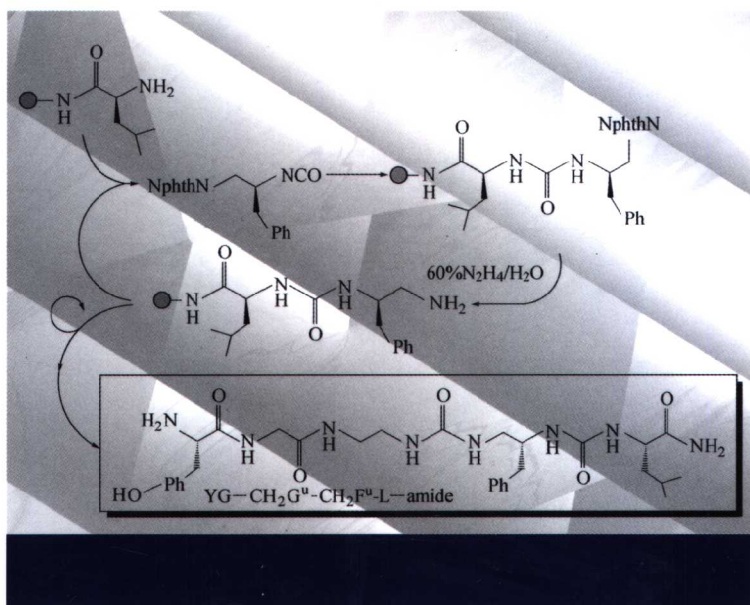


高分子新材料丛书

反应性与功能性高分子材料

张政朴 等编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

高分子新材料丛书

反应性与功能性高分子材料

张政朴 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

反应性与功能性高分子材料/张政朴等编著. —北京:
化学工业出版社, 2004. 10
(高分子新材料丛书)
ISBN 7-5025-6184-6

I. 反… II. 张… III. ①反应性-高分子材料 ②功
能材料: 高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 103581 号

高分子新材料丛书
反应性与功能性高分子材料

张政朴 等编著
责任编辑: 丁尚林
文字编辑: 赵媛媛
责任校对: 吴桂萍
封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京兴顺印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 24½ 字数 386 千字
2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6184-6/TB·91
定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富、制造方便、品种繁多、节省能源和投资、用途广泛，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快。高分子材料不仅成为工农业生产及人们的日常生活中不可缺少的材料，也成为发展高新技术所需要的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

新型功能高分子是高分子材料科学中充满活力的新领域，并且已在深度和广度上获得进展。出现了一大批各种各样的新型功能高分子材料。例如有特种高分子材料，高分子微球材料，导电高分子材料，光学性能高分子材料，物质传输、分离功能高分子材料，催化功能高分子材料，生物医用高分子材料和声学磁学形状记忆功能高分子材料等。这些新材料将是高分子材料科学的希望所在。

鉴于新型高分子材料的蓬勃发展趋势及现有图书的出版不足，我社策划并组织编写了《高分子新材料丛书》包括以下 12 种书。将在 2005 年底陆续出版。

新型有机硅高分子材料

反应性与功能性高分子材料

高分子微球材料
水凝胶高分子材料
高吸收高分子材料
导电高分子材料
光电高分子材料
高性能聚合物光学材料
高分子膜材料
高分子电池材料
智能高分子材料
超支化聚合物

这套丛书的内容主要是介绍各种新型高分子材料的基本原理、制备方法、性能特点、应用原理与应用技术，并对其发展趋势进行了展望。

化学工业出版社

2005 年 2 月

前 言

在人类历史的长河中任何一个新时代的开创总是与伟人的贡献紧密相联，不管是在社会科学或者是在自然科学领域。

美国科学家 R. B. Merrifield 在本书涉及的“固相有机合成”以及最近几年发展起来的“组合化学技术”的研究中作出了杰出贡献。1963 年 Merrifield 教授在美国 J. Am. Chem. Soc 杂志上发表文章，从而彻底改变了多肽合成的命运，把多肽合成推向了一个崭新的时代。因而 Merrifield 教授于 1984 年获得了诺贝尔化学奖。而反应性高分子的起步则要追溯到 1935 年英国人 Adams 和 Holmes 的工作，他们首次报道了酚类-甲醛缩聚物、苯胺类-甲醛缩聚物的合成及其在脱盐、提取分离等方面的应用。1945 年美国人 D'Alelio 在交联聚苯乙烯微球上进行功能基化反应，引入磺酸基，制备了强酸性离子交换树脂。随后，弱酸性、强碱性、弱碱性以及具有螯合功能和选择性吸附分离功能的各种树脂也相继被开发，并实现了工业化。

反应性高分子 (Reactive Polymer) 这一名词的推广则要归功于美国著名的离子交换树脂专家 F. G. Helfferich 教授，他于 1982 年创办了 Reactive Polymer 学术期刊，最初其还有一个副标题“ion exchanger, sorbents” (离子交换剂、吸附剂)。1985 年 M. B. Merrifield 教授加盟这一刊物后，使刊物的内容扩展到固相合成领域，随着科学的飞速发展，Reactive Polymer 刊物的内容也日益丰富，1994 年在意大利威尼斯召开的第六届 POC (Polymers in Organic Chemistry) 国际学术会议上，许多与会专家提出 Reactive Polymer 这一名词已不能完全概括反应性高分子学科的发展趋势，因此建议把刊物的名称改为 Reactive & Functional Polymers (反应性和功能性聚合物)。值得提出的是中科院院士、南开大学何炳林教授于 1988 年也成为该刊物的编委。2000 年在天津成功举办了第九届 POC (Polymers in Organic Chemistry) 国际

学术会议，进一步推动了我国反应性高分子事业的发展。本书是系列丛书《高分子新材料》的其中一本，内容涉及反应性高分子的固相合成、组合化学、导电性高分子材料、生物可降解材料、敏感性高分子及其水凝胶、先驱体高分子材料等方面。适合相关专业大专院校师生及相关科研院所从事反应性和功能性高分子材料研究、应用和生产的广大科技人员参考使用。

本书编写过程中，得到众多支持，其中第1章由张政朴编写；第2章由林超、张政朴编写；第3章由印寿根编写；第4章由常津、宋存先编写；第5章由房喻编写；第6章由顾汉卿编写；第7章由李效东编写，由于编写人员水平有限，错误在所难免，忠心希望各位读者给予批评指正。

编者

2004年6月22日

目 录

绪论.....	1
参考文献.....	6
第 1 章 固相有机合成.....	7
1.1 序言	7
1.2 固相有机合成载体	9
1.2.1 固相有机合成载体的分类.....	10
1.2.2 聚合物微球的制备.....	14
1.2.3 交联聚合物微球的物理性能测定.....	16
1.3 固相合成载体的功能基化.....	19
1.3.1 交联聚苯乙烯微球的功能基化.....	19
1.3.2 交联丙烯酸或甲基丙烯酸类微球的功能基化.....	23
1.3.3 交联聚合物微球上功能基的表征.....	23
1.3.4 功能基化聚合物微球的微环境效应.....	30
1.4 连接基.....	33
1.4.1 酸切割连接基.....	34
1.4.2 碱分解连接基.....	44
1.4.3 光分解连接基.....	47
1.4.4 安全连接基.....	49
1.4.5 无痕迹连接树脂 (Traceless Linker)	54
1.4.6 环化切割树脂.....	59
1.5 强酸性阳离子交换树脂的制备及在固相有机合成中的应用.....	61
1.5.1 强酸性阳离子交换树脂催化剂的制备.....	61
1.5.2 聚合物酸催化剂在有机合成中的应用.....	64
1.6 强碱性阴离子交换树脂及在固相有机合成中的应用.....	67
1.6.1 强碱性离子交换树脂在有机合成中的应用.....	67
1.6.2 阴离子交换树脂制备的聚合物试剂.....	68

1.6.3 阴离子交换树脂负载其他有机合成试剂	72
1.7 其他聚合物试剂	75
1.7.1 聚合物还原剂	75
1.7.2 聚合物负载磺酰氯试剂	76
1.7.3 聚合物负载的磷叶立德	76
1.7.4 聚合物酰基转移化试剂	77
1.7.5 聚合物支载的 HOBT	77
1.7.6 聚合物负载烯丙基试剂	79
1.7.7 聚合物负载炔基转移化试剂	79
1.7.8 具有 1,3-二硫醇功能基的聚合物试剂的 制备及酮的合成	79
1.8 聚合物相转移催化剂及聚合物手性催化剂	81
1.8.1 聚合物相转移催化剂	81
1.8.2 聚合物手性催化剂	83
1.9 重要的固相有机合成反应	96
1.9.1 钯催化的偶联反应	96
1.9.2 Mitsunobu 醚偶联反应	99
1.9.3 杂环合成	99
1.9.4 Ugi 四组分缩合反应	103
1.10 固相合成应用实例	103
1.10.1 天然产物的合成	103
1.10.2 伟哥的固相合成	106
参考文献	108
第2章 组合化学	113
2.1 前言	113
2.2 组合化学库	115
2.2.1 混合裂分库	116
2.2.2 位置扫描库	118
2.2.3 正交库	119
2.2.4 编码组合库	121
2.2.5 虚拟组合化学库	129
2.3 平行合成组合化学库	130

2.3.1	高通量平行合成——手工操作、半自动化及全自动化设备的使用	130
2.3.2	多针上固相平行合成化学库	131
2.3.3	半自动化固相平行合成 1,4-苯并二氮杂卓-2,5-二酮化学库	133
2.3.4	光定向空间定位平行合成	134
2.3.5	平行液相合成单一组合化学库	136
2.3.6	索引化学库的合成与筛选	137
2.4	固相合成组合化学库	139
2.4.1	寡核苷酸库的合成	139
2.4.2	寡糖库的合成	140
2.4.3	其他寡聚物的合成	144
2.4.4	固相合成小分子库	153
2.5	液相合成组合化学库	157
2.5.1	基于模板的液相化学库	158
2.5.2	液-液萃取的液相化学库	160
2.5.3	使用含氟试剂的溶液萃取	161
2.5.4	聚合物载体辅助的液相组合合成	162
2.5.5	聚合物清除剂在液相合成中的应用	164
2.5.6	液相组合新趋势——液相动态化学库	168
2.5.7	小结	170
2.6	组合技术在其他学科领域中的应用	171
2.6.1	组合技术在无机材料领域中的应用	171
2.6.2	组合技术在高分子材料领域中的应用	178
	参考文献	181
第3章	半导体聚合物材料	189
3.1	序言	189
3.2	半导体聚合物的电性能	195
3.2.1	金属态	198
3.2.2	电导率	199
3.2.3	磁导性	205
3.2.4	比热和热稳定性	206

3.2.5 磁化率和比热	207
3.2.6 临界和绝缘态	207
3.3 典型半导体聚合物	210
3.3.1 聚乙炔	209
3.3.2 聚芳烃	213
3.3.3 聚对亚苯基乙烯	232
3.3.4 聚苯胺	240
参考文献	242
第4章 可降解与吸收材料	257
4.1 引言	257
4.1.1 定义	257
4.1.2 发展概况	258
4.2 降解吸收机制及调控	259
4.2.1 生物材料降解的评价方法	259
4.2.2 降解机制	259
4.2.3 材料在体内的吸收和排泄	262
4.2.4 影响降解的因素和降解速率的调控	263
4.3 降解材料的分类和现状	265
4.3.1 分类	265
4.3.2 天然材料	265
4.3.3 合成可降解材料	265
4.3.4 研究和发展现状	266
4.4 典型的合成可降解生物材料	267
4.4.1 聚羟基乙酸和聚乳酸	267
4.4.2 聚羟基乙酸和聚乳酸的改性	269
4.4.3 聚己内酯	271
4.4.4 聚 β -羟基丁酸酯和羟基戊酸酯	273
4.4.5 聚酸酐	274
4.4.6 聚磷腈	276
4.4.7 氨基酸类聚合物	278
4.5 可降解材料的制品化及医学应用	281
4.5.1 降解材料的制品化	281

4.5.2 可降解装置的临床应用	283
4.6 人工肾与相关材料	286
4.6.1 人工肾概述	286
4.6.2 血液透析	290
4.6.3 透析膜及相关材料	294
4.7 展望	302
4.7.1 生物降解材料的实用化	302
4.7.2 新的具有特殊性能的材料	303
4.7.3 降低研究费用	303
4.8 结束语	303
参考文献	303
第5章 敏感性高分子及其水凝胶	309
5.1 引言	309
5.2 敏感性高分子的种类与性质	310
5.3 敏感性高分子的构象及其研究方法	313
5.3.1 水溶液中敏感性高分子的构象行为	313
5.3.2 敏感性高分子研究中的光物理方法	314
5.3.3 敏感性高分子构象行为的光物理研究	320
5.4 敏感性水凝胶的体积相变和敏感性研究	322
5.4.1 敏感性水凝胶和微凝胶	322
5.4.2 敏感性水凝胶的体积相变和溶胀动力学	325
5.4.3 影响凝胶敏感性的因素	327
5.5 敏感性水凝胶的主要应用	329
5.5.1 化学膜和化学阀	329
5.5.2 分离材料	329
5.5.3 调光材料	330
5.5.4 化学机器	331
5.5.5 药物控制释放	331
5.5.6 组织培养	332
5.6 敏感性水凝胶研究的最新进展	333
参考文献	335
第6章 先驱体高分子	341

6.1 前言	341
6.2 先驱体高分子化学	347
6.2.1 可生成碳化硅的先驱体高分子	349
6.2.2 可生成氮化硅的先驱体高分子	355
6.2.3 可生成氮化硼的先驱体高分子	357
6.3 先驱体高分子的无机化	359
6.3.1 先驱体高分子的成型	359
6.3.2 先驱体高分子的交联	359
6.3.3 先驱体高分子的高温无机化	361
6.3.4 对高温性能的不断追求——SiC 纤维	364
6.4 先驱体高分子的应用	367
6.4.1 陶瓷纤维	367
6.4.2 陶瓷涂层	369
6.4.3 陶瓷多孔材料或泡沫体	370
6.4.4 陶瓷微粉	372
6.4.5 无机材料黏结剂	372
6.4.6 陶瓷块体	373
6.4.7 陶瓷基复合材料基体	373
参考文献	375

绪 论

反应性与功能性高分子 (Reactive & Functional Polymers) 是相对于塑料、橡胶、纤维等通用型高分子材料来讲的一类具有特殊性能、特殊用途的高分子材料。从学科分类的角度讲, 相对于高分子科学 (Polymer Science) 的三个基础性学科: 高分子化学 (Polymer Chemistry)、高分子物理 (Polymer Physics) 以及高分子工程 (Polymer Engineering), 反应性与功能性高分子材料是一个综合性的研究领域。如具有选择性离子交换和吸附性能, 具有特异的催化活性, 具有生物活性, 具有光、电、磁等活性的高分子材料, 均属于反应性与功能性高分子的范畴, 该类材料一般产量比较少, 但是功能特异, 附加值比较高, 是目前材料领域研究的热点。而且随着社会的不断发展、科学技术的不断进步以及自然资源的不断枯竭, 将会有越来越多的反应性和功能性高分子材料诞生面世。

最早的反应性与功能性高分子材料可以追溯到 20 世纪 30 年代。1935 年英国的 Adams 和 Holmes^[1] 报道了甲醛与苯酚类缩聚物以及甲醛与苯胺类缩聚物的合成以及在离子交换脱盐等方面的应用, 开创了当代合成离子交换树脂的先河。二次世界大战期间, 美国通用电器公司 (General Electric Co.) 获得了制备苯乙烯系以及丙烯酸系加聚型离子交换树脂的专利^[2], 该二类离子交换树脂比缩聚型的甲醛-苯酚、甲醛-苯胺类离子交换树脂的性能

更优异、更稳定，而且制备成本更低。这一发明奠定了当代合成离子交换树脂技术的基础。

吸附树脂又称聚合物吸附剂，是在离子交换树脂合成与应用过程派生出的另一类功能性高分子材料。从化学结构上说，该类聚合物吸附剂本身并不带任何可参与有机反应的功能基，但是它对有机物有选择性吸附功能，可以对有机物，包括结构复杂的天然产物进行分离纯化，如美国 Rohm & Haas 公司的 Amberlite XAD-2 以及 XAD-4 等，该类吸附剂目前已广泛用于制药、医疗等领域。尤其值得提出的是俄罗斯科学家 Davankov^[3] 利用 Friedel-Crafts 反应在苯乙烯-二乙烯苯大孔共聚物珠体内部进行后交联反应，在苯环之间形成亚甲基桥，制备了超高交联均孔 (isoporous) 吸附剂，该吸附剂的比表面积可以达到 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上，吸附性能可以超过天然的活性炭。该类吸附剂对于酚类有机物具有优异的吸附性能，可用于环境保护等领域。

目前，离子交换树脂已经开发出强酸、强碱、弱酸、弱碱、螯合等五大类产品，吸附树脂的品种则更是五花八门，它们已广泛用于锅炉用水软化，纯净水制备，废水处理，贵、重金属回收，天然产物分离纯化，中药现代化，催化，医疗，分离、分析，湿法冶金等许多领域^[4]。

由于文献 [4] 已经对离子交换树脂、螯合树脂、大孔吸附树脂的制备、结构与性能表征以及各种应用做了详细的阐述，因此有关这方面的进展，本书不打算作详细介绍。

美国洛克菲勒大学 Merrifield 教授是当代反应性与功能性高分子研究领域的奠基人，1963 年他创造性的把一个氨基酸的羧端负载到氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物微球上，并在世界上第一次用固相合成的方法合成了多肽，待合成反应结束后，再用氟化氢把负载在微球上的多肽切割下来。在固相合成多肽的过程中，氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物微球一方面起了保护基的作用，另一方面又是分离纯化的介质，只要通过简单的过滤就可以把需要合成的产品与多余的反应试剂以及溶剂相分离^[5]。该方法极大地简化了多肽合成中的分离纯化步骤把多肽化学家们从繁重的有机合成中解放了出来，使多肽合成可以按照多肽化学家们预先的设计自动化的进行。Merrifield 教授发明的意义还远不至于此，随后的实践证明寡核苷酸、寡糖以及各种小分子有机化合物乃至结构复杂的天然产物等都可以用固相合成的方法制备，并由此而诞生了聚合物底物、聚合物试剂、聚

合物催化剂，并为今后组合化学的诞生在理论和实践上都奠定了基础。因此也可以说，Merrifield 固相合成法是有有机合成发展史上的一次重大革命。Merrifield 教授于 1984 年荣获诺贝尔化学奖。

与该项成就密切相关的国际性学术刊物“反应性高分子 (Reactive Polymers)”于 1982 年由美国著名的离子交换树脂专家 F. G. Helfferich 教授创办，并担任该期刊的主编，最初该期刊的副标题是“离子交换剂、吸附剂 (ion exchanger, sorbents)”。1985 年 M. B. Merrifield 教授加盟这一刊物，使反应性高分子的内含由最初的离子交换与吸附扩展到固相合成。随着时间的推移以及当代科学与技术日新月异的迅速发展，反应性高分子的内容也在不断丰富、不断扩展，1994 年在意大利威尼斯召开的第 6 届 POC (Polymers in Organic Chemistry) 国际学术会议上，许多与会专家提出反应性高分子 (Reactive Polymers) 这一学术名词已不能很好地概括和代表“反应性高分子”这一学科的发展，因此建议把刊物的名称该为“Reactive & Functional Polymers (反应性和功能性高分子)”。这样许多有光、电、热、磁以及生物活性或其他特殊性能的新型功能高分子材料也就成了反应性和功能性高分子这一大家庭的一员。

20 世纪末，Houghten, Furka, Lam 等研究小组在进行固相合成多肽时认识到在连接不同氨基酸的过程中，反应条件基本上是相同的。因此可以在同一反应器内使用相同的反应条件同时制备出结构不同的多肽。采用这种方法可以提高制备多肽的效率。特别是 Houghten 把固相合成的载体树脂装在“茶叶袋”中进行反应，可以对不同肽序列的树脂珠实施相同的多肽偶联步骤，Furka 首先提出了“混合裂分”方法，该方法可以用较少的化学步骤而获得相当数量的多肽品种。这些工作为组合化学的诞生奠定了基础^[6,7]。

导电性高分子材料是在一个看似偶然的场合诞生的，20 世纪 70 年代初期，日本化学家白川英树在从事乙炔加氢制备聚乙炔的研究时，发展了一种合成聚乙炔的新方法，它的方法可以控制顺式与反式异构体的比例，所得到的聚乙炔是一种黑色的膜附着在反应瓶的内壁。有一次他的一个学生在进行该项实验时，把催化剂误加了比平时多 1000 倍的量，结果得到了一种美丽的银白色的膜。白川对这一新的材料，作了进一步的深入研究，发现这个银白色的膜是反式的聚乙炔，而在另一个温度所得到的则是一个具有铜般颜色的膜，后者则是纯的顺式聚乙炔。这种改变温度以及催

绪
论

化剂浓度的做法对后来的导电性高分子的研究与发展起了决定性的作用。

当时在世界另一端的美国, 化学家 MacDiarmid 与物理学家 Heeger 正在进行一个金属似的无机聚合物硫化氮 $(\text{SN})_x$ 膜的研究。一次 MacDiarmid 在一个东京举行的学术会议中提到了他们的研究, 如果不是因为在一个喝咖啡的休息时间 MacDiarmid 与白川的巧遇, 导电性高分子的传奇故事可能暂时告一段落了。当 MacDiarmid 听到白川发现了一个有机聚合物也会发出像银一般的色泽, 他立刻邀请白川到美国费城的宾州大学访问, 他们开始利用碘蒸气来氧化聚乙炔。在此之前白川早已知道他的塑料的光学性质会因氧化而改变, 但是, MacDiarmid 建议由 Heeger 对这个膜进行物理性质的测定, Heeger 的一个学生测量了掺碘的反式聚乙炔的导电率, 激动人心的时刻来到了, 只见导电表上的指针当的一下, 导电率增高了一千万倍。在 1977 年的夏天, Heeger, MacDiarmid, 白川及其合作者发表了他们的研究论文^[8], 并于 2000 年获得了诺贝尔化学奖。

合成高分子材料在人体的应用研究最早始于 1937 年, 当时已经开始用丙烯酸甲酯制备义齿的牙床, 直到现在这一项技术仍在使用。1953 年医用有机硅材料的出现以及可降解手术缝合线的问世, 使生物医用高分子材料的研究及开发进入了一个新时期。尤其是进入到 20 世纪 60 年代以后, 人们普遍意识到使用现有高分子材料在人体内的血液相容性、免疫反应、炎症以及引起其他组织的病变等问题, 因此人们已经不仅仅满足于从现有高分子材料中寻找筛选可用于代替人体各种组织和器官或可以用于医疗的高分子材料, 而是从高分子材料的合成开始就专门设计合成用于生物医用的高分子材料。历经半个世纪的发展, 几乎绝大部分人体器官都可以使用天然的或人工的生物医用高分子材料作为替代品, 生物医用高分子材料已成为功能高分子研究领域最具活力、最有潜力并能够创造巨大经济效益的研究领域。

血液灌流材料是与吸附分离功能高分子材料联系最为密切的生物医用材料, 从本质上讲这些材料就是把吸附树脂经过特殊加工处理后, 用于人体内的血液净化, 以便清除血液中的有害物质, 如肌酐、尿酸、尿素、胆酸、胆红素、低密度脂蛋白、中分子物质、系统性红斑狼疮患者血中的 DNA 抗体及其免疫复合物以及人体内的外源性毒物如安眠药等^[9]。

在生物医用高分子材料中, 生物可降解材料占有非常特殊的地位。这类材料在医疗中只是起到暂时替代的作用, 待人体组织恢复后, 这些材料