

高分子研究与应用

GAOFENZIYANJIUYUYINGYONG

●周诗彪 肖安国 庄永兵 王云 著

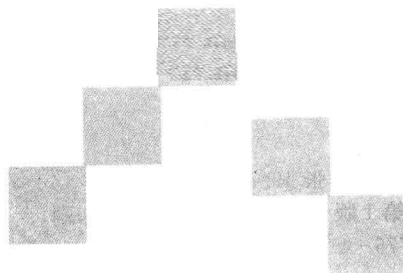


南京大学出版社

高分子研究与应用

GAOFENZIYANJIUYUYINGYONG

○周诗彪 肖安国 庄永兵 王云 著



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子研究与应用 / 周诗彪, 肖安国, 庄永兵, 王云著.
—南京: 南京大学出版社, 2012. 11
ISBN 978-7-305-10776-4

I. ①高… II. ①周… ②肖… ③庄… ④王…
III. ①高分子材料—研究 IV. ①TB324

· 中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 268909 号

出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093
网 址 <http://www.NjupCo.com>
出 版 人 左 健

书 名 高分子研究与应用
著 者 周诗彪 肖安国 庄永兵 王 云
责任编辑 陈济平 吴 汀 编辑热线 025-83686531

照 排 江苏南大印刷厂
印 刷 南京人文印刷厂
开 本 787×960 1/16 印张 19.75 字数 355 千
版 次 2012 年 11 月第 1 版 2012 年 11 月第 1 次印刷
ISBN 978-7-305-10776-4
定 价 39.00 元

发行热线 025-83594756
电子邮件 Press@NjupCo.com
Sales@NjupCo.com(市场部)

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

高分子材料已广泛应用于人类的衣食住行和各个产业领域,是国民经济发展的重要支柱之一。但随着社会的发展与认识的提高,人们对材料的性能提出更高的要求以满足不同领域的需求,因而设计新的催化剂、开发新的材料合成方法、制备高性能的高分子材料是高分子科研工作者追求的目标。近几十年来,在科研工作者不断努力下,高分子科学得到了空前的发展,新的研究成果不断涌现,为社会经济的发展做出了巨大的贡献。本书紧扣高分子科学发展前沿,并结合作者多年高分子科学研究的切身体会和研究成果,向读者展示高分子科学发展近况,为更好地把握高分子科学发展方向提供参考。

本书共包括九章,第一章为支化和功能化聚乙烯、第二章为多孔聚苯乙烯微球制备与应用、第三章为星形聚合物的制备与自组装行为、第四章为生物可降解聚合物、第五章为 UV 固化研究、第六章为超支化聚合物的合成与表征及应用、第七章为高分子材料分子模拟技术、第八章为光电功能高分子材料、第九章为耐热性高分子(芳杂环聚合物)。其中第一章到第四章为肖安国博士所著,得到了湖南科技大学刘清泉博士与中南大学阮建明教授支持;第五章和第六章为周诗彪教授所著,第七章到第八章为庄永兵博士所著,第九章为王云博士所著。

本书为高分子科学发展综述,可作为高分子相关学科的本科生及研究生教材,也可作为高分子材料研究人员的参考书。

本书从编写到出版得到了湖南文理学院化学化工学院的省级“十二五”重点建设学科——应用化学的资助,同时南京大学出版社对本书出版也给予了鼎力相助,借此机会对支持和关心本书编写和出版工作的各位同志表示衷心感谢!

由于编者水平有限、研究方向有偏重,经验不足,书中错误和疏漏难免,恳请读者批评指正。

编者
2012 年 9 月

目 录

第一章 支化和功能化聚乙烯	1
1.1 引 言	1
1.2 用 Pd、Ni 催化剂合成支化聚乙烯	2
1.2.1 聚合机理	2
1.2.2 聚合物支化结构的控制	3
1.3 支化聚乙烯的改性及功能化	8
1.3.1 乙烯与极性单体的共聚合	8
1.3.2 支化聚乙烯接枝或嵌段共聚合	18
参考文献	21
第二章 多孔聚苯乙烯微球制备与应用	34
2.1 引言	34
2.2 多孔聚苯乙烯类微球的合成	35
2.2.1 MPPS 微球的制备	35
2.2.2 HCLPS 的合成	38
2.3 孔结构形成机理	39
2.3.1 MPPS 的孔结构形成机理	39
2.3.2 HCLPS 的孔结构形成机理	40
2.4 合成条件对孔结构的影响	41
2.4.1 合成条件对 MPPS 孔结构的影响	41
2.4.2 合成条件对 HCLPS 孔结构的影响	47
2.5 多孔聚苯乙烯类微球的应用	49
2.5.1 在惯性约束核聚变中的应用	50
2.5.2 在制备磁性复合材料中的应用	51

2.5.3 在储氢中的应用.....	51
2.5.4 在催化剂载体中的应用.....	52
2.5.5 含阳离子染料废水的处理.....	53
2.5.6 其他应用.....	54
参考文献	54
第三章 星形聚合物的制备与自组装行为	65
3.1 星形聚合物的合成.....	66
3.1.1 先臂后核(arm-first)	66
3.1.2 先核后臂(core-firs)	76
3.2 星形聚合物的自组装.....	87
3.2.1 星形均聚物的自组装研究进展.....	87
3.2.2 星形嵌段共聚物的自组装研究进展.....	91
3.2.3 星形杂臂聚合物的自组装研究进展.....	96
参考文献	99
第四章 生物可降解聚合物.....	104
4.1 前言	104
4.2 生物材料的分类	105
4.2.1 生物医用金属材料	106
4.2.2 生物医用无机非金属材料	107
4.2.3 生物医用高分子材料	107
4.2.4 生物衍生材料	110
4.2.5 生物医用复合材料	110
4.3 聚乳酸生物材料	112
4.3.1 聚乳酸生物材料的合成	114
4.3.2 聚乳酸生物材料的应用	122
4.3.3 聚乳酸生物材料存在的缺点以及改性方法	124
参考文献.....	127
第五章 UV 固化研究	137
5.1 UV 固化原材料体系	137

5.1.1	低聚物	137
5.1.2	光活性单体	142
5.1.3	光引发剂	146
5.1.4	其他助剂	152
5.2	UV 树脂的合成	154
5.2.1	聚氨酯丙烯酸酯	154
5.2.2	松节油聚氨酯丙烯酸酯	156
5.2.3	多官能度光固化聚氨酯丙烯酸酯	158
5.2.4	超支化聚氨酯丙烯酸酯	159
5.2.5	水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂	161
5.2.6	三官能脂肪族聚氨酯丙烯酸酯	163
5.2.7	丙烯海松酸聚氨酯丙烯酸酯(松香基聚氨酯丙烯酸酯)	164
5.2.8	双环戊二烯甲基丙烯酸酯	166
5.2.9	环氧丙烯酸酯(EA)	167
5.2.10	水性环氧丙烯酸酯	168
5.2.11	异氰酸酯改性环氧丙烯酸酯	169
5.2.12	低黏度双酚 F 环氧丙烯酸酯	170
5.2.13	聚氨酯改性环氧丙烯酸酯	171
5.2.14	聚酯丙烯酸酯	172
5.2.15	松香基聚酯丙烯酸酯	173
5.3	UV 固化工艺及设备	175
5.3.1	UV 固化工艺	175
5.3.2	UV 固化设备	175
5.4	UV 固化工艺技术的应用及研究进展	177
5.4.1	UV 固化涂料	179
5.4.2	UV 固化油墨	184
5.4.3	UV 固化胶黏剂	186
5.4.4	UV 印刷技术	187
5.4.5	UV 固化技术应用的未来展望	189
	参考文献	190

第六章 超支化聚合物的合成与表征及应用	196
6.1 超支化聚合物简介	196
6.2 超支化聚合物的合成	197
6.2.1 合成方法	197
6.2.2 几种典型的超支化树脂的合成	202
6.3 超支化聚合物的表征	210
6.3.1 结构及结构表征	210
6.3.2 性能特点及表征	213
6.4 应用	216
6.4.1 黏度调节剂	216
6.4.2 交联剂	217
6.4.3 涂料	217
6.4.4 药物缓释剂	217
6.4.5 环氧树脂基复合材料增韧剂	217
6.4.6 染料助剂	218
6.4.7 聚合物薄膜	218
6.4.8 可降解超支化聚合物	219
6.4.9 导电聚合物和电发光	219
6.4.10 纳米材料的反应池	219
参考文献	219
第七章 高分子材料分子模拟技术	227
7.1 分子模拟方法	228
7.1.1 分子模拟方法介绍	228
7.1.2 四种分子模拟方法的比较	230
7.2 高分子模拟中的常用力场	230
7.2.1 COMPASS 力场	230
7.2.2 CFF 力场	231
7.2.3 CVFF 力场	231
7.2.4 通用力场	231
7.3 分子模拟技术的应用	231

7.3.1 聚合物的结构与性能关系	232
7.3.2 模拟聚合反应及其工艺	239
7.3.3 高分子共混体系的分子模拟	240
7.3.4 聚合物界面研究	242
7.3.5 树状高分子的研究	244
7.3.6 高分子材料老化表征	244
7.3.7 新型聚合物设计	245
参考文献	245
第八章 光电功能高分子材料	248
8.1 导电高分子材料	248
8.1.1 定义	248
8.1.2 发现	248
8.1.3 高分子导电机理及结构特征	249
8.1.4 分类	250
8.1.5 导电高聚物物理化学性能	251
8.1.6 材料导电性的表征	252
8.1.7 常见导电聚合物	253
8.1.8 导电高分子材料的制备方法	254
8.1.9 应用	256
8.2 聚合物发光材料	258
8.2.1 发光机理	258
8.2.2 聚合物发光材料种类	258
8.2.3 主链连有功能基团的聚合物发光材料	259
8.2.4 侧链连有功能基团的聚合物发光材料	262
8.2.5 聚合物光电材料发光波长和效率的组成和结构调控	264
参考文献	265
第九章 耐热性高分子(芳杂环聚合物)	266
9.1 耐热性高分子	266
9.1.1 耐热性高分子的特点	266

9.1.2	耐热性高分子的种类	266
9.1.3	耐热性高分子的化学热稳定性和物理耐热性	268
9.1.4	耐热高分子的结构设计规律	268
9.2	芳杂环聚合物	268
9.3	聚酰亚胺	270
9.3.1	聚酰亚胺的发展	271
9.3.2	聚酰亚胺的优异性能及应用	271
9.3.3	合成	272
9.3.4	聚酰亚胺的分类	275
9.3.5	加聚型聚酰亚胺的结构与性能	276
9.3.6	缩聚型聚酰亚胺的聚集态结构	285
9.4	聚苯并噁唑的结构、性能及研究进展	290
9.4.1	苯并噁唑及其结构特性	290
9.4.2	芳香聚苯并噁唑的结构与性能	290
9.5	主链含苯并噁唑的聚酰亚胺	296
9.5.1	探索新的合成路线及制备工艺	296
9.5.2	聚(苯并噁唑-酰亚胺)的结构、性能及重排转变机理 研究	297
9.5.3	聚(苯并噁唑-酰亚胺)在新材料领域中的应用	298
	参考文献	299

支化和功能化聚乙烯

1.1 引言

聚烯烃是合成树脂中产量最大、用途最广的高分子材料,具有性价比高、力学性能好、加工性能优良、化学性能稳定、电绝缘性能好和可循环利用等特点,被广泛应用于工农业、医疗卫生、科学研究和日常生活的各个领域^[1-2]。乙烯是最简单和便宜的烯烃单体,从乙烯出发或以乙烯为主要单体可以合成各种结构和性能的物质,具有不同用途的聚烯烃是高分子合成研究领域的热点之一^[3-5]。从已有文献来看,从乙烯出发或以乙烯单体为主合成新型结构和性能的聚烯烃的研究主要集中在聚烯烃链的结构控制和所得聚烯烃的功能化上,如可通过结构控制合成具有优越的加工和成膜性能的支化聚乙烯。通常支化聚乙烯如低密度聚乙烯(LDPE)需要在高压下才能制得,仅从乙烯出发,低压下制备支化聚乙烯是学术界和企业界追求的目标。另一方面可通过对聚乙烯进行改性或功能化使其改变极性、提高表面粘结性、染色性、与其他材料的相容性以及赋予其特殊性能,如电化学性能等。通过共聚合是实现聚乙烯改性和功能化的一条重要的途径,但用 Z-N 催化剂^[6-11]、茂金属催化剂以及单茂催化剂等^[12-15]催化乙烯和极性单体共聚时,催化剂很容易失活,故人们一直在寻找新型催化体系。1995 年 Brookhart 等^[19]发现 α -二亚胺钨、镍催化剂催化乙烯均聚能获得支化聚乙烯;1998 年 Grubbs 等^[20]发现水杨醛亚胺型镍催化剂,也能催化乙烯聚合制得支化聚乙烯,而且这些催化剂具有很高的耐氧能力,能催化乙烯与极性单体及功能单体共聚,赋予所得聚乙烯新的特性和功能^[21-22]。

近年来,有关新型支化聚乙烯及其功能化研究有许多报道^[23-26],本章主要综述用 Pd、Ni 催化剂合成支化和功能化聚乙烯等方面国内外的最新研究进展,并提出自己的研究课题。

1.2 用 Pd、Ni 催化剂合成支化聚乙烯

1.2.1 聚合机理

Brookhart 等人^[19]发现用 α -二亚胺 Ni, Pd 催化剂(图 1-1)可催化乙烯聚合,获得支化度高达 116 个支链/1 000 个碳的产物。他们对聚合机理进行了研究,提出了链行走聚合机理(Chain Walking Polymerization, CWP)。并利用低温 NMR 对乙烯的聚合过程进行了跟踪,检测到 β -agostic 烷基阳离子的存在,发现金属中心与增长链上的 β -H 存在着相互作用[图 1-2(b)]。通过 β -H 的消去和重新插入反应,金属中心向链内迁移,形成支化结构[图 1-2(d)],金属中心向链内迁移一次生成一个甲基支链,连续迁移多次则生成成长支链。这种连续迁移次数是随机的,导致最后得到的聚合物分子链上连有不同长度的支链^[27-29]。这类催化剂催化特性和机理可归纳如下:

(1) 催化剂的休眠态为金属阳离子与乙烯配合物[图 1-2(a)],决定整个聚合速度的关键步骤是连接在金属阳离子上的烷基转移和单体插入,即从(a)到(b), $\Delta G^\ddagger = 73.2-78.6 \text{ kJ}$ 。

(2) 支链是通过在聚合过程中的链行走聚合形成的,即在聚合过程中,存在一系列 β -H 的消去和重新插入反应。

(3) 乙烯与金属阳离子的配位和离去速度比烷基转移和单体插入快得多,即(d)与(e)之间存在高速的动态转换。

(4) (d)比(b)稳定,而配合物(a)却比配合物(e)稳定。

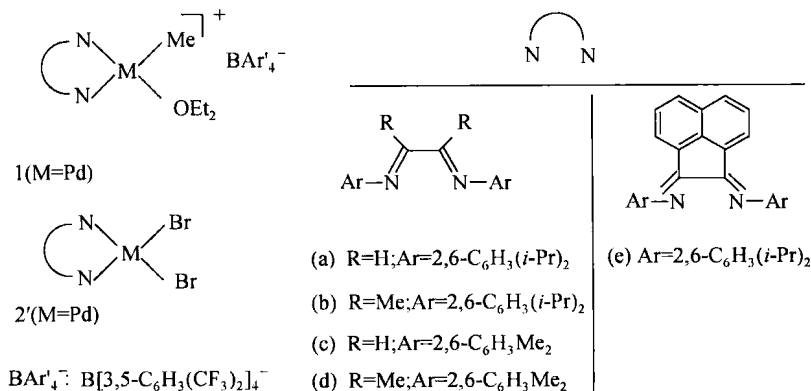
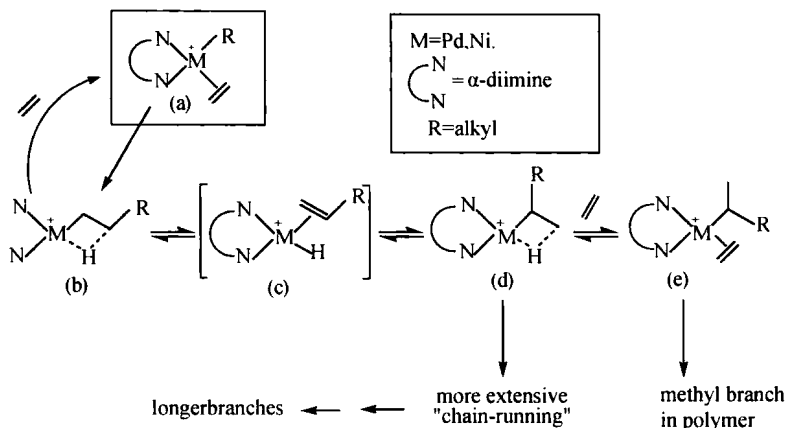


图 1-1 α -二亚胺 Ni, Pd 化合物^[19]

图 1-2 链增长和链行走可能机理^[27-29]

1.2.2 聚合物支化结构的控制

一般认为, α -二亚胺 Ni, Pd 催化剂在催化乙烯聚合时能得到支化聚烯烃, 但两者比较来说, α -二亚胺 Pd 催化剂的支化能力更强, 这是因为钯活性中心向链内迁移的能垒更低^[27]。近年来, 催化剂的配体种类、配体空间效应、电子效应以及聚合条件对聚合物支化结构的影响越来越受到关注。

1.2.2.1 配体种类

Ni, Pd 催化剂配体主要有 N-N^[30-52]、N-O^[53-68]、P-N^[69-72]、P-P^[73-77]和 P-O^[78-84]等。相比较而言, 含 N-N 类配体 Ni, Pd 催化剂支化能力最强, 催化乙烯聚合, 能得到超支化聚乙烯, 其支化度可达到 100 个支链/1 000 个碳以上。如 Brookhart 等^[19]最先报道的 α -二亚胺 Pd 催化剂在 25℃ 和 1 atm 下催化乙烯聚合, 所得聚合物的支化度可达 116 个支链/1 000 个碳。

含 N-O 配体的 Ni, Pd 催化剂催化乙烯聚合, 通常能够得到含 30—60 个支链/1 000 个碳的中等支化度的聚合物。如 Grubbs 等^[20]研究了配合物 3a—3c(图 1-3)催化乙烯聚合, 所得聚合物的支化度在 30—55 之间。用含 P-N 配体的镍催化剂也能得到中等支化度的聚合物, Guan 等^[69]用配合物 4a—4c(图 1-4), 以 MAO(甲基铝氧烷)为助催化剂, 在 500 psig 压力和 70℃ 下催化乙烯聚合, 所得的聚合物支化度在 50—70 个支链/1 000 个碳之间。同时这类催化剂具有较强的高温稳定性, 其中配合物 4c 在高温下活性最高, 这可能与配体上的苯基的电子效应有关。

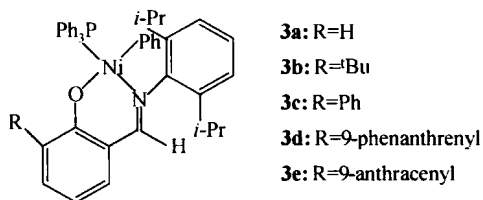


图 1-3 N,O 配体化合物 3a—3e^[20]

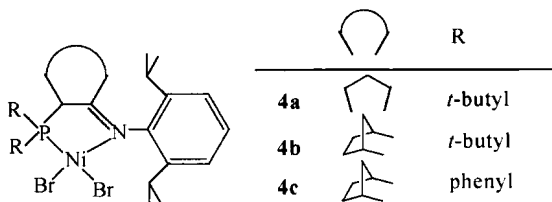


图 1-4 N,P 配体化合物 4a—4c^[69]

含 P-P 和 P-O 配体的催化剂得到的聚合物的支化度一般不高,通常少于 30 个支链/1 000 个碳。Cooley 等^[75] 合成了配合物 5(图 1-5),以 MAO 为助催化剂催化乙烯聚合,在 50℃和 8 bar 压力条件下得到的聚合物含有 11 个支链/1 000 个碳。Mecking^[78] 研究了配合物 6(图 1-6)催化乙烯聚合,结果表明这类含 P-O 配体催化剂在 70℃高温下具有很好的催化活性,同样可得到含有支链的聚合物。

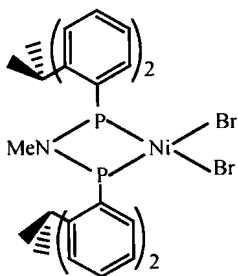


图 1-5 P,P 配体化合物^[75]

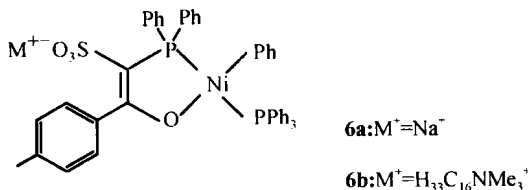


图 1-6 P,O 配体化合物^[78]

1.2.2.2 配体空间效应

配体的空间效应对烯烃聚合过程中的链行走也有很大的影响。 α -二亚胺镍、钯催化剂配体上的大位阻取代基在配合物轴向上有很好的屏蔽作用,对

β -H 消去和重新插入有一定程度的影响^[36-38]。如伍青等^[40,41]合成了配合物 7a—7d(图 1-7),在 MAO 的作用下,在 -20°C — 40°C 范围内,以 MAO 为助催化剂,利用这些配合物催化乙烯聚合,配合物 7a、7b、7c 等能得到含有从甲基到长链等系列支链的聚乙烯,催化剂表现出很高的活性。而 7d 得到的聚合物除了甲基支链以外,没有发现其他支链。他们分析认为:在乙烯聚合过程中,当聚合物生成甲基支链以后,配合物 7d 配体上的取代基(特丁基)阻碍了链行走进一步发生。

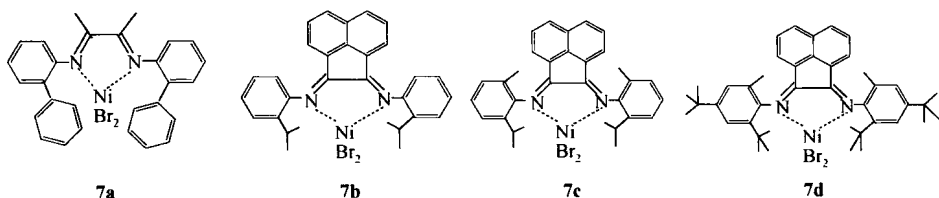
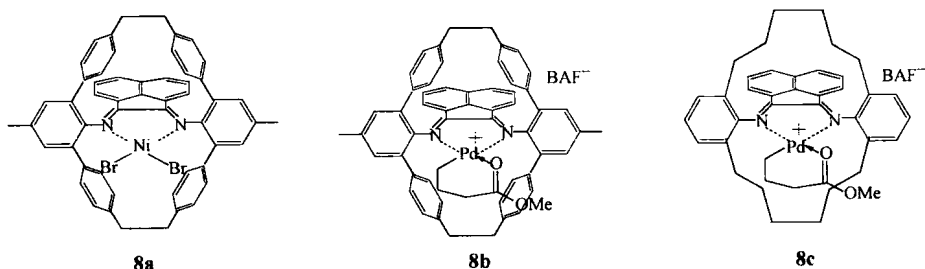


图 1-7 非对称的 α -二亚胺化合物^[40,41]

含有环状刚性亚胺配体的镍和钯催化剂,其 C-N 键是不能自由旋转的,链行走受到一定的限制。Guan 等^[45-47]合成系列含有环状配体的配合物 8a—8d(图 1-8),其中配合物 8a 在 MMAO 存在下催化乙烯聚合,即使在高达 90°C 聚合温度下,所得聚合物支化度也只有 96 个支链/1 000 个碳,相比经典的 Brookhart 催化剂来说,支化能力不是很强。Guan 等^[48]在亚胺配体的轴向引入一个吡啶供电基团,设计一类新型配合物 9a 和 9c。在配合物的轴向上,烯烃与金属活性中心配位较困难,同时,轴向吡啶供电基团在聚合过程中能抑制 β -H 的消去反应,限制链行走。如其利用配合物 9a,以 AlMe_2Cl 为助催化剂,在 35°C 下,催化乙烯聚合所得聚合物相对分子量大于 50 000 g/mol,支化度只有 3.6 个支链/1 000 个碳。



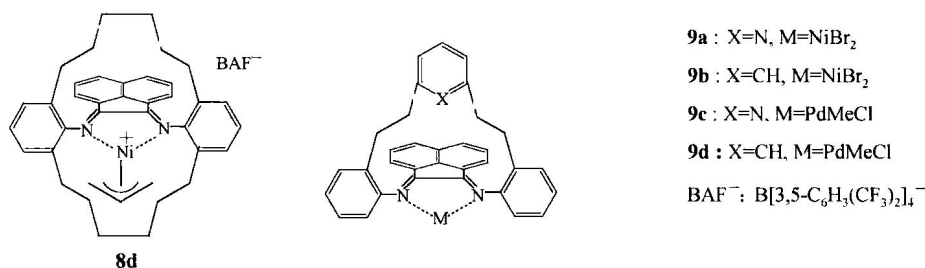


图 1-8 环和半环桥连镍、钯催化剂^[45-48]

1.2.2.3 配体电子效应

一般认为,在 α -二亚胺镍、钯催化剂的配体苯环上不管是连有供电基团还是吸电子基团,对催化剂催化乙烯聚合所得聚合物的支化度影响不大,主要受影响的是催化剂的活性^[36,42,43]。Guan 等^[42]研究了配体苯环的对位取代基分别为 NO₂、CF₃、Cl、Me、OMe 和 NMe₂ 等配合物 10a—10f(图 1-9),以 NaB[(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)]₄ 为助催化剂,在相同的条件下催化乙烯聚合,发现不同配合物制得的聚合物的支化度变化不大。用多角度光散射法分析聚合物的拓扑结构,发现配体苯环上接有供电电子基团的催化剂催化乙烯聚合所得产物为超支化聚合物,而接有吸电子基团的催化剂所得产物却是树枝状聚合物。

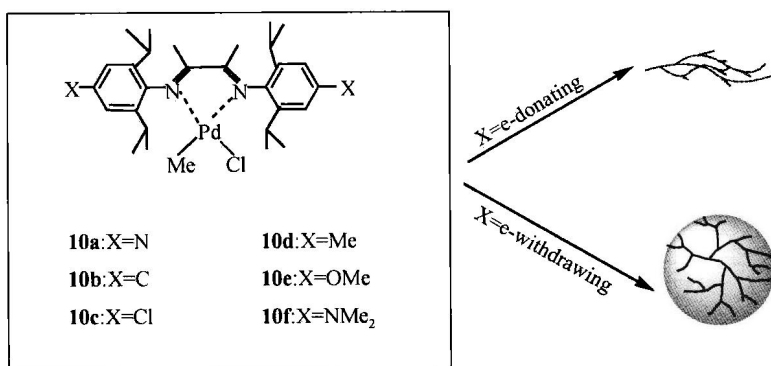
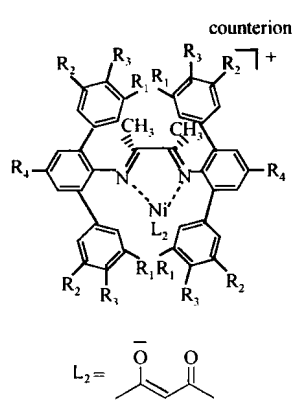


图 1-9 配体的电子效应对催化剂性能影响^[42]

Rieger^[44]设计了一类新型配合物 11(图 1-10),在配体苯环邻位上有一个体积很大的苯环取代基,并且取代基苯环的邻位和间位上连有不同的基团,如 H、CH₃、CF₃ 和 F 等。这类苯环上连有苯环取代基的大体积配体对链行走有很大的抑制作用,这类配合物催化乙烯聚合所得产物的支化度总体上不高。

而连接在取代基苯环上的不同吸电子能力的基团,会产生很明显的电子效应,与上述催化剂不同的是,这类配体的电子效应对催化剂的支化能力有一定的影响。如取代基苯环的邻位上连有一个供电基团 CH_3 的配合物 11b,在 60°C 和 10bar 压力下催化乙烯聚合所得产物的支化度为 11 个支链/1 000 个碳。如邻位上连有 CF_3 强吸电子基团的配合物 11c,在同样的条件下得到的聚合物支化度为 24 个支链/1 000 个碳。如邻位和间位都连有强吸电子基团 F 原子(配合物 11e),则所得聚合物的支化度可达到 32 个支链/1 000 个碳。但从催化乙烯聚合活性来看,取代基苯环上连有吸电子基团的催化剂活性较低。



Compound number	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Counterion
11a	H	H	H	H	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
11b	CH_3	H	H	H	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
11c	CF_3	H	H	H	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
11d	CH_3	CH_3	H	H	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
11d'	CH_3	CH_3	H	H	SbF_6^-
11e	F	F	H	H	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
11f	H	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
11g	H	H	H	CH_3	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
11h	CH_3	CH_3	H	Acenaphthen	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

图 1-10 含有不同取代基的 α -二亚胺镍配合物^[44]

1.2.2.4 聚合条件

除了催化剂的配体种类、配体的空间效应和电子效应外,聚合条件对聚合产物的拓扑结构、相对分子量以及催化剂活性都有很大的影响。相比较而言, α -二亚胺镍催化剂比钯催化剂对聚合条件更为敏感。为了提高催化剂的活性和反应速度,一般采用增加聚合压力的方法。但对于链行走催化剂存在的聚合体系,不同的聚合压力会导致聚合物的不同拓扑结构^[85,86]。Guan 等^[86]研究了 α -二亚胺钯催化剂催化乙烯聚合,发现随着乙烯压力由低到高,得到的聚合物的结构从树枝状转为超支化,直至线型支化(图 1-11),但压力对所得聚合物的支化度和相对分子量改变不大。一些 α -二亚胺镍、钯催化剂在高压下可以实现对烯烃的活性聚合,而所得聚合物的支化度基本不变。Brookhart 等^[87]利用 α -二亚胺钯阳离子在 400 psig 和 5°C 下,催化乙烯聚合 5h,所得超支化聚合物的相对分子量分布都小于 1.05。