

● 化学进展丛书

# 高技术有机高分子材料进展

● 黄维垣 闻建勋 主编

● 化学工业出版社

化学进展丛书

# 高技术有机高分子材料进展

黄维垣 主编  
闻建勋

化学工业出版社

# Advance in Organic and Polymer Materials for High Technology

Edited by

Huang Wei-ynan and Wen Jian-xun

*Shanghai Institute of  
Organic Chemistry  
Academia Sinica*

*Shanghai Institute of  
Organic Chemistry  
Academia Sinica*

Chemical Industry Press, Beijing, China

1994

(京) 新登字039号

## 内 容 简 介

本书系《化学进展丛书》之五。全书由23篇综述性的文章组成, 分别由我国从事有机及高分子材料科学研究的专家撰写, 介绍该领域各个方面的基本概念及近几年来国内外的最新进展。主要内容包括氟碳代血制剂, 有机导体超导体, 导电高分子, 气体分离膜, 有机非线性光学材料, 高分子快离子导体、聚合物的光电性能, 医用高分子, 用于拆分对映体的旋光聚合物, 现代光谱技术在功能高分子研究方面的应用, 铁电液晶, 血液相容性高分子材料, 含氟离子交换膜, 压电高分子, 聚合物LB膜, 塑料光纤, 高分子相转移催化剂, 高分子金属络合物催化剂, 球壳烯类的化学修饰, 智能性药物释放体系, 光致变色聚合物, 闪烁探测技术和功能高分子, 以及有机材料表面修饰。

本书可供从事有机化学、高分子材料科学, 催化, 凝聚态物理, 器件物理及技术, 化学工业, 以及生物技术方面的教学及科研人员参考, 也可以作为高等学校相关专业的研究生及高年级学生的教学参考书。

化学进展丛书

## 高技术有机高分子材料进展

黄维垣 主编  
闻建勋

责任编辑: 吴立新 何曙霓

封面设计: 季玉芳

\*

化学工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

煤炭工业出版社印刷厂印刷

三河前程厂装订

新华书店北京发行所经销

\*

开本850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张 18<sup>3</sup>/<sub>4</sub> 字数 535千字  
1994年6月第1版 1994年6月北京第1次印刷

印数 1—2,700

ISBN 7-5025-1214-4/ TQ·700

定 价 22.00元

## 序 言

材料是人类社会生活的物质基础，它与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱。人类社会一开始就与高分子材料结下不解之缘。人们的衣食住都离不开高分子。远在公元前2700年左右，我国已开始了养蚕的历史，后来形成的丝绸之路为传播东方文明及促进东西方文化交流，在人类的文明史上，有着不可磨灭的贡献。另外，我国东汉时期发明的造纸术对人类文明史的贡献也是值得一提的。尽管高分子材料对人类社会的进步贡献如此之大，但高分子科学的建立却是本世纪20年代以后的事。二次世界大战以后，高分子科学作为带头学科之一，得到迅速发展。在不到60年的时间，它已成为理论体系及实验方法都成熟的学科，1974年诺贝尔化学奖授予美国化学家Flory，就是高分子学科成熟的一种标志。

本世纪70年代到80年代，通用高分子的研究仍然是稳定及迅速地发展着。但是更值得一提的是，有机高分子功能材料异军突起，其进展之速令世人瞩目。这些成就与凝聚态物理、有机合成化学、量子化学、医学、现代光学及微电子技术的成就以及与学科间的相互渗透是分不开的，其特征是用分子设计及材料设计的方法合成并制备所期望性能的材料。有机高分子材料仅仅作为绝缘材料及结构材料使用的时代已一去不复返了。70年代中期以来，先进的工业国家以摆脱石油危机为契机，积极推进从通用产品向有高附加值的特殊产品（Specialty Products）的机制转变。据日本通产省统计，1980年塑料的生产总量中有50%的产值是特殊产品，这就是所谓高技术材料的贡献。每一个时代都有它的新兴技术或尖端技术，高技术与它们虽有一定联系，但也有区别的。高技术一词出现在80年代初。目前虽然尚无统一的定义，但它所导致的知识密集产业及有高附加值的产品，已为人所共识。高技术的高分子材料一般分为两类：高性能材料及高功能材料。本书仅

讨论高性能材料，主要涉及信息技术、分离技术及生物医学技术三个领域。

70年代是有机高分子功能材料大发现的时期，值得一提的有：聚偏氟乙烯压电性的发现及研究（1969—），聚乙炔膜合成方法（1971）及高导电性的发现（1977），聚合物 $(-SN)_x$ 超导性的发现（1975），有机物 $(TMTSF)_2PF_6$ 的超导性（1979），感光材料PVK-TNF在复印技术中的应用，液晶显示的工业化，塑料光纤的应用，铁电液晶的合成（1975），2-甲基-4-硝基苯胺二阶强非线性光学效应发现（1979）等等。70年代末到80年代初，美、日及西欧主要工业国家的政府以立法的形式保证并加速本国高技术产业的发展，我国也在80年代中期制订了相应的跟踪世界高技术研究的计划。进入80年代后，有机高分子功能材料的基础研究，导致应用研究及实用化方面呈现出崭新的局面，例如，导电高分子在加工性能及导电性方面的进步，液晶彩色电视的商品化；压电高分子在传感器研究上的进展；电子分子器件概念的提出；电解隔膜工业化；分离膜技术的进步；人工器官的临床应用；高分子非线性光学材料的研究及波导器件的研制，以及铁电液晶空间光调制器；铁电液晶高分子的合成成功；反铁电液晶的发现等等。近年来一件十分令人激动的事是所谓巴基球（Buckminster fullerene）的发现，它是碳元素的第三种存在形式。最常见的一种是有60个碳原子组成的C-60，从1985年C-60被宣布发现以来，美国科学家对其分子结构、性质及可能的用途进行了广泛的研究，现在发现掺杂碱金属的C-60在超导温度上有很大突破，而且发现巴基球有明显的非线性光学性质，人们预料巴基球在有机化学及材料科学方面的前途不可限量。

材料学科本身是一种交叉学科，固然有基础研究的部分，但是它的目的是追求有效的应用价值。分子设计、合成及材料的制备，其工作量无疑是十分大的，但是要达到有效的应用目的，材料的性能评价及在应用中的不断改进则更加旷日持久，它不仅要遇到传统材料改进而引起的竞争，而且还会遇到更加新的材料出现的挑战，高技术有机高分子材料的研究及产业化充满了竞争和风险。例如，1985年正当人们

为铁电液晶彩色显示的前途充满乐观时，由于向列型液晶STN显示及TFT驱动的液晶显示的出现，以及铁电液晶本身的一些有待克服的缺点，大大推迟了它的商品化进程。在材料的研究中必须对它们的真正的应用价值有清醒的认识之后，再慎重决定人力及财力的投入。70年代聚乙炔的高导电性发现之后，不少国家对此投入大量人力及财力，但是现在认为聚乙炔等导电高聚物可以取代铜线作电线的人恐怕寥寥无几。导电聚合物作为二次电池的应用，只是利用了它的有关特性而已。在材料研究中，要避免仅从某些优良性能出发便作出不切实际的设想。传统的金属材料、无机晶体及陶瓷的发展，一般都在有机功能材料之先，除了象液晶那样少数的例子之外，一般来说用有机功能材料完全代替无机材料是不现实的，它们只能扬长避短与无机材料互相补充。这是许多有机功能材料研究中必须注意的一个问题。在材料的研究中必须考虑的另一个重要因素是加工性能。在这一点上，材料科学家与理论工作者及合成化学家有着非常不同的视角。无论素材某性能如何好，但如果没有良好加工性则无法付诸应用，如果没有为市场可以接受的经济安全的加工方法，则商品化也是难以实现的。有机非线性光学材料就有着比无机晶体大得多的非线性光学效应，但是它们一般难于生长成大晶体，而且不够硬，难于用研磨方法加工。它们一般不耐热及潮湿环境，对于实现商品化这是严重的阻碍。据说目前合成的有机非线性光学材料有一千多种，但至今达到应用水平的一个也没有。今后应该改变那种只求单一性能指标，不考虑综合性能，合成完了就丢下的研究方式，才能使材料科学和工程得到切实的成果。

20世纪进入了最后关键的十年，信息科学技术、生物技术、光电技术以及新材料的研究发展将更加迅速，很可能出现新的重大突破，这将影响并改变科学及社会的面貌，1991年诺贝尔物理奖授予从事液晶及高分子物理研究的法国材料理论科学家德热纳，对有机高分子功能材料的发展无疑是一个好兆头。我国改革开放的国策要求材料科学有更快的发展，以推进经济的迅速发展。但是，我国的国情决定了我们发展的规模、速度和侧重点。我们要积极加强与国外的学术交

流，学习国外的先进科学技术，逐步缩小与国外先进水平的差距，扬长避短，形成局部的优势，使我们的科学能尽快赶上国际先进水平。为此我们请国内一些在不同研究领域有研究经验的专家，结合自身的研究对有机高分子功能材料的一些热点进行评述。介绍一些新概念、新进展，以期达到相互学习及交流的目的。

由于高技术有机高分子材料，涉及较多学科，而且发展十分迅速，限于本书的篇幅及编者的水平，疏漏错误不当之处，敬请各方面的专家及广大读者不吝指正。

黄维垣 闻建勋

1993年6月于上海有机化学研究所



# 目 录

## 序言

1. 氟碳代血制剂·····黄维垣 黄炳南 (1)
2. 有机导体、超导体·····朱道本 李玉良 戈传生 (25)
3. 有机非线性光学材料的现状及展望·····  
·····闻建勋 郑国启 张亚东 (53)
4. 气体分离膜的化学与物理结构对透过性能的影响·····  
·····陈观文 (86)
5. 用于拆分对映体的旋光性聚合物·····丁孟贤 (108)
6. 现代光谱技术在功能高分子结构与性能研究中的应用·····  
·····薛 奇 (125)
7. 铁电液晶与铁电液晶高分子·····闻建勋 陈 齐 (141)
8. 闪烁探测技术和功能高分子·····周宗华 (176)
9. 导电聚合物·····万梅香 (188)
10. 高分子快离子导体·····万国祥 邓正华 (223)
11. 光致色变聚合物·····吴国生 陈尚庸 (250)
12. 聚合物的光电性能·····刘同明 (276)
13. 医用高分子·····李学芬 (297)
14. 血液相容性高分子生物材料·····林思聪 (333)
15. 高分子金属络合物催化剂·····宗惠娟 (362)
16. 高分子相转移催化剂·····徐文英 (387)
17. 聚合的LB膜和聚合物的LB膜·····何平笙 (429)
18. 有机光导纤维·····刘汉明 (452)
19. 有机材料的表面优化·····赵祥臻 (484)
20. 全氟离子交换膜·····马敬骥 章云祥 (500)
21. 铁电压电高分子材料·····闻建勋 王贤珊 (526)
22. 智能高分子材料·····姚康德 (554)
23. 球壳烯类的化学修饰及其材料化·····李福绵 (570)

# CONTENTS

## Foreword

1. Perfluorocarbon-based Blood Substitute  
*Huang, Weiyuan and Huang, Bingnan*  
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
2. Organic Conductor and Superconductor  
*Zhu, Daoben, Ge, Chuansheng and Li, Yulian*  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing
3. Nonlinear Optical Organic Materials  
*Wen, Jianxun, Zheng, Guoqi and Zhang, Yadong*  
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
4. Effect of Chemical and Physical Structure on Permeation in Gas Separation Membranes  
*Chen, Guanwen*  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing
5. Optically Active Polymers for the Resolution of Enantiomers  
*Ding, Mengxian*  
Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences
6. The Application of Modern Spectroscopy in the Study on Structure and Properties of Functional Polymers  
*Xue, Qi*  
Department of Chemistry, Nanjing University
7. Ferroelectric Liquid Crystals and Polymeric Liquid Crystals  
*Wen, Jianxun and Cheng, Qi*  
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of

Sciences

8. Scintillation Detection Technology and Functional Polymers  
*Zhou, Zonghua*  
Sichuan University, Chengdu
9. Conductive Polymers  
*Wan, Meixiang*  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing
10. Polymeric Fast Ionic Conductor  
*Wan, Guoxiang and Deng, Zhenghua*  
Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu
11. Photochromic Polymers  
*Wu, Guosheng and Cheng, Shangyong*  
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
12. Photoelectric Properties of Polymers  
*Liu, Tongming*  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing
13. Medical Polymers  
*Li, Xuefen*  
United Ocean Chemical Industry, Ltd., Shengzhen
14. The Progress of Antithrombogenic Biomaterials  
*Lin, Sicong*  
Department of Chemistry, Nanjing University
15. Polymer-metal Complexes as Catalysts  
*Zong, Huijuan*  
Department of Science and Engineering of Materials, University of Science and Technology of China
16. Phase Transfer Catalysts  
*Xu, Wenyong*  
Department of Science and Engineering of Materials, University of Science and Technology of China
17. Polymeric Langmuir-Blodgett Films

*He, Pingsheng*

Department of Science and Engineering of Materials, University  
of Science and Technology of China

18. Plastic Optical Fiber

*Liu, Hanming*

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of  
Sciences

19. Surface Modification of Organic Materials

*Zhao, Xiangzhen*

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of  
Sciences

20. Perfluorinated Ionomer Membrane

*Ma, Jingji and Zhang, Yuanxiang*

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of  
Sciences

21. Piezoelectricity in Ferroelectric polymer

*Wen, Jianxun, and Wang, Xianshan*

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of  
Sciences

22. Intelligent Drug Delivery System

*Yao, Kangde*

Tianjin University

23. The Chemical Modification of Fullerenes

*Li, Fumian*

Beijing University



# 氟碳代血制剂

黄维垣 黄炳南

(中国科学院上海有机化学研究所)

前言

- 一、血液及其代用情况
  - 二、为什么要研制代血液
  - 三、目前代血液研究的情况
  - 四、氟碳代血液的研究历史及简况
  - 五、氟碳化合物
    1. 原料选择
    2. 物理性质
    3. 化学性质
    4. 制备过程
    5. 纯化
  - 六、乳化剂
  - 七、氟碳代血液——氟碳乳剂
    1. 为什么要制成超细颗粒的乳剂
    2. 怎样制备超细颗粒的乳剂
    3. 健康和安因素
    4. 一些氟碳代血剂的组成
    5. 用途
- 参考文献

## 前 言

氟碳代血制剂又称氟碳代血液，其与目前临床使用的血浆代用品的根本区别在于：它在机体中能起携氧作用，这种能从肺部将氧带到器官及组织，又将器官及组织中的二氧化碳带回肺部排出的功能是血浆代用品所不具备的。它的基本组成有属于的高分子的乳化剂及渗透压调节剂，如F68，羟乙基淀粉等，有属于低分子的氟碳化合物。两者经机械乳化混合，形成乳液，由静脉输入机体。

### 一、血液及其代用情况

血液的组成，作用及代用情况如表1所示：

**表 1 血液的组成，作用及代用情况**

	成 份	作 用	代用物情况
血浆 (55%)	血浆蛋白质	维持循环血量 免疫抗体 凝固因子	代血浆 抗生素 凝固促进剂
	电解质	维持离子平衡	输液
	营养物质	供应营养	输液
血球 (45%)	红血球	供给氧，排出 二氧化碳	携氧体或人 工红血球
	白血球	免疫	抗生素及化学疗 法
	血小板	凝血	凝固促进剂

血液的成分是复杂的，它的作用是多方面的。目前人们还不可能一下子制造出具有血液全部功能的真正的代血液。正在研制之中的代血液，目标仅在于代替红血球的携氧功能，而这种功能在挽救因大出血而垂危的病人是最重要的。严格地说，这种所谓的“代血液”、“人工血”、“人造血”只能叫做“携氧体”或“人工红血球”。

## 二、为什么要研制代血液

- 1) 由于输血需求量不断上升,血源不足已成为一个突出的矛盾;
- 2) 采集、保存人血的费用越来越高,代血液的成本已越来越接近人血;
- 3) 相当一部分人由于宗教信仰等原因,拒绝输入他人的血液;
- 4) 输血是传播爱滋病、血清肝炎等疾病的重要途径之一,对献血者一个个进行有无爱滋病、血清肝炎的检查,是一件相当复杂和烦琐的事;
- 5) 在突发性大面积灾难时,如地震、恶性交通事故与战争等,大量供应新鲜血液是极端困难的;
- 6) 新鲜人血在 4 °C 时保存期为 2 周,配血既费时又易发生错型,即使血型相符,发生输血反应的比例也比较高。

## 三、目前代血液研究的情况

由上述 6 条原因,科学家开始研究代血液,首先是研制“人工红血球”。路线可大略分成两个方向:

- 1) 由人或动物的血红蛋白经改性而来;
- 2) 由化学全合成得到。

早在 1934 年 Amberson<sup>[1]</sup> 就用牛血红蛋白制成的 Locke-Ringer 氏溶液进行动物换血试验,但换血后出现的凝血活性增高,网状内皮系统抑制,肾脏缺血性损害,甚至可导致动物的死亡。

1963 年 Rabiner<sup>[2]</sup> 制成无基质的血红蛋白溶液,这样就基本上去掉了上述换血的副作用。但后来发现这种溶液对末梢组织供氧较难,在血中半衰期仅为 3.5 小时以下,影响了它的实际应用。因此后来又出现数种改性血红蛋白(如图 1 所示)。

第一种为高分子化的血红蛋白,它比无基质血红蛋白,在氧结合力方面有显著提高,存在问题为高分子化这一步不太完全,将高分子化与未高分子化血红蛋白分离操作比较复杂,制剂仅可在 4 °C 时保存 4 周,37 °C 时 24h 即发现与氧的结合力急剧下降<sup>[3]</sup>等缺点。

第二种是在血红蛋白之间形成桥链,使其分子量提高,它在血液

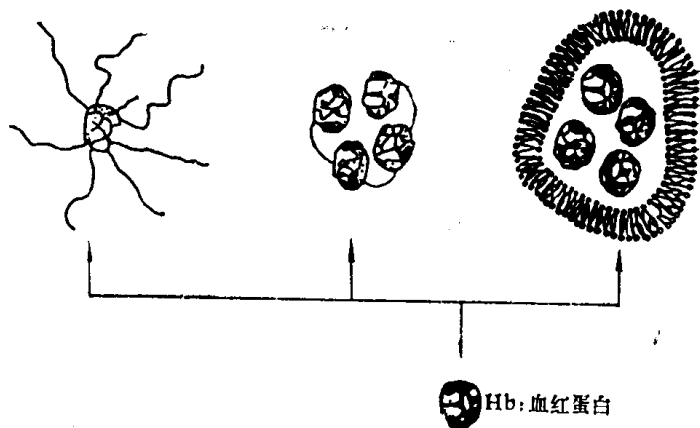


图 1 改性血红蛋白

中的停留时间比无基质血红蛋白有明显提高，半衰期可达5h，对肝、肾功能影响不大，成为代血液的有力的候选者。目前还存在因化学处理使血红蛋白变性等问题〔4, 5〕。

第三种为血红蛋白微囊，系以磷脂类化合物在血红蛋白外面形成包裹。动物试验表明，在全血交换时，血中滞留半衰期延长至6小时〔6, 7〕是一种有前途的血液代用品，目前已进入到动物试验阶段。

血红蛋白溶液用为血液代用品的研究，已有近50年历史，最近10年来有了明显的突破。但由于血红蛋白来源毕竟有限，超纯血红蛋白分离困难，为了防止处理过程中血红蛋白的变性，操作复杂且要求高，大量生产目前还有一定的困难。因此走全合成的路线成为代血液研究的另一重要分支，大有后来者居上的趋势。主要可分两个方向：1) 脂质体类代血液；2) 氟碳乳剂。

一开始，人们合成的是作为人工血红蛋白的组氨酸钴制剂〔8, 9〕，但多次动物试验发现，这种代血液在动物体内的载氧能力只能维持60min左右，因此实用前景不大。

后来，研究成功了包埋有铁-卟啉配合体的脂质体（见图2,图3）。它的粒子直径为40nm (0.04 $\mu$ )，可以顺利通过毛细血管。它与氧结



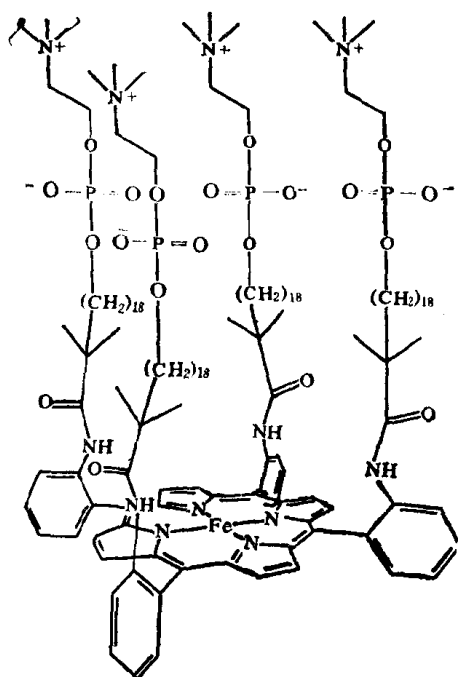
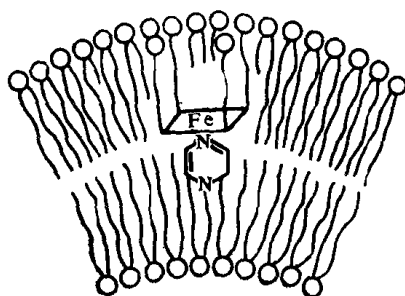


图 2 接有四条磷脂长链的卟啉

合能力强，氧的吸脱时间为0.1s以下，而血液在肺泡滞留时间为0.8s，完全可以满足代血液的要求。最近出现的高分子化的脂质体<sup>[12]</sup>，可以制成高浓度的溶液，携氧能力不逊自然血（表2），动物试验结果也不错<sup>[13]</sup>。

图 3 脂质体包埋后示意图<sup>[10,11]</sup>表 2 氧容量对照(37℃、氧分压 $1.103 \times 10^5 \text{Pa}$ )

	浓度, mmol/L	氧容量, mlO <sub>2</sub> /100ml溶液
高分子化脂质体	10	22
高分子化脂质体	15	32
血液	9.2	23
水	—	2
血浆	—	2

由于氟碳化合物易于大规模合成，相对上述各类血液代用品来说，容易大量生产氟碳乳剂类型的代血液。因此，虽然氟碳乳剂可以用为代血液，在1968年才发现，但它迅速通过毒理试验，动物试验临床前试验，并进入临床试用阶段。其迅速的程度上是上述其它几种代