



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

功能高分子材料

第二版

赵文元 王亦军 编著



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

功能高分子材料

第二版

赵文元 王亦军 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

全书共十一章,在阐述功能高分子材料结构与性能的关系、研究方法的基础上,对反应型功能高分子材料、导电高分子材料、电活性高分子材料、高分子液晶材料、高分子功能膜材料、光敏高分子材料、吸附性高分子材料、医用高分子材料、高分子纳米复合材料以及其他功能高分子材料进行了详细论述,并阐述其结构与性能、制备方法和应用领域。每章后的本章小结和思考练习题,有利于读者系统掌握相关知识和培养提出、分析以及解决问题的能力。

本书可作为高等院校高分子材料与工程、材料学等相关专业本科生或研究生的专业课参考教材,也可供相关专业的工程技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

功能高分子材料/赵文元,王亦军编著. —2版.
北京:化学工业出版社,2013.8
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
ISBN 978-7-122-17936-4

I. ①功… II. ①赵…②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(2013)第156466号

责任编辑:白艳云

责任校对:蒋宇

装帧设计:关飞

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25 $\frac{3}{4}$ 字数672千字 2013年8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:52.00元

版权所有 违者必究

再版前言

本书作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材自2008年出版以来转眼已经5年。承蒙厚爱，被国内多所高等学校选作相关专业研究生和本科生的教材使用并获得了好评，在此表示感谢。5年来由于本学科的高速发展，出现了一些新技术、新理论和新型功能高分子材料。在教学实践中也发现一些不能很好适应教学要求的内容。今年本书再次有幸被选中作为“十二五”国家级规划教材，借此机会对原书进行修订再版。

相对于第一版内容，本次修订主要在三个方面进行了较大改动：首先是根据学科发展补充了新的理论、技术和范例，对原有不恰当的概念和描述进行了修改，对其他错漏也进行了修改，以反映本学科最新进展情况，其次是对每章后面的小结和思考题进行了充实和调整，提高教学实践的适应性。调整后小结部分更加全面和完整，可以作为教学后的总结和复习资料；思考题部分更加强了学生运用所学知识，分析问题和解决问题的能力培养，以理论和实践结合的方式培养学生的创新能力。这部分内容难度可能偏大，教学过程中可以根据学生的实际接受能力和专业要求进行适当取舍。第三个方面是大幅度减少了参考文献和细节描述，以节省篇幅，突出重点和难点，使其更加适应教学需求。在修订过程中听取了同行专家和教师的意见，并广泛吸收学生的反馈意见。采用本教材在课堂教学中将“提出问题、分析问题和解决问题”作为贯穿始终的主线，通过学习，使学生真正达到不仅“知其然”，更要“知其所以然”，切实提高教学水平。

为方便教学，本书配套的英文电子教案可免费提供给采用本书作为教材的相关院校使用。如有需要，请发电子邮件至 cip.edu@163.com。

由于功能高分子材料是一个崭新的学科，不同学校和专业对其知识内容有不同要求，培养目标也各不相同，教学实践中可以根据实际需要进行灵活组合和取舍。在此感谢各位同行专家学者的批评和指正，诚恳欢迎继续提出宝贵意见。

赵文元，王亦军

中国海洋大学

2013年7月

前言

本教材的前身为化学工业出版社在 2003 年出版的《功能高分子材料化学》(第二版), 出版以来先后被多所大学选作教材使用, 并有幸被选入“十一五”规划教材出版计划。在此对支持并提供宝贵建议的各高校同行表示诚挚谢意! 并对化学工业出版社的大力支持表示感谢!

本书主要定位为高等学校高分子材料与工程、材料学等相关专业本科生或研究生的专业课参考教材。全书共分十一章, 分别为功能高分子材料总论、反应型功能高分子材料、导电高分子材料、电活性高分子材料、高分子液晶材料、高分子功能膜材料、光敏高分子材料、吸附性高分子材料、医用高分子材料、高分子纳米复合材料和其他功能高分子材料。为了遵循教学规律和适应课堂教学要求, 在内容安排和表述方式方面做了较大调整。与《功能高分子材料化学》一书相比, 本书主要做了以下修改和补充。

(1) 根据相关专业课程设置有有关专家的建议, 将教材名称改为《功能高分子材料》, 并对化学知识部分进行了适度删减和调整, 以适应材料科学相关专业的需要。

(2) 在每一章后增加了“本章小结”部分, 针对其知识点、难点, 对全章内容进行归纳总结, 以利于学生系统掌握该章的相关知识。

(3) 在每一章后增加了“思考练习题”部分, 这些思考练习题多数都是根据笔者在教学实践中学生反映出来的难点的归纳, 这些题目主要用来进行课堂和课后辅导讨论, 对培养学生提出问题、分析问题、解决问题的能力有很大帮助。

(4) 对各章的内容进行了梳理和删减, 以更好地与相关专业前期课程紧密衔接, 减少与其他课程内容的重复, 同时对原书中出现的错漏进行了修改。

本书的内容较多, 而目前大部分学校都在对专业课程课时进行精简, 普遍反映课时不够用。针对这一问题, 本书尽可能将每一章的内容都能够相对独立, 有利于授课单位根据专业特点进行适当筛选。建议根据课时安排, 将第一章功能高分子材料总论与后面十章中的若干章节进行任意组合, 适应专业要求。

功能高分子材料科学是一个新兴科学, 学科之间的交叉性大、知识结构的变动快, 加上本人学识有限, 本书难免存在不足之处, 恳请各位专家和同行给予批评指正。

赵文元

中国海洋大学

2007 年 10 月

目 录

第一章 功能高分子材料总论	1
第一节 功能高分子材料概述	1
一、功能高分子材料的研究内容	1
二、功能高分子材料的发展历程	2
三、功能高分子材料的分类方法	3
第二节 功能高分子材料的结构与性能的关系	3
一、功能高分子材料的结构层次	4
二、功能高分子材料构效关系分析	5
三、高分子材料与功能相关的其他性质	9
第三节 功能高分子材料的制备策略	11
一、功能型小分子材料的高分子化策略	11
二、普通高分子材料的功能化策略	14
三、功能高分子材料的其他制备策略	19
第四节 功能高分子材料的研究内容与研究方法	20
一、制备方法研究	20
二、功能高分子材料的结构与组成研究方法	22
三、功能高分子材料的构效关系研究方法	23
四、功能高分子材料的应用研究	24
本章小结	25
思考练习题	25
参考文献	26
第二章 反应型高分子材料	27
第一节 反应型高分子材料概述	27
一、反应型高分子材料的结构特点与分类	27
二、反应型高分子材料的应用特点	28
三、发展高分子化学试剂和高分子催化剂的目的和意义	28
第二节 高分子化学反应试剂	30
一、高分子化学反应试剂概述	30
二、高分子氧化还原试剂	30
三、高分子卤代试剂	35
四、高分子酰基化试剂	37
第三节 在 高分子载体上的固相合成	39
一、固相合成法概述	39
二、多肽的固相合成	41
三、寡核苷酸的固相合成	43
四、固相合成法在不对称合成中的应用	46
五、固相合成法在其他特殊有机合成中的应用	47
第四节 高分子催化剂	48
一、高分子酸碱催化剂	49
二、高分子金属络合物催化剂	50
三、高分子相转移催化剂	51
四、其他种类的高分子催化剂	52
第五节 酶的固化及其生物化学传感器	53
一、固化酶的制备方法	54
二、固化酶的特点和应用	56
本章小结	58
思考练习题	58
参考文献	59
第三章 导电高分子材料	60
第一节 导电高分子材料概述	60
一、导电的基本概念	60
二、聚合物的导电类型	61
第二节 复合导电高分子材料	63
一、复合导电高分子材料的结构与导电机理	63
二、复合型导电高分子材料的制备方法	68
三、复合导电高分子材料的性质与应用	69
四、复合导电高分子材料的其他性质与应用	73
第三节 电子导电型聚合物	74
一、导电机理与结构特征	74
二、电子导电聚合物的性质	77
三、电子导电聚合物的制备方法	80

四、电子导电聚合物的性质与应用	85	四、离子导电聚合物的制备	95
第四节 离子导电型高分子材料	90	五、离子导电聚合物的应用	97
一、离子导电的特点与离子导电材料	90	第四节 氧化还原型导电聚合物简介	98
二、固态离子导电机理	91	本章小结	99
三、离子导电聚合物的结构特征和性质与 离子导电能力之间的关系	94	思考练习题	100
		参考文献	101
第四章 电活性高分子材料	103		
第一节 电活性高分子材料概述	103	五、高分子电致发光材料的应用	136
一、电活性高分子材料的定义和分类	103	第四节 高分子电致变色材料	138
二、电活性高分子材料的属性和特点	103	一、电致变色材料的种类与变色机理	139
第二节 高分子驻极体材料	104	二、电致变色器件的结构	142
一、高分子驻极体的物理属性	105	三、高分子电致变色器件的成型工艺	142
二、高分子驻极体的结构特征与压电、热 电作用机理	106	四、电致变色高分子材料的应用	143
三、高分子驻极体的形成方法	108	第五节 聚合物修饰电极	144
四、常见高分子驻极体材料	112	一、聚合物修饰电极概述	144
五、高分子驻极体的应用	118	二、修饰电极的电化学研究方法和基本 原理	145
第三节 高分子电致发光材料	120	三、聚合物修饰电极的制备方法	147
一、电致发光材料概述	120	四、聚合物修饰电极的结构、性质及 应用	150
二、高分子电致发光器件结构和发光 机理	122	本章小结	157
三、高分子电致发光材料的种类	127	思考练习题	158
四、高分子电致发光器件的制作方法	134	参考文献	158
第五章 高分子液晶材料	161		
第一节 高分子液晶概述	161	四、热台偏光显微镜法	182
一、高分子液晶的分类与命名	162	五、热分析法	183
二、高分子液晶材料的分子结构与 性质	165	六、双折射测定法	183
第二节 高分子液晶的性能分析与合成 方法	167	第四节 高分子液晶的其他性质与应用	183
一、溶致侧链液晶	167	一、作为高性能工程材料的应用	184
二、溶致主链液晶	168	二、在图形显示方面的应用	184
三、热致侧链液晶	171	三、在温度和化学敏感器件制作方面的 应用	185
四、热致主链液晶	175	四、高分子液晶作为信息储存介质	185
第三节 高分子液晶的研究与表征技术	179	五、高分子液晶作为色谱分离材料	186
一、X射线衍射分析法	179	六、高分子液晶的其他应用领域	187
二、核磁共振光谱法	180	本章小结	187
三、介电弛豫谱法	182	思考练习题	188
		参考文献	188
第六章 高分子功能膜材料	190		
第一节 高分子功能膜材料概述	190	四、高分子分离膜制备材料	196
一、高分子功能膜的分类	191	第二节 高分子分离膜的制备方法	196
二、膜分离过程与机制	193	一、聚合物溶液的制备	196
三、高分子功能膜的结构与性质关系	194	二、密度膜的制备	204

三、相转变多孔分离膜制备过程	205	二、电场力驱动膜分离过程	217
四、液体膜的制备工艺	209	三、压力驱动膜分离过程	221
五、其他分离膜制备工艺	210	本章小结	225
第三节 高分子分离膜的分离机理与 应用	212	思考练习题	226
一、浓度梯度驱动膜分离过程	213	参考文献	227
第七章 光敏高分子材料	228		
第一节 光敏高分子材料概述	228	五、光致变色高分子中的光力学现象	250
一、高分子光物理和光化学基本原理	228	第六节 光导电高分子材料	250
二、高分子光化学反应类型	231	一、光导电机理与结构的关系	251
三、光敏高分子材料的分类	232	二、光导高分子材料的结构类型	252
第二节 光敏涂料和光敏胶	233	三、光导聚合物的应用	253
一、光敏涂料的结构类型	234	第七节 高分子非线性光学材料	257
二、光敏涂料的组成与性能关系	235	一、非线性光学性质及相关的理论 概念	257
三、光敏涂料的固化反应及影响因素	236	二、高分子非线性光学材料的结构与 制备	259
四、光敏胶	237	第八节 高分子荧光材料	262
第三节 光致抗蚀剂	238	一、荧光高分子材料概述	262
一、负性光致抗蚀剂	239	二、荧光高分子材料的结构和应用	263
二、正性光致抗蚀剂	239	第九节 与光能转换有关的高分子材料	266
第四节 高分子光稳定剂	241	一、功能高分子材料在太阳能水分解 反应中的应用	267
一、光降解与光氧化过程	241	二、利用在光照射下分子发生互变异构 过程储存太阳能	268
二、光稳定剂的作用机制	243	三、功能高分子材料在有机太阳能电池 制备方面的应用	270
三、高分子光稳定剂的种类与应用	243	本章小结	272
第五节 光致变色高分子材料	247	思考练习题	273
一、含硫卡巴腓配合物的光致变色聚 合物	247	参考文献	274
二、含偶氮苯的光致变色聚合物	248		
三、含螺苯并吡喃结构的光致变色高 分子	249		
四、氧化还原型光致变色聚合物	249		
第八章 吸附性高分子材料	275		
第一节 吸附性高分子材料概述	275	一、氧为配位原子的螯合树脂	286
一、吸附性高分子材料的定义和分类	275	二、氮为配位原子的螯合树脂	289
二、吸附性高分子材料的结构及制备 方法	276	三、硫为配位原子的螯合树脂	292
三、聚合物化学结构与吸附性能之间的 关系	278	四、其他原子为配位原子的螯合树脂	293
四、影响吸附树脂性能的外部因素	279	第四节 离子型高分子吸附材料	293
第二节 非离子型吸附树脂	280	一、离子型吸附树脂的结构和特点	293
一、聚苯乙烯-二乙烯苯交联吸附树脂	281	二、阳离子型吸附树脂	295
二、聚甲基丙烯酸甲酯-双甲基丙烯酸 乙二酯交联吸附树脂	285	三、阴离子型吸附树脂	297
三、其他类型的高分子吸附树脂	285	第五节 高吸水性高分子材料	300
第三节 高分子螯合树脂	285	一、高吸水性树脂概述	300
		二、高吸水性树脂的制备方法	302
		三、高吸水树脂的应用	305
		第六节 天然有机吸附剂简介	306

一、纤维素类吸附剂	306	本章小结	307
二、甲壳质类吸附剂	306	思考练习题	308
三、淀粉型吸附剂	307	参考文献	309
四、琼脂糖和葡聚糖型吸附剂	307		
第九章 医用高分子材料	311		
第一节 医用高分子概述	311	材料	331
一、医用高分子的分类和定义	312	一、采用功能高分子材料的人造脏器	332
二、医用高分子材料的特殊要求	313	二、采用功能高分子材料的人造组织	333
第二节 生物惰性高分子材料	314	三、与生物组织工程相关的功能高分子材料	335
一、材料的生物相容性和界面性质	315	第五节 药用高分子材料	338
二、生物惰性高分子材料的种类和结构	317	一、高分子药物	338
三、生物惰性高分子材料的应用	320	二、高分子缓释制剂	342
第三节 生物降解性高分子材料	321	三、高分子导向制剂	344
一、高分子材料的生物降解机理	321	本章小结	347
二、人工合成可生物降解高分子材料	323	思考练习题	349
三、天然可生物降解高分子材料	327	参考文献	349
第四节 用于人造器官的功能高分子材料			
第十章 高分子纳米复合材料	350		
第一节 高分子纳米复合材料概述	350	三、聚合物-聚合物纳米复合结构	367
一、纳米材料与纳米技术	350	第四节 高分子纳米复合材料的分析与表征方法	368
二、纳米效应	351	第五节 高分子纳米复合材料的应用	370
三、纳米材料的制备方法	352	一、高分子纳米复合材料的力学性能及应用	370
四、纳米结构材料	354	二、高分子纳米复合材料的光学性质与应用	371
五、纳米复合材料	355	三、高分子纳米复合材料的催化活性及其应用	373
六、高分子纳米复合材料	356	四、高分子纳米复合材料的电、磁学性质以及在高密度记录方面的应用	374
第二节 高分子纳米复合材料的制备技术	357	五、高分子纳米材料的生物活性及其应用	375
一、溶胶-凝胶复合法 (sol-gel)	357	本章小结	376
二、插层复合法	359	思考练习题	376
三、共混复合法	362	参考文献	377
四、其他复合方法	364		
第三节 高分子纳米复合材料的结构与性能	365		
一、无机纳米颗粒分散在高分子基体材料中	366		
二、高分子嵌入无机基体中	367		
第十一章 其他功能高分子材料	378		
第一节 高分子表面活性剂	378	第二节 农用功能高分子材料	384
一、高分子表面活性剂的结构特征和作用机制	378	一、农用功能高分子研发的目的和意义	384
二、合成高分子表面活性剂	379	二、高分子除草剂	385
三、天然高分子表面活性剂	383	三、高分子除螺剂	387

四、高分子化肥	388	二、高分子阻燃剂的分类和合成方法	396
五、高分子农用转光膜	388	三、高分子阻燃剂的应用	397
第三节 高分子防污涂料	389	第六节 高分子染料	397
第四节 高分子食品添加剂	390	一、高分子染料的制备方法	397
一、高分子食品色素	391	二、高分子染料的特点	398
二、高分子食品抗氧化剂	392	三、高分子染料的应用	398
三、高分子非营养性甜味剂	393	本章小结	398
第五节 高分子阻燃剂	394	思考练习题	399
一、高分子阻燃剂的结构与阻燃机理	395	参考文献	400

第一章 功能高分子材料总论

功能高分子材料科学是研究功能高分子材料规律的科学，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、医学甚至生物学密切联系的一门学科。发展历史短，涵盖学科多是其主要特征，因此目前给人的感觉是资料零散，规律性不强。但是任何一门科学总有其自身的发展规律，随着功能高分子材料科学研究的深入，有关信息的日趋丰富，为功能高分子材料学科摸清自身发展规律以及完善其理论提供了有利条件。设立本章的主要目的就是对于来自于功能高分子材料科学研究前沿的丰富而散在的大量相关文献资料进行科学归纳、分类、总结，从中找出功能高分子材料学科中的一般发展规律，给出功能高分子材料性能与结构的一般关系，制备功能高分子材料的总体策略和功能高分子材料的研究方法等内容，使读者对功能高分子材料科学有一个概括性的认识，为后面功能高分子材料各章节的学习提供一定的理论基础。

第一节 功能高分子材料概述

一、功能高分子材料的研究内容

首先需要解决的问题是何谓功能高分子材料？根据全国科学技术名词审定委员会给出的定义，功能高分子材料是“具有光、电、磁、生物活性、吸水性等特殊功能的聚合物材料”。其一级学科属于材料科学与技术，二级学科属于高分子材料。很显然，功能高分子材料的研究对象属于高分子材料科学，应该具有高分子材料的基本属性和规律。众所周知，高分子科学，也称聚合物科学，是一门主要以人工合成的高分子材料为研究对象，对其组成、结构、物理和化学性质等进行研究的科学。聚合物是主要的人工合成高分子材料。聚合物的定义是：分子量很大（一般超过20000），而且没有一个特定值，只有一个分子量分布范围，分子内有重复性化学结构（称结构单元）的化合物。根据常规聚合物的性质和用途，可以将其分成以下最常见的五个大类，即合成纤维、合成橡胶、塑料、涂料、高分子黏合剂，合称常规高分子材料。常规高分子材料由于其分子量巨大，分子内缺少活性官能团，因此通常表现为难以形成完整晶体，难溶于常规溶剂，没有明显熔点，不导电，并呈化学惰性等共同特性。高分子材料的这些物理化学性质已经为大多数人所熟悉和认可。然而随着人们在生产和生活方面对具有新型功能的聚合材料的需求，以及科技水平的进步，近年来人们开发出了众多的有着不同于以上特征，带有特殊物理化学性质和功能的高分子材料，其性能和特征都大大超出了常规高分子材料的范畴，即在常规高分子基本特性基础之上，还表现出具有光、电、磁、生物活性、吸水性等特殊功能。与那些常规高分子材料相比，在原有性能的基础上通常还可以具有化学反应活性、光敏性、导电性、催化性、生物相容性、药理性、选择分离性、能量转换性、磁性等功能。性能、结构和应用方面的显著差异，在科学研究中人们要求将其划分为单独科学领域，即将这些具有特殊物理化学性质的高分子及其复合材料称为功能高分子材料并独立形成学科。在教学和科研过程中，人们已经很自然地将这部分研究对象单独对待，作为功能材料中非常重要的一类。以功能高分子材料为研究对象，研究其结构组成、构

效关系、制备方法，以及开发应用的科学称为功能高分子材料科学。

本书主要以上述定义中的特殊功能高分子材料为主要介绍对象，讨论相关的科学理论与实验生产方法。由于功能高分子材料表现出的性质特殊，学科跨度大，应用范围广，在讨论过程中不免要涉及其他学科相关的理论和概念，这些学科包括物理学中的电学、光学、磁学等，化学中的热力学和动力学，生物学中的医学和药学等。在研究其构效关系时还会涉及大量的跨学科的知识 and 理论，因此学科的交叉性是功能高分子材料科学最鲜明的特点。功能高分子材料科学的主要研究目标和内容包括：新的制备方法研究、物理化学性能表征、结构与性能关系研究、应用开发研究等四个主要方面。其中开发新的功能高分子材料，或者提供新的制备技术是制备方法研究的目标；对功能高分子材料的功能、性能测定提供科学方法和设备是物理化学性能表征的研究内容；结构与性能关系研究建立起聚合物结构与功能之间的关系理论，以此理论可指导开发功能更强的，或具有全新功能的高分子材料。目前功能高分子材料仍处在快速发展阶段，其多数功能还有待于认识和开发。应用开发研究的主要目标就是充分利用和开发其特殊功能，在生产和实践中转化成具有实用意义的新型材料和器件，因此，也是功能高分子材料科学的重要研究领域。总之，功能高分子材料是高分子材料科学领域中发展最快、最具理论和应用意义的新领域。功能高分子材料以其独特的电学、光学、磁学以及其他物理化学性质已经引起科学研究和工业生产等领域的广泛注意。

二、功能高分子材料的发展历程

功能高分子材料的发展可以追溯到很久以前，如光敏高分子材料和离子交换树脂都有很长的研究和发展历史。但是作为一门独立学科，功能高分子材料则是一门全新的科学。功能高分子材料科学作为一个完整学科是从 20 世纪 80 年代中后期开始的。其中从 19 世纪末发展而来的光敏高分子科学，在光聚合、光交联、光降解、荧光以及光导机理的研究方面都取得了重大突破，并在工业上得到广泛应用。比如光敏涂料、光致抗蚀剂、光稳定剂、光可降解材料、光刻胶、感光性树脂以及光致发光和光致变色高分子材料都已经工业化。近年来高分子非线性光学材料也取得了突破性进展^[1]。

反应型高分子材料是在有机合成和生物化学领域的重要成果，已经开发出众多新型高分子试剂和高分子催化剂，并广泛应用到科研和生产过程中，在提高合成反应的选择性、简化合成工艺过程以及化工过程的绿色化方面做出了贡献。更重要的是由此发展而来的固相合成方法和固化酶技术开创了有机合成机械化、自动化、有机反应定向化的新时代，在分子生物学研究方面起到了关键性作用^[2]。

电活性高分子材料的发展导致了导电聚合物，聚合物电解质，聚合物电极的出现。此外超导、电致发光、电致变色聚合物也是近年来的重要研究成果，其中以电致发光材料制作的彩色显示器已经被日本、韩国等多家公司研制开发成功并应用于手机显示屏等多种应用电子装置上。此外众多化学传感器和分子电子器件的发明也得益于电活性聚合物和修饰电极技术的发展^[3]。

高分子分离膜材料与分离技术的发展在复杂体系的分离技术发展方面独辟蹊径，开辟了气体分离、苦咸水脱盐和海水淡化、液体去杂消毒等快速、简便、低耗的新型分离替代技术，也为电化学工业和医药工业提供了新型选择性透过和缓释材料。高分子化的 LB 膜和 SA 膜在新型光电子器件研究方面也显示出巨大的应用前景。目前高分子分离膜在海水淡化方面已经成为主角，已经拥有制备 18 万吨/日淡水设备的能力^[4]。

医药用功能高分子是目前发展非常迅速的一个领域，高分子药物、高分子人工组织器官、高分子医用材料在定向给药、器官替代、整形外科和拓展治疗范围方面做出了相

当大的贡献。同时功能高分子化学还是一门涉及范围广泛,与众多学科相关的新兴边缘学科,涉及内容包括有机化学、无机化学、光学、电学、结构化学、生物化学、电子学、甚至医学等众多学科,是目前国内外异常活跃的一个研究领域。每年都有大量的有关文献报道涌现。

三、功能高分子材料的分类方法

功能高分子材料这门学科始终将聚合材料的特殊物理化学功能作为研究的中心任务,开发具有特殊功能的新型高分子功能材料也就成了研究的主要着眼点。很自然,人们对功能高分子材料的次级划分普遍采用了按其性质、功能或实际用途划分的方法。按照性质和功能划分,可以将其大致划分为以下8种类型。

① 化学活性高分子材料,包括高分子试剂和高分子催化剂,特别是高分子固相合成试剂和固化酶试剂等。其应用范围还包括化学敏感器和自动合成仪等。

② 光活性高分子材料,包括各种光稳定剂、光敏涂料、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 电活性高分子材料,包括导电聚合物、高分子电解质、高分子驻极体、高分子介电材料、能量转换用聚合物、电致发光和电致变色材料等。

④ 膜型高分子材料,从结构上分包括各种孔径的多孔分离膜、密度膜、LB和SA膜,这些膜广泛作为气体分离膜、液体分离膜、水净化膜和缓释膜等。

⑤ 吸附型高分子材料,指对某些种类物质具有选择性相互作用的高分子材料,包括高分子吸附性树脂、离子交换树脂、高分子螯合剂、高分子絮凝剂和吸水性高分子吸附剂等。

⑥ 高分子液晶材料,主要指这些材料在发生液固和固液转换时能够形成即保留固体有序性,又展现液体流动性的亚稳态,这些高分子材料广泛应用于高性能塑料、纤维、薄膜和机械部件的制备,在电子和高技术领域发挥着重要作用。

⑦ 生物活性高分子材料,这些材料由于其特殊分子结构,多能表现出某些生物相容性、生物降解性、药物活性等,广泛应用在医学、药学和生物学等领域。

⑧ 高分子智能材料,这些材料能够对周围环境和自身变化作出特定反应并以某种显性方式给出,包括高分子形状记忆材料、信息存储材料和光、电、磁、pH、压力感应材料等。

如果按照实际用途划分,可划分的类别将更多,比如医药用高分子材料、分离用高分子材料、高分子化学反应试剂、高分子染料、农用高分子材料、高分子阻燃材料等。这两种划分方法都获得了普遍采用,一般来说按照前面的形式编排有利于对材料组成和机理分析,而按照后者分类则符合人们已经形成的习惯,并能与实际应用相联系。在本书中将最近发展非常快速的高分子纳米复合材料自成一章,经过各种复合工艺构成的高分子纳米材料经常会表现出特殊的应用性能,如优异的力学性能、杀菌性能、催化性能、光电性能等,因此从严格意义上来讲也属于功能高分子材料。

第二节 功能高分子材料的结构与性能的关系

功能高分子材料研究的主要研究目的之一是为现有材料的利用和新型功能材料的开发提供理论依据。众所周知,功能材料之所以具有特殊的性能与功能,本质是这些材料具有特殊的结构,其结构与功能之间的相互关系是功能高分子材料研究的核心内容。那么研究材料的性能与其结构的关系,即材料的构效关系就显得格外重要。与其他材料一样,一般来说功能高分子材料的性能与其化学组成、分子结构和宏观形态存在密切关系,

这些相互关系称为构效关系。比如，电子导电型聚合物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和选择性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；光敏高分子材料的光吸收和能量转移性质也都与其内部官能团的结构和聚合物骨架存在对应关系；而高分子功能膜材料的性能不仅与材料微观组成和结构相关，而且与其超分子结构和宏观结构相关。功能高分子的构效关系研究的基本目的之一就是研究高分子骨架、功能化基团、分子组成和材料宏观结构形态与材料功能之间的关系问题。只有了解了构效关系，才有可能为已有功能材料的改进和新型功能材料的研制提供设计方法。

一、功能高分子材料的结构层次

作为构效关系研究的基础，功能高分子材料的结构可以分成以下几个层次。

1. 构成材料分子的元素组成

元素是构成任何物质的基础，不同元素间电子结构和核结构的不同造成其性质的不同，如金属性、氧化还原性等，也是形成不同化学键的主要因素。因此，元素组成是影响材料性能最基本的因素之一。比如，高分子材料的阻燃性能与材料分子中是否含有磷、硫和溴等阻燃元素以及它们的相对含量有关；高分子螯合剂的性能则直接与其分子结构中所含有的配位元素的种类和状态有关。因此，调整材料的元素组成是改变材料性能最基本，也是最有效的研究方法之一。

2. 材料分子中的官能团结构

在有机材料中其组成元素的种类有限，变化不多。然而，数量巨大的有机化合物以及其千变万化的复杂性质，更多地取决于材料分子中的官能团结构。在有机化学中官能团是指那些主要确定分子物理和化学性质的特殊结构片段，如羟基、羰基、羧基、氨基等。官能团是由分子中有限的元素种类，通过共价键组合成的特殊结构。多数情况下官能团结构决定了分子大部分化学性质，如氧化还原性质、酸碱性质、亲电与亲核性质和配位性质等，因此材料的许多物理化学性质也与官能团密切相关。比如材料的亲油和亲水性、溶解性、磁性和导电性等都在一定程度上与其所具有的官能团的结构有关。

3. 聚合物的链段结构

作为聚合物大分子，分子结构中的一个重要部分是骨架的链段结构，聚合物一般都是由结构相同或相似的结构片段连接而成，这种结构片段称为链段。链段结构包括化学结构、链接方式、几何异构、立体异构、链段支化结构、端基结构和交联结构等，如均聚物中有直链结构、分支结构等，在共聚物中还包括嵌段结构、无规共聚结构等。这些结构主要影响材料的物理化学性质。一般来说无支链结构的结晶性能好，分子间力大，溶解性差；相反，有分支结构的分子间力小，结晶度低，溶解性能好。比如元素和官能团组成相似的淀粉和纤维素，只是由于链段结构中有无分支而形成性能完全不同的物质。有交连的聚合物无法形成分子分散的真溶液，只能被溶剂溶胀而不能被溶解。上述性质直接影响材料的机械性能和热性能。同时，聚合物的链段结构对于反应性高分子的立体选择性也非常重要。

4. 高分子的微观构象结构

高分子材料的构象结构是指具有相同分子结构的高分子，其分子骨架和官能团相互位置和排列指向，如分子在空间上是呈棒状、球状、片状，还是呈螺旋状或无定形状等。高分子的微观构象结构主要取决于材料的分子间力，如范德华力、氢键力和静电力等，也与材料分子的周围环境有关。微观构象结构直接影响材料的渗透性、机械强度、结晶度、溶液黏度等性能。

5. 材料的超分子结构和聚集态

指聚合物分子相互排列堆砌的状态,通常为热力学非平衡态,包括分子的排列方式和晶态结构等。如蛋白质等的空间二次结构、高分子液晶的液晶态结构、纤维的高取向结构等。广义上讲也包括分子的微结构(尺度在几百纳米以内),包括晶胞结构、微孔结构、取向度等。该结构层次直接影响材料的某些物理性质。如吸附性、渗透性、透光性、机械强度等。高分子液晶的性能在相当大程度上取决于分子的超分子结构和聚集态结构。

6. 材料的宏观结构

宏观结构包括材料的立体形状、宏观尺寸、组合形式、复合结构等。如高分子吸附剂的多孔结构、分离膜的膜形结构、管形结构和中空纤维结构,以及层状结构、包覆结构,微胶囊结构等。高分子分离膜的分离属性,许多由功能高分子材料制备的各种光电子器件、功能器件的功能,都与其宏观结构密切相关。

功能高分子材料的构效关系就是由上述结构的变化产生性能变化之间的因果关系。所有人们期待的特殊功能都与其上述结构相关联。因此,分析研究上述功能高分子层次结构是功能高分子材料研究的基础部分。

二、功能高分子材料构效关系分析

功能高分子材料之所以能够在应用中表现出许多独特的性质,主要与其上述结构有关。不同的功能高分子材料,因为所需功能不同,依据的结构层次也有所不同。关于化学结构与其性能的分析在许多有机化学、高分子化学、高分子物理和小分子功能材料书籍中已经有详细的介绍,这里着重讲述功能高分子与功能型小分子、普通聚合物之间相比较,产生的特殊构效关系的一般规律。

1. 官能团的性质与聚合物功能之间的关系

一个化合物表现出来的物理化学性质往往主要取决于分子中的官能团的种类和性质,如乙醇中的羟基($-OH$),羧酸中的羧基($-COOH$),氨基酸中的氨基和羧基等就是决定上述三类化合物基本性质的主要结构因素。在功能高分子材料中官能团一般起以下几种作用。

(1) 功能高分子材料的性质主要取决于所含官能团的种类和性质 制备这类功能高分子材料主要是将功能型小分子通过高分子化方式获得,其性质主要依赖于结构中的官能团的性质。这时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。比如高分子氧化剂的氧化性能产生于其所含的过氧羧基等氧化性官能团;柔性聚合物链上连接刚性侧链,可以形成高分子液晶;含有季氨基和磺酸基的高分子材料具有离子交换功能等就属于这一类型。在这一类功能高分子材料的研究开发中都是围绕着如何发挥官能团的作用而展开的,这一类功能高分子材料一般都是从小分子功能出发,通过聚合、接枝、共混等高分子化过程制备得到。高分子化过程往往使功能小分子的性能得以保留,同时赋予材料更多高分子材料的性能。

(2) 功能高分子材料的性质取决于聚合物骨架与所含官能团的协同作用 这类高分子材料所期望的性质需要分子中所含的官能团与高分子骨架的作用相互结合才能实现。其中固相合成用高分子试剂是比较有代表性的例子。固相合成试剂是带有化学反应活性基团的高分子,固相合成过程即采用在反应体系中不会溶解的固相试剂作为载体,固相试剂与小分子试剂进行单步或多步高分子反应,并与固相试剂之间形成化学键,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固化键的水解从载体上脱下。用于固相合成的高分子载体比较常见的为聚对氯甲基苯乙烯,在合成中甲基氯与小分子试剂(如氨基酸)反应,

生成芳香酯，通过酯键将小分子试剂固化到聚合物载体上成为进一步反应的起点，使以后所有的反应步骤都成为非均相的高分子化学反应。很显然，固相合成的功能是氯甲基官能团与聚合物的结合实现的，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；而没有氯甲基官能团，聚合物中就没有反应活性点，固相反应也无从发生。再比如，人们经常利用电活性高分子材料对电极表面进行修饰制备化学传感器，测定某些活性物质。此时可以利用在聚合物中引入第二种基团来控制传感器的作用，利用氧化还原基团控制修饰层的离子交换能力等都是这种例证的典型代表（见图 1-1）。

图 1-1 中 Y^+ 表示被测定阳离子，R 表示离子交换基团邻位的氧化还原基团，负号表示阴离子型离子交换基团。修饰在电极表面的电活性聚合物在相邻位置同时接有离子交换基团（如磺酸基）和氧化还原基团（如二茂铁）。当二茂铁基团处在还原态时，该基团呈电中性，对相邻的离子交换基团没有影响，被测阳离子 Y^+ 可以通过离子交换过程进入聚合物修饰层与电极反应；而当二茂铁被氧化后带有正电荷，与相邻的离子交换基团作用生成离子对，使其失去离子交换能力，被测阳离子不能进入聚合物修饰层与电极反应，电极被关闭。由此可以看出，电活性聚合物修饰层的控制作用是由离子交换基团和氧化还原基团通过聚合物骨架的固定作用而产生邻位效应实现的，没有聚合物骨架的邻位固定作用，上述控制作用将不能完成。

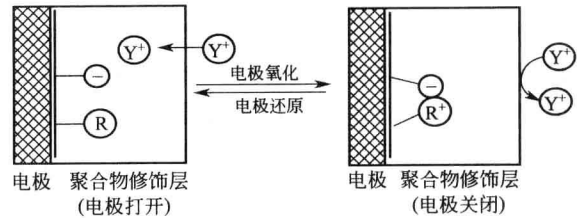


图 1-1 利用氧化还原基团控制修饰电极对被测定离子的测定

而当二茂铁被氧化后带有正电荷，与相邻的离子交换基团作用生成离子对，使其失去离子交换能力，被测阳离子不能进入聚合物修饰层与电极反应，电极被关闭。由此可以看出，电活性聚合物修饰层的控制作用是由离子交换基团和氧化还原基团通过聚合物骨架的固定作用而产生邻位效应实现的，没有聚合物骨架的邻位固定作用，上述控制作用将不能完成。

(3) 官能团与聚合物骨架不能区分 在这种情况下官能团与聚合物骨架在形态上不能区分，也就是说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。这方面的例子包括主链型聚合物液晶和电子导电聚合物。主链型高分子液晶其在形成液晶时起主要作用的刚性结构处在聚合物主链上，如具有极好机械强度的梯形聚内酰胺等；电子导电型聚合物是由具有线型共轭结构的大分子构成，如聚乙炔、聚芳香烃以及芳香杂环聚合物。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。离子导电聚合物是对离子有较强的溶剂化能力，同时黏弹性较好，允许离子在其中做相对扩散运动的聚合物组成，如聚环氧乙烷等；对离子导电起主要作用的醚氧结构构成聚合物的主链。

(4) 官能团在功能高分子材料中仅起辅助作用 除了上面三种情况以外，也有以聚合物骨架为完成功能的主体，而所谓官能团仅仅起辅助效应。如利用引入官能团改善溶解性能，降低玻璃化转变温度，改变润湿性和提高机械强度等作用。如在主链型液晶聚合物的芳香环上引入一定体积的取代基可以降低其玻璃化转变温度，从而降低使用温度。在膜材料中引入极性基团可以改变润湿性。在这种情况下，这类官能团对功能的实现一般贡献较小，是次要结构。

2. 功能高分子材料中聚合物骨架的作用

具有高分子骨架是功能高分子材料区分功能小分子的主要标志。通过比较可以发现带有同样功能基团的高分子化合物的化学和物理性质不同于其小分子类似物。这种由于引入高分子骨架后产生的性能差别被定义为高分子效应。高分子效应在许多方面有所表现，有物理性质方面的，如高分子化之后其挥发性、溶解性和结晶度一般会下降；也有化学性质方面的，如形成的高分子骨架在反应型高分子化学反应中会产生无限稀释作用、高度浓缩作用和模板

作用等。由于相当一部分新型功能高分子材料都是以功能小分子为基本结构，通过高分子化过程开发出来的；因此从聚合物的结构、性能以及理论上分析研究高分子效应，对于深入研究已有功能高分子的构效关系，开发新型功能高分子材料具有重要意义。在功能高分子材料中表现较为突出的有以下几种高分子效应。

(1) 溶解度下降效应 高分子骨架的引入，由于聚合物分子量的增大，分子间力大大增强，最直接的作用是使其溶解性大大下降，特别是引入交联型聚合物，使其在溶剂中只能溶胀，而不能溶解。在反应型功能高分子中，溶解度的降低可以使常见的均相反应转变成多相反应。其优点是反应体系中呈固相的高分子试剂易于与呈液相的其他组分分离，使高分子试剂容易回收再生，并使固相合成成为现实。将某些性能优异的络合剂、萃取剂等通过高分子化过程，可以制成用途广泛的络合树脂和吸附性树脂等重要功能材料，而作为高分子催化剂也可以改变反应工艺，简化工艺过程，提高合成效率。高分子试剂利用其不溶性质在水处理、环境保护、化学分析等方面得到广泛应用，使用范围大大扩展。

(2) 高分子骨架的机械支撑作用 由于大部分功能高分子材料中的功能基团是连接到高分子骨架上的，因此起支撑作用的高分子骨架对功能基团的性质和功能产生许多重要影响。比如，在相对刚性的聚合物骨架上“稀疏”地连接功能基团，制成的高分子试剂具有类似合成反应中的“无限稀释”作用，骨架上各功能基团之间没有相互作用和干扰。在用固相法合成时就需要这种“无限稀释”作用，以获得纯度高的产物。同样在聚合物骨架上相对“密集”地连接功能基团，可以得到由相邻官能团相互作用而产生的所谓“高度浓缩”状态，产生明显邻位效应，即相邻基团参与反应，以促进反应的进行。例如，可烯醇化和不能烯醇化的两种羧酸以酯键的形式连接在同一高分子骨架的相邻位置上，由于邻位效应，很容易发生酯缩合反应，产率要比相应的小分子反应高得多。比如，采用这种高分子酯缩合反应制备的对氯苯基苯乙基酮 ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)，产率可达到 85%，而相同条件下的小分子酯缩合反应产率只有 20% 左右^[5]。

(3) 高分子骨架的模板效应 模板效应是指利用高分子试剂中高分子骨架的空间结构，包括构型和构象结构，在其周围建立起特殊的局部空间环境，在有机合成和其他应用场合提供一个类似于工业上浇铸过程中使用的模板的作用，这种作用与酶催化反应有相近的效应，可以大大提升化学反应的选择性。由于聚合物骨架的空间限制，特别有利于立体选择性合成，甚至光学异构体的合成。最近自主成型大分子研究的进展为开发和利用高分子试剂的模板效应提供了非常有利的条件。

(4) 高分子骨架的稳定作用 由于引入高分子骨架之后分子的熔点和沸点均会大大提高，其挥发性大大减小，扩散速率随之降低，这样可以大大提高某些敏感性小分子试剂的稳定性。如某些易燃易爆的化学试剂，经过高分子化后稳定性得到大大增强，同时也有利于消除某些小分子的不良气味和毒性。相对来说，由于高分子化后分子间力的提高，材料的机械强度也会得到提高，方便使用。

(5) 高分子骨架在功能高分子材料中的其他作用 高分子骨架在功能高分子材料中除了起到以上介绍的那些比较常见的作用之外，由于某些高分子骨架本身结构的特殊性，还可以产生一些比较少见的特殊功能。比如，由于大多数高分子骨架在体内的不可吸收性，可以将有些曾经对人体有害的食品添加剂，如色素、甜味素等高分子化，利用其不被人体吸收的特性消除其有害性。另外，在 高分子液晶中聚合物链直接参与液晶态的形成，对形成的液晶态有稳定和支撑作用。将有机染料高分子化不仅可以利用其固定作用降低其有害性，还能够减少染料的迁移性，提高着色牢度。