑料年产量已达1.5万吨，产生的塑料废弃物每年高达5000万吨以上，我国一次性塑料废弃物每年也达到200万吨左右，塑料废弃物严重污染环境。为了从根本上解决这个全球性的问题，必须开发环境适应性的降解塑料。在已开发的降解塑料中，完全生物降解性塑料由于原料来源广泛，降解彻底，降解产物适应环境等而被作为主要的发展方向。

完全生物降解性塑料，按其制备方法可分为微生物合成型、化学合成型和天然高分子型。前2种合成型聚合物主要是脂肪族聚酯。如聚3-羟基丁酸酯（PHV）（微生物合成型）、聚己内酯（PCL）和聚乳酸（PLA）等（化学合成型）。这些聚酯均为热塑性塑料，可用传统的方法成型，但其缺点是价格较高。

天然高分子型完全降解性塑料通常由天然物质如淀粉、纤维素和甲壳质作为主要原料并经改性制得，由于其原料皆为可再生资源，不依赖于石油化学工业，自然成为人们关注的热点。在这类降解性塑料中，全淀粉塑料（淀粉质量分数大于90%）以其可热塑性加工、原料易得和价格低廉而引起了各国的重视，美国、日本和意大利等发达国家已形成了规模化的生产。中国是农业大国，应该善用剩余农作物和其废弃物，开发出能取代通用塑料、价格适中的一次性使用完全降解性塑料制品。

以上仅对一些重要的功能高分子材料发展作了简短的评述。应该看到，由于高分子材料结构及结构层次的多样性，内容十分丰富，其功能性远未被充分挖掘，因此还有极大的发展空间，而不断深入探讨高分子结构与功能性之间的关系，应用准确的分子设计对高分子的各层次结构进行设计，并发展精确的合成方法是今后开发新功能高分子材料的原则。