



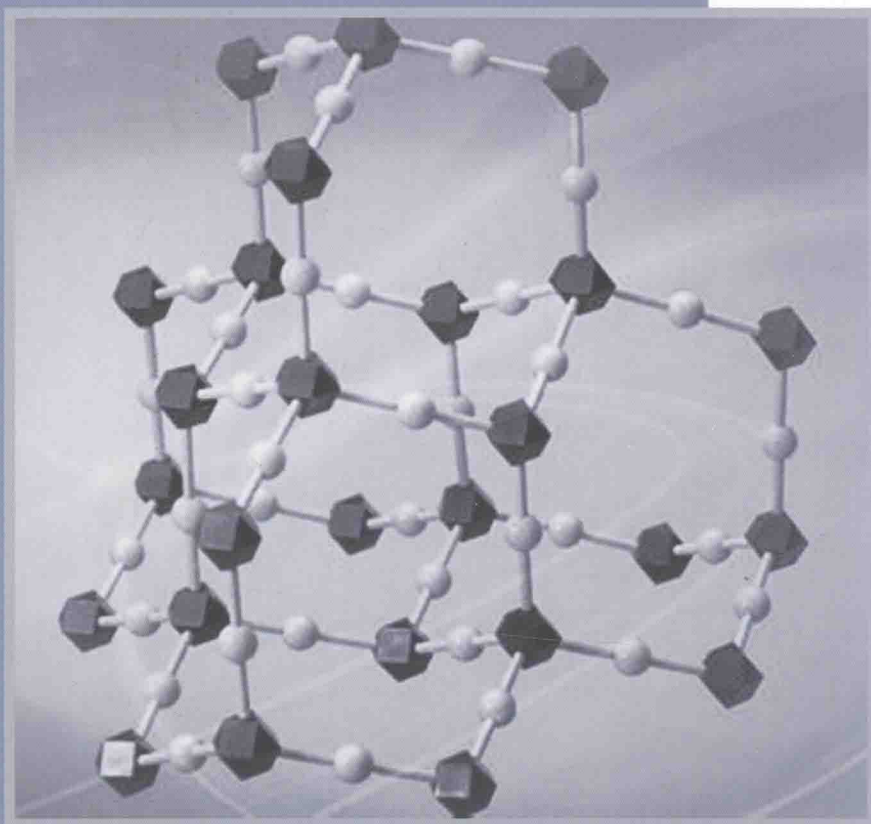
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
同济大学“十二五”本科规划教材

功能高分子材料

GONGNENGGAOFENZICAILIAO

(第2版)

王国建 编著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
同济大学“十二五”本科规划教材

功能高分子材料

(第2版)

王国建 编著



同济大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

功能高分子材料/王国建编著. --2 版. --上海: 同济大学出版社, 2014. 6
ISBN 978-7-5608-5415-1

I. ①功… II. ①王… 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(2014)第 019739 号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

同济大学“十二五”本科规划教材

功能高分子材料(第 2 版)

王国建 编著

责任编辑 季 慧 助理编辑 陆克丽霞 责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 同济大学印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 24

字 数 599 000

版 次 2014 年 6 月第 2 版 2014 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-5415-1

定 价 58.00 元

本书若有印装质量问题, 请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前 言

本教材自 2010 年作为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”出版以来,受到广大师生的好评,也收到不少师生提出的意见和建议。对广大师生的厚爱,在此深表感谢。

功能高分子材料是高分子材料中研究、开发、生产和应用最活跃的部分,发展十分迅速。尤其是高分子化学领域的辉煌研究成果对功能高分子材料的发展起了更为积极的推动作用。因此,及时总结功能高分子的最新研究成果,将它们补充到《功能高分子材料》教材中去,显然是十分必要的。借“同济大学‘十二五’本科规划教材”立项的东风,使这一愿望得以实现。

本教材是在 2010 年“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”《功能高分子材料》的基础上,结合本人对功能高分子材料的进一步理解所修改的。重点修改、补充了第 1 章“绪论”、第 2 章“功能高分子的设计与制备”、第 3 章“高分子分离材料”和第 8 章“高吸液性树脂”等章节,并对其他各章的文字、图表和部分内容作了修改和完善。

功能高分子材料品种繁多、功能各异,应用广泛。但作为教材,既要考虑内容的系统性、完整性,又要遵循教学规律,考虑学时的限制。因此要将如此丰富的内容在一本教材中完全反映出来显然不太现实。故本教材并未对第 1 版的内容进行扩充,希望在今后适当的时候以适当的形式另行整理。

本教材得到“同济大学‘十二五’本科规划教材”立项,并得到同济大学教材建设专项基金资助,在此一并予以感谢。

王国建

2014 年 5 月于同济大学

第1版前言

功能高分子材料是高分子材料中研究、开发、生产和应用最活跃的领域之一。它们所包括的品种繁多、功能各异,应用广泛,在经济建设、科学研究和日常生活中发挥着极其重要的作用。

自从20世纪20年代高分子科学建立以来,功能高分子就随之发展起来,至今成为高分子科学中的一种重要领域。功能高分子通过其结构、组成和聚集态的多样性展示给人们各种特殊功能,如离子交换性、导电性、光学性能、高吸水性、催化作用和医疗作用等。尤其是20世纪下半叶以来,高分子化学中的许多重要发现和发明使得高分子材料的设计越来越得心应手,使得功能高分子材料在设计、合成、结构与性能的特征等方面均有了很大的发展。因此,高等院校高分子材料类专业的学生了解和掌握一些特种与功能高分子材料方面的知识是十分必要的。国内已有许多院校的高分子材料类专业开设了相关的课程。据了解,目前国内外介绍功能高分子的书籍虽然很多,但适合作为本科生教材的却并不多见。2003年由赵文元和王亦军合编的《功能高分子材料化学》是一本功能高分子方面较好的教材,但该教材的内容范围较宽,程度较深,更适合于作为研究生教材使用。1996年,作者曾根据长期教学和科研经验编写了《功能高分子》一书,受到广大教师、学生和工程技术人员的好评,被许多学校相关专业选为教材。但现在看来,这本书的有些内容已经老化,很多内容有了新的发展。2004年,作者得到同济大学教材建设专项基金资助,编撰了《特种与功能高分子材料》一书。2006年,作者受华东理工大学出版社委托,组织编写了《功能高分子材料》研究生教材。但这两本教材的内容相对本科生来说,显得偏多偏深。因此,重新编写一本这方面的教材已经十分必要。借国家“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”立项的东风,使得这一愿望得到满足。

本教材是在2004年由中国石化出版社出版的《特种与功能高分子材料》基础上改编的。本次修改将特种高分子材料部分(如“智能高分子与高分子凝胶”、“环境可降解高分子材料”等章节)从原教材中分离出去,准备今后单独成册。保留并修改原教材中功能高分子的内容,增加“高分子表面活性剂”、“高分子染料”和“高分子食品添加剂”等精细高分子的内容。修订内容占原教材的50%左右。对部分应用尚不普遍,或未形成体系的功能高分子材料,本书受篇幅限制,只能忍痛割爱,暂不编入,待以后有机会再予补充。编著过程中力图以通俗简洁的语言介绍各种新技术的发展历史、基本原理、主要应用和发展方向。做到理论联系实际,尽可能反映这些领域的最新研究和应用情况。

新修订的《功能高分子材料》教材定位在材料类和化学化工类专业的本科生,以扩大知识面为主要教学目的。因此在修订过程中将遵循“讲清原理、突出结构、兼顾制备、充分举例、提高趣味”的原则,重点放在各类功能高分子材料的作用原理的叙述方面,以讨论功能高分子材料结构与性能之间的关系为主线,兼顾其制备方法。对功能高分子材料的应

用仅作知识性介绍,点到为止。撰写风格上力图通俗易懂,循序渐进,避免高深和特别专门的理论,尤其避免复杂的数学推导。根据功能高分子“新、奇、特”的特点,加强教材的知识性、趣味性和可读性。考虑到教材的特点,每章结束后安排一定数量的思考题,便于学生复习和巩固所学的内容。

本书在编写过程中,重点参考了何天白、胡汉杰编著的《功能高分子与新技术》,马建标、李晨曦编著的《功能高分子材料》,赵文元、王亦军编著的《功能高分子材料化学》,郭卫红、汪济奎编著的《现代功能材料及其应用》,马光辉、苏志国编著的《新型高分子材料》,张宝华、张剑秋编著的《精细高分子合成与性能》和焦剑、姚军燕编著的《功能高分子材料》等著作,从中受到不少启发和教益,在此一并感谢。

本书可作为高等院校高分子材料及相关专业本科生的教材,也可供从事特种与功能高分子材料研究、应用的工程技术人员参考之用。

本书的第1、2、6、7、8、11章由王国建撰写,第3、4、5、9、10章由刘琳撰写,全书由王国建审校定稿。

由于本书涉及的内容较为广泛,信息量较大,加上作者才疏学浅,尽管作者在编著过程中力图正确和准确,但书中一定有不少疏漏和谬误,敬请读者不吝指正。

本书得到国家“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”立项,并得到同济大学教材建设专项基金资助,在此一并予以感谢。

王国建

2009年6月于同济大学

目 录

前言

第 1 版前言

1 绪论	1
1.1 功能高分子材料的概念	1
1.2 功能高分子材料研究的内容	2
1.2.1 功能高分子材料的分类	2
1.2.2 功能高分子材料结构与性能间的关系	3
1.2.3 功能高分子材料的研究方法	6
1.3 功能高分子材料的发展与展望	8
1.3.1 功能高分子发展的背景	8
1.3.2 功能高分子的发展历程与展望	9
思考题	10
参考文献	11
2 功能高分子的设计与制备	12
2.1 概述	12
2.1.1 材料的功能化设计	12
2.1.2 功能高分子材料的设计	13
2.2 高分子合成新技术	13
2.2.1 活性与可控聚合	13
2.2.2 树枝状聚合物和超支化聚合物的合成	34
2.2.3 高分子的自组装	41
2.2.4 点击化学	42
2.3 高分子的化学反应	47
2.3.1 高分子化学反应的类型	47
2.3.2 高分子的反应活性及其影响因素	47
2.3.3 高分子的相似转变	49
2.3.4 高分子聚合度变大的转变	50
2.4 功能高分子的制备技术	53
2.4.1 功能性小分子材料的高分子化	54
2.4.2 通过物理方法制备功能高分子	61
2.4.3 功能高分子材料的其他制备技术	62
思考题	63

参考文献	63
3 高分子分离材料	64
3.1 概述	64
3.2 离子交换树脂	64
3.2.1 离子交换树脂的结构	64
3.2.2 吸附树脂的结构	65
3.2.3 离子交换树脂的分类与命名	65
3.3 离子交换树脂的制备方法及应用	68
3.3.1 凝胶型离子交换树脂	68
3.3.2 大孔型离子交换树脂	72
3.3.3 其他类型的离子交换树脂	72
3.3.4 吸附树脂的制备	78
3.4 离子交换树脂及吸附树脂的功能及其应用	79
3.4.1 离子交换树脂及吸附树脂的功能	79
3.4.2 离子交换树脂的应用	80
3.5 高分子分离膜	84
3.5.1 膜分离技术概述及其发展简史	84
3.5.2 功能膜的分类	85
3.6 膜材料及膜的制备	87
3.6.1 膜材料	87
3.6.2 膜的制备	91
3.7 膜的结构与形态	93
3.7.1 膜的形态	93
3.7.2 膜的结晶态	94
3.7.3 膜的分子态结构	94
3.8 典型的分离膜技术及应用领域	95
3.8.1 微孔膜(MF)	95
3.8.2 超滤膜(UF)	96
3.8.3 反渗透膜(RO)	97
3.8.4 纳滤膜(NF)	99
3.8.5 渗析膜(D)	99
3.8.6 电渗析膜(ED)	100
3.8.7 渗透蒸发膜(PV)	101
3.8.8 气体分离膜	104
3.8.9 液膜(LM)	108
思考题	112
参考文献	113
4 导电高分子材料	114

4.1 概述.....	114
4.1.1 导电高分子的基本概念.....	114
4.1.2 材料导电性的表征.....	114
4.1.3 导电高分子的类型.....	116
4.2 结构型导电高分子.....	117
4.2.1 高分子电解质的离子导电.....	117
4.2.2 共轭聚合物的电子导电.....	121
4.2.3 电荷转移型聚合物的导电.....	130
4.2.4 金属有机聚合物的导电.....	136
4.3 复合型导电高分子.....	139
4.3.1 复合型导电高分子的基本概念.....	139
4.3.2 复合型导电高分子的导电机理.....	140
4.3.3 含炭黑聚合物的导电性.....	143
4.3.4 含金属粉末聚合物的导电性.....	145
4.4 纳米碳导电复合材料.....	148
4.4.1 纳米碳及其导电性概述.....	148
4.4.2 纳米碳导电复合材料的研究进展.....	150
4.5 光导电性高分子.....	152
4.5.1 光导电的基本概念.....	152
4.5.2 光导电性高分子的结构与光导电.....	153
4.6 超导电高分子.....	156
4.6.1 超导态和超导理论的基本概念.....	156
4.6.2 超导高分子的 Little 模型.....	157
思考题	158
参考文献	159
5 感光性高分子	160
5.1 概述.....	160
5.2 光化学反应的基础知识.....	161
5.2.1 光的性质和光的能量.....	161
5.2.2 光的吸收.....	162
5.2.3 光化学定律.....	163
5.2.4 分子的光活化过程.....	164
5.2.5 分子间的能量传递.....	169
5.2.6 光化学反应与增感剂.....	171
5.3 感光性高分子材料.....	172
5.3.1 感光性高分子的分类.....	172
5.3.2 重要的感光性高分子.....	173
思考题	201
参考文献	202

6 医用高分子材料	203
6.1 概述	203
6.1.1 医用高分子的概念及其发展简史	203
6.1.2 医用高分子的分类	205
6.1.3 对医用高分子材料的基本要求	207
6.2 高分子材料的生物相容性	210
6.2.1 高分子材料的组织相容性	211
6.2.2 高分子材料的血液相容性	213
6.3 生物吸收性高分子材料	217
6.3.1 生物吸收性高分子材料的设计原理	217
6.3.2 生物吸收性天然高分子材料	218
6.3.3 生物吸收性合成高分子材料	221
6.4 高分子材料在医学领域的应用	223
6.4.1 高分子人工脏器及部件的应用现状	223
6.4.2 医用高分子材料的应用	225
6.5 医用高分子的发展方向	238
思考题	239
参考文献	239
7 药用高分子	241
7.1 概述	241
7.1.1 药用高分子的由来与发展	241
7.1.2 药用高分子的类型和基本性能	242
7.2 高分子药物	244
7.2.1 低分子药物高分子化的优点	244
7.2.2 低分子药物与高分子的结合方式	245
7.2.3 高分子载体药物的研究和应用	246
7.3 药理活性高分子药物	254
7.3.1 药理活性高分子药物的特点	254
7.3.2 药理活性高分子药物的研究和应用	255
7.4 药物微胶囊	259
7.4.1 微胶囊和药物微胶囊的基本概念	259
7.4.2 用作药物微胶囊膜的高分子材料	260
7.4.3 药物微胶囊的制备方法	260
7.4.4 药物微胶囊的应用	262
7.5 药用高分子辅助材料	262
7.5.1 高分子辅助材料在药剂制备过程中的应用	263
7.5.2 高分子辅助材料在药物和药剂中的应用	263
7.5.3 高分子辅助材料在药物制剂中的应用形式	264
7.5.4 天然药物高分子辅助材料	268

7.5.5 合成药物高分子辅助材料·····	286
思考题·····	291
参考文献·····	292
8 高吸液性树脂 ·····	293
8.1 概述·····	293
8.1.1 高吸水性树脂·····	293
8.1.2 高吸油性树脂·····	294
8.2 高吸水性树脂的类型和制备方法·····	294
8.2.1 高吸水性树脂的类型·····	294
8.2.2 高吸水性树脂的制备方法·····	296
8.3 高吸水性树脂的结构特征与吸水机理·····	300
8.3.1 高吸水性树脂的结构及其对吸水性能的影响·····	300
8.3.2 似晶格模型溶液理论和高弹性统计理论·····	302
8.4 高吸水性树脂的基本特性及影响因素·····	304
8.4.1 高吸水性·····	304
8.4.2 加压保水性·····	306
8.4.3 吸氨性·····	307
8.4.4 增稠性·····	307
8.5 高吸水性树脂的应用·····	308
8.5.1 在日常生活中的应用·····	308
8.5.2 农用保水剂·····	309
8.5.3 在工业中的应用·····	309
8.5.4 用作医疗卫生材料·····	311
8.5.5 在食品工业中的应用·····	311
8.5.6 在其他方面的应用·····	312
8.6 高吸油性树脂·····	312
8.6.1 高吸油性树脂的吸油机理·····	312
8.6.2 高吸油性树脂的种类·····	313
8.6.3 高吸油性树脂的合成·····	313
8.6.4 影响高吸油性树脂性能的主要因素·····	315
思考题·····	316
参考文献·····	316
9 高分子表面活性剂 ·····	318
9.1 概述·····	318
9.2 高分子表面活性剂的分类与特性·····	318
9.2.1 高分子表面活性剂的分类·····	318
9.2.2 高分子表面活性剂的特性·····	319
9.3 天然高分子表面活性剂及其改性·····	319

9.3.1 淀粉基表面活性剂	320
9.3.2 纤维素类表面活性剂	322
9.3.3 壳聚糖类表面活性剂	323
9.4 合成高分子表面活性剂	324
9.4.1 阴离子型高分子表面活性剂	324
9.4.2 阳离子型高分子表面活性剂	325
9.4.3 非离子型高分子表面活性剂	326
9.4.4 接枝型高分子表面活性剂	327
9.4.5 嵌段型高分子表面活性剂	329
9.5 特种高分子表面活性剂	331
9.5.1 含硅高分子表面活性剂	331
9.5.2 含氟高分子表面活性剂	334
9.6 高分子表面活性剂的应用	336
9.6.1 造纸工业	336
9.6.2 采油工业	337
9.6.3 合成橡胶、合成树脂工业	337
9.6.4 无机材料工业	338
9.6.5 环境治理	338
9.6.6 日用化学品工业	338
9.6.7 纺织印染工业	339
9.6.8 其他	339
思考题	340
参考文献	340
10 高分子染料	341
10.1 概述	341
10.2 高分子染料的制备	342
10.2.1 可反应染料单体的聚合反应	342
10.2.2 可反应染料单体与其他单体的缩合反应	342
10.2.3 化学改性法合成高分子染料	343
10.2.4 染料重氮化合成高分子染料	343
10.3 高分子染料的应用	344
10.3.1 在油墨与涂料中的应用	344
10.3.2 在塑料及合成纤维着色中的应用	344
10.3.3 在食品着色方面的应用	345
10.3.4 在固体染料激光器中的应用	345
10.3.5 在生物医学方面的应用	346
10.3.6 在其他方面的应用	346
思考题	347
参考文献	347

11 高分子食品添加剂	349
11.1 概述.....	349
11.2 高分子食品增稠剂.....	350
11.2.1 羧甲基纤维素钠	350
11.2.2 藻酸丙二醇酯	351
11.2.3 卡拉胶	351
11.2.4 黄原胶	352
11.2.5 果胶	353
11.2.6 明胶	353
11.2.7 海藻酸钠	354
11.2.8 瓜尔豆胶	354
11.2.9 刺槐豆胶	355
11.2.10 羟丙基淀粉.....	355
11.3 高分子食品乳化剂.....	356
11.3.1 概述	356
11.3.2 蛋白质	357
11.3.3 大豆卵磷脂	358
11.3.4 聚甘油脂肪酸酯	361
11.4 其他高分子食品添加剂.....	365
11.4.1 高分子食用色素	365
11.4.2 高分子食品抗氧化剂	367
11.4.3 高分子甜味剂	368
思考题.....	369
参考文献.....	370

1 绪 论

1.1 功能高分子材料的概念

功能高分子材料是近半个世纪来发展最为迅速,与其他领域交叉最为广泛的一个领域。它以高分子化学、高分子物理、高分子材料学、有机化学、无机化学为基础,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,简称功能高分子(functional polymers),又称特种高分子(speciality polymers)或精细高分子(fine polymers)。要对它下一个定义,特别是下一个严格的、科学的定义却并不容易。究竟什么是功能高分子,如何界定功能高分子材料的范围,这一问题长期以来未能得到解决,目前仍是一个值得探讨的问题。

性能和功能,这两个词的科学概念,在中文中没有十分明确的界限。但英语中的 performance 与 function 和德语中的 Eigenschaft 与 Function,其含义则有较严格的区分。一般说来,性能是指材料对外部作用的抵抗特性。例如,材料在载荷作用下抵抗破坏的能力表现为材料的强度、模量等,即力学性能;对火焰或热的抵抗表现为燃烧性能和耐热性;对光、电、化学药品的抵抗,则表现为材料的耐光性、绝缘性、防腐性。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(化学的和物理的)的变化而产生输出的特性。例如,材料在受到外部光线的输入时,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,能选择性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、药物缓释性等,都属于“功能”的范畴。

功能高分子材料本身又可分为两大类:一类是对来自外界或内部的各种信息,如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学辐射等信号的变化具有感知能力的材料,称为“敏感材料”;另一类是在外界环境发生变化时能做出适当的反应并产生相应动作的材料,称为“机敏材料”,如变色镜片、变色玻璃是一种自行调节透光性能、自动屏蔽强光的机敏材料。

由此可见,功能高分子材料和高性能高分子材料并不是一回事。但它们都应该算入特种高分子的范畴。因此,特种高分子应该是包含更广泛的高分子材料范畴。

从另一方面来看,特种高分子的概念是相对于通用高分子而言的。长期以来,人们对高分子材料的认识为:分子是由许多重复单元组成的,相对分子质量很大(一般大于 10^4),而且没有确定值,只有一定的相对分子质量分布范围。其特点为难以形成完整的晶体,没有明显的熔点,在常规溶剂中溶解困难或缓慢,不导电,一般情况下为化学惰性等。应用中面广量大,价格较低。根据其性质和用途可分为五个大类:化学纤维、塑料、橡胶、油漆涂料、黏合剂。这些高分子材料被称为通用高分子材料。然而随着科技水平的进步以及人们在生产和生活方面中对具有特殊性能或功能的高分子材料的需求,近年来人们开发出了众多的有着不同于以上特征并带有特殊物理、力学、化学性质和功能的高分子材料,其性能和功能都大大超出了原有通用高分子材料的范畴,这些高分子材料通常被称为特种高分子材料。更进一步,特种高分子材料

又可细分为功能高分子和高性能高分子两类。前者为具有某些特殊功能的高分子,例如感光高分子、导电高分子、光电转换高分子、医用高分子、高分子药物、高分子催化剂、高分子试剂等;后者则为具有超越常规的物理、化学、力学、热学、电学等性能的高分子,例如耐高温高分子、生物降解高分子、高吸水性高分子、高分子液晶等。

近年来,一类更新概念的高分子材料应运而生——智能高分子材料。智能高分子材料是指在感受环境条件变化的信息后,能进行判断、处理并作出反应,以改变自身的结构与功能,使之与外界环境相协调的具有自适应性的高分子材料。智能材料通常不是一种材料,而是一个材料系统,是一个由多种材料单元通过有机复合或科学组装而构成的材料系统。因此一种智能高分子材料中往往包含了多种功能高分子材料。可以说,智能高分子材料比功能高分子材料具有更高的层次。但是智能高分子材料仍然属于特种高分子的范畴。

从实用角度来看,对功能材料来说,人们着眼于它们所具有的独特的功能;而对高性能材料而言,人们关心的是它与通用材料在性能上的差异。

功能高分子是高分子学科中发展最快、研究最活跃的新领域。其研究的主要目标和内容包括新材料的制备方法、物理化学性能表征、结构与性能之间的关系、应用开发研究等几个方面。其中,结构与性能之间的关系研究建立起聚合物结构与性能或功能之间的关系理论,以此理论可指导开发性能更好、功能更强的,或具有全新功能的高分子材料。与其他材料一样,功能高分子材料的性能和功能与其化学组成、分子结构和聚集状态存在密切关系,即构效关系。例如,导电高分子的导电能力依赖大分子中的线性共轭结构;高分子化学试剂的反应能力不仅与分子中的反应性官能团有关,而且与其相连接的高分子骨架相关;感光高分子材料的光吸收和能量转移性质也都与官能团的结构和聚合物骨架存在对应关系;而高分子功能膜的性能不仅取决于材料的微观组成和结构,而且与其超分子组装结构密切相关。

至今为止,人们对功能高分子的认识还仅仅停留在十分肤浅的程度上,远远没有达到自由王国的境地。许多未知领域正等待着人们去研究和开发。

1.2 功能高分子材料研究的内容

1.2.1 功能高分子材料的分类

日本著名功能高分子专家中村茂夫教授认为,功能高分子可以从以下几个方面来分类。

1. 力学功能材料

- (1) 强化功能材料,如超高强材料、高结晶材料等。
- (2) 弹性功能材料,如热塑性弹性体等。

2. 化学功能材料

- (1) 分离功能材料,如分离膜、离子交换树脂、高分子络合物等。
- (2) 反应功能材料,如高分子催化剂、高分子试剂等。
- (3) 生物功能材料,如固定化酶、生物反应器等。

3. 物理化学功能材料

- (1) 耐高温高分子、高分子液晶等。
- (2) 电学功能材料,如导电性高分子、超导性高分子,感电子性高分子等。
- (3) 光学功能材料,如感光性高分子、导光性高分子,光敏性高分子等。

(4) 能量转换功能材料、压电性高分子、热电性高分子等。

4. 生物化学功能材料

(1) 人工脏器用材料,如人工肾、人工心肺等。

(2) 高分子药物,如药物活性高分子、缓释性高分子药物、高分子农药等。

(3) 生物分解材料,如可降解性高分子材料等。

从上述分类方法不难看出,它的内容实际上已包含了特种高分子的全部内容。

国内功能高分子的分类方法比上述方法要简单得多,但更直观,实用性更强。通常人们对功能高分子材料的划分普遍采用按其性质、功能或实际用途划分的方法,可以将其划分为8种类型。

(1) 反应性高分子材料,包括高分子试剂、高分子催化剂和高分子染料,特别是高分子固相合成试剂和固定化酶试剂等。

(2) 光敏型高分子,包括各种光稳定剂、光刻胶,感光材料、非线性光学材料、光导材料和光致变色材料等。

(3) 电性能高分子材料,包括导电聚合物、能量转换型聚合物、电致发光和电致变色材料以及其他电敏感性材料等。

(4) 高分子分离材料,包括各种分离膜、缓释膜和其他半透性膜材料、离子交换树脂、高分子螯合剂、高分子絮凝剂等。

(5) 高分子吸附材料,包括高分子吸附性树脂、高吸水性高分子等。

(6) 高分子智能材料,包括高分子记忆材料、信息存储材料和光、磁、pH、压力感应材料等。

(7) 医药用高分子材料,包括医用高分子材料、药用高分子材料和医药用辅助材料等。

(8) 其他类型功能高分子材料,随着功能高分子材料研究和开发工作的不断推进,越来越多的功能高分子材料被开发出来,展示还难以归类,如高分子表面活性剂、农用高分子,等等。

在实际应用中,对功能高分子材料的分类更着眼于高分子材料的实际用途,因此可划分成更多的类型,至今尚无权威的定论。本书将按照人们习惯的分类方法,即按材料的实际用途介绍重要的功能高分子材料。

1.2.2 功能高分子材料结构与性能间的关系

材料的性能和功能是通过其不同层次的结构反映出来的。不同的功能高分子材料因其展现的功能不同,依据的结构层次也有所不同。其中,比较重要的结构层次包括材料的化学组成、官能团的种类、聚集态结构、超分子组装结构等的影响。

1. 化学组成对高分子材料功能性的影响

化学组成是区别不同高分子材料的最基本要素。不同化学组成的高分子材料有不同的性能和功能,这在功能高分子材料中表现得尤为突出。聚乙烯和聚乙炔均为由碳氢元素构成的聚合物,但组成两者的元素数量不同,构成化学键的电子结构也不同,导致性能截然不同。前者是一种应用广泛的通用高分子材料,后者则表现出良好的导电性能,属功能高分子范畴。

2. 官能团的种类对高分子材料功能性的影响

功能高分子表现出来的特殊性质往往主要取决于分子中的官能团的种类和性质。如具有相同高分子骨架(如交联的聚苯乙烯),但所连接的官能团分别为季胺基和磺酸基时,前者可作为强碱性离子交换树脂,后者则为强酸性离子交换树脂。可见其性质主要依赖于结构中的官

能团的性质,高分子骨架仅仅起支撑、分隔、固定和降低溶解度等辅助作用。

又如在聚乙烯醇骨架上连接过氧酸基团,可制备具有氧化性能的高分子氧化剂;而连接上N,N-二取代联吡啶基团后,则具有电致发光功能。这些官能团常常在小分子中也表现出类似作用。功能高分子材料的研究就是通过聚合、接枝、共混、组装等化学和物理过程将这些官能团引入高分子中,赋予高分子材料以特殊的功能。

在某些情况下,功能高分子的功能必须由官能团和高分子骨架协同作用而完成。如固相合成用高分子试剂是比较具有代表性的例子。固相合成试剂是带有化学反应活性基团的高分子,可用作固相合成的载体。固相试剂与小分子试剂进行单步或多步高分子反应形成化学键,过量的试剂和副产物通过简单的过滤方法除去,得到的合成产物通过化学键的水解从载体上脱下。显然,在固相合成过程中,高分子试剂的功能是通过高分子骨架和官能团共同完成的。没有聚合物骨架的参与,就没有固相合成,有的只是小分子酯化反应;而没有官能团,聚合物中就没有反应活性点,固相反应也无从发生。

而在某些情况下,官能团在功能高分子中只起辅助作用。利用官能团的引入改善高分子的溶解性能、降低玻璃化转变温度、改变表面润湿性和提高机械强度等。例如在高分子分离膜中引入极性基团,可提高膜材料的润湿性。但膜材料的分离功能并不是由极性基团提供的,官能团在这里只是起了辅助的作用。

在功能高分子中,一种特殊的情况是官能团与聚合物骨架不能区分,官能团是聚合物骨架的一部分,或者说聚合物骨架本身起着官能团的作用。这方面的典型例子有主链型聚合物液晶和导电聚合物。在主链型高分子液晶中,在形成液晶时起主要作用的刚性结构处在聚合物主链上,聚合物骨架本身起着官能团的作用。电子导电型聚合物是由具有线性共轭结构的大分子构成,如聚乙炔和聚苯胺等。线性共轭结构在提供导电能力的同时,也是高分子骨架的一部分。

3. 高分子骨架对高分子材料功能性的影响

在很多情况下,小分子物质本身并没有特殊的功能性。但转变为高分子后,却表现出良好的功能性。显然,高分子骨架或高分子结构对材料的功能性起了关键的作用。

例如,不少聚氨基酸具有良好的抗菌活性,但其相应的低分子氨基酸却并无药理活性。实验结果显示,2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的聚L-赖氨酸可以抑制E. Coli菌(大肠杆菌),但小分子的L-赖氨酸却无此药理活性;而L-赖氨酸的二聚体的浓度要高至聚L-赖氨酸的180倍才显示出相同的效果。对S. Aureus菌(金黄色葡萄球菌)的抑制能力基本上也遵循此规律。

相反的情况也同样存在。在有些情况下,低分子药物高分子化后,药效随高分子化而降低,甚至消失。例如,著名的抗癌药DL-对(二氯乙基)氨基苯丙氨酸在变成聚酰胺型聚合物后,完全失去药效。

上述例子表明,高分子骨架对高分子材料功能性有十分重要的影响。

功能高分子材料中的骨架结构主要有两类:一类是线形结构(包括支链形结构),另外一类是交联结构。作为功能高分子材料的骨架,这两种聚合物骨架具有明显不同的性质,因此其使用范围也不同。线性聚合物溶解性能较好,能够在适宜的溶剂中形成分散态溶液,在制备和加工过程中易于选择适当的溶剂;玻璃化温度较低,黏弹性好,易于使小分子和离子扩散其中,适合于作反应性材料和聚合物电解质。交联型聚合物骨架具有耐溶剂性,便于高分子试剂的回收,同时有利于提高机械强度。交联型骨架的功能高分子有微孔型或凝胶型离子交换树脂和吸附树脂、高吸水性树脂、医用高分子、组织工程材料等。