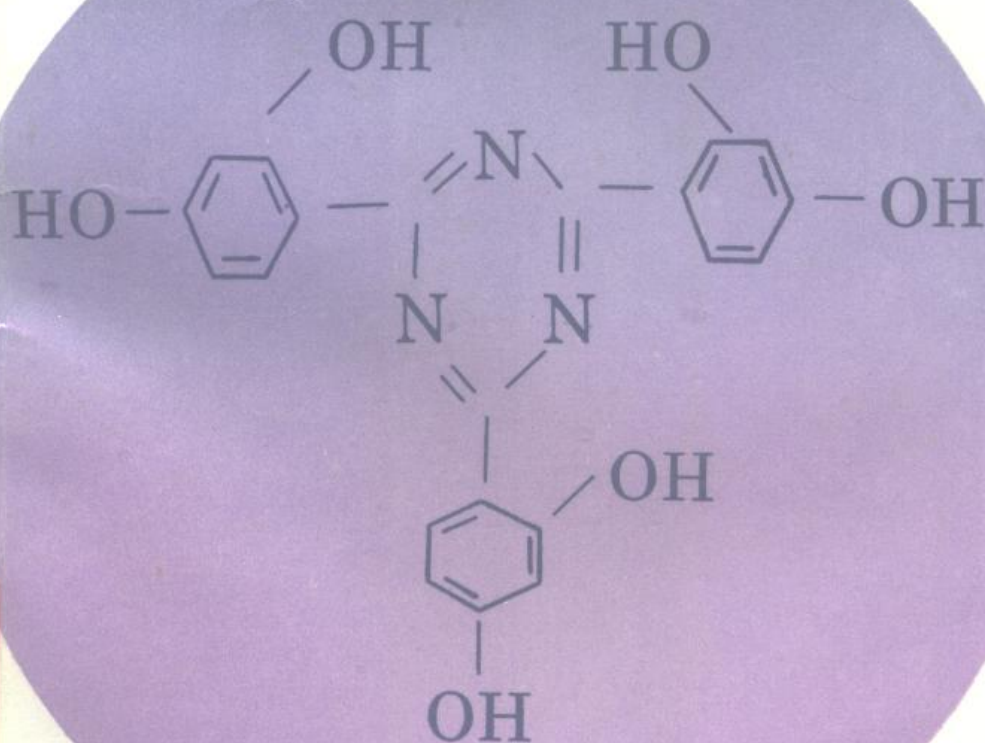


功能高分子

王国建 王公善 编



同济大学出版社

功 能 高 分 子

王国建 王公善 编著

同济大学出版社

内 容 提 要

本书作者根据长期从事教学和科研工作的经验,对研究较为深入、应用面较广的选择分离功能高分子材料、感光性高分子、导电高分子、高吸水性树脂、医用高分子、药用高分子和高分子液晶等七大类功能高分子材料作了较为全面而系统的介绍,反映了这些领域的最新成果。可作为高等院校高分子材料及其相关专业的教材,也可供从事功能高分子材料研究、应用工作的工程技术人员参考。

责任编辑 郁 峰

封面设计 陈益平

功 能 高 分 子

王国建、王公善 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

望亭发电厂印刷厂印刷

1996 年 9 月第 1 版 1996 年 9 月第 1 次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:12.625 字数:360 千字

印数:1—1100 定价:10.20 元

ISBN 7-5608-1470-0/O·139

前 言

功能高分子材料是高分子材料中研究、开发和生产最活跃的领域之一。它所包括的品种繁多,功能各异,应用广泛,在经济建设、科学研究、日常生活等各行各业中正在发挥越来越重要的作用。因此,高等院校高分子材料专业的学生了解和掌握一些功能高分子材料方面的知识是十分必要的。据了解,国内许多院校的高分子材料专业都已开设了功能高分子材料课程。但目前国内外介绍功能高分子材料的专著并不多见,数量众多的文献资料则散见于各种专业杂志和专利中。编者在功能高分子材料课程的教学过程中,深感缺乏一本教材的不便,由此萌发了编著一本《功能高分子材料》教材的念头。

编者根据长期从事教学和科研工作所取得的经验,参阅了大量国内外有关专著和文献资料,编著了本教材。全书对于研究已较为深入且应用面较广的高分子选择分离功能材料、感光性高分子、导电高分子、高吸水性树脂、医用高分子、药用高分子和高分子液晶等七大类功能高分子材料作了较为全面而系统的介绍,力图做到理论与实际结合,尽可能地反映这些领域的最新成果。对其他类型的功能高分子材料,由于教学时数和篇幅所限,只能割爱。

本教材可供高等院校高分子材料及其相关专业教学和参考之用,也可作为从事功能高分子材料研究、应用的工程技术人员的参考书。

本教材的第三,四,五,六,七章由王国建撰写,第一,二,八章由王公善撰写,王国建修改补充。全书由王国建审校定稿。

本教材在编写过程中,得到中国纺织大学章悦庭副研究员、上海交通大学颜德岳教授的热情帮助,在此谨表谢意。

由于编者水平所限,错误之处,敬请各位读者指正。

编 者

1995年4月于同济大学

目 录

第一章 绪论	(1)
一、功能高分子材料的定义	(1)
二、功能高分子材料的内容	(2)
三、功能高分子材料的发展与展望	(7)
第二章 具有选择分离功能的高分子材料	(10)
一、概述	(10)
二、树脂型分离材料	(10)
三、功能膜	(48)
第三章 感光性高分子	(72)
一、概述	(72)
二、光化学反应的基础知识	(73)
三、感光性高分子	(92)
四、感电子束和感 X 射线的高分子	(155)
第四章 导电高分子	(167)
一、概述	(167)
二、结构型导电高分子	(171)
三、复合型导电高分子	(217)
四、光导电性高分子	(235)
五、超导电高分子	(242)

第五章 高吸水性树脂	(249)
一、概述	(249)
二、高吸水性树脂的类型和制备方法	(250)
三、高吸水性树脂的吸水机理	(260)
四、高吸水性树脂的基本特性及影响因素	(266)
五、高吸水性树脂的应用	(273)
第六章 医用高分子	(285)
一、概述	(285)
二、医用高分子的分类	(288)
三、医用高分子的基本特性	(290)
四、高分子材料在医学领域的应用	(302)
五、医用高分子的发展方向	(329)
第七章 药用高分子	(331)
一、概述	(331)
二、药用高分子的类型和基本性能	(332)
三、高分子载体药物	(334)
四、药理活性高分子药物	(353)
五、药物微胶囊	(361)
第八章 高分子液晶	(369)
一、概述	(369)
二、高分子液晶的合成及相行为	(378)
三、高分子液晶的应用及发展前景	(391)

第一章 绪 论

一、功能高分子材料的定义

功能高分子材料,简称功能高分子(Functional Polymers),有人又称它为特种高分子(Speciality Polymers)或精细高分子(Fine Polymers)。但要对它下一个定义,特别是下一个严格的、科学的定义却并不容易。

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 Funktion 其含义则有较严格的区分。一般来说,性能是指材料对外部作用的抵抗特性。例如,对外力的抵抗表现为材料的强度、模量等;对热的抵抗表现为耐热性;对光、电、化学药品的抵抗,则表现为材料的耐光性、绝缘性、防腐蚀性等。功能是指从外部向材料输入信号时,材料内部发生质和量的变化而产生输出的特性。例如,材料在受到外部光的输入时,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,能有选择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、药物缓释放性等,都属于“功能”的范畴。因此,开发具有高性能的高分子材料和开发具有功能性的高分子材料应该是两回事。

有人提出,功能高分子材料涉及的性能不是“昨天”所关心的诸如机械性能、热性能、光性能和电性能等,而是“明天”的性能,即传统的经典高分子材料所未开发的性能。也有人把具有高附加值的高分子材料(High Value Polymers)称为功能高分子材料,或者说着眼于开发高分子的新的重要的应用面。

总之,由于功能高分子材料是一门新的学科,是一门从传统的、经典的高分子材料中孕育出来的学科,目前要对它们下一个严格的定义尚有一定难度。正如在化学变化中总伴随有物理问题在生物变化中也总伴随有化学变化和物理变化、高级运动形式中总伴随低级运动形式一样,可以认为功能高分子具有比传统高分子更高级的运动形式。

二、功能高分子材料的内容

通常,我们可以将功能高分子材料划分为物理功能高分子、化学功能高分子和生物功能高分子。

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

1. 力学功能

(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。

2. 化学功能

(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

(1) 耐热高分子。

(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、导光性高分子等。

(4)能量转换功能材料 如感压性高分子、压电性高分子、热射电性高分子等。

4. 生物化学功能

(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。

下面具体介绍一些已经发展有一定规模的功能高分子材料。

1. 具有选择分离功能的高分子材料

这类功能高分子材料发展最早,也发展最快。离子交换树脂是其中最老的品种,于30年代开始发展。60年代出现了离子交换膜,70年代问世了分离功能膜,80年代又发展了高分子吸附剂和生物分离介质。分离功能高分子材料的出现适应了治理环境和高科技发展的迫切需要。离子交换树脂对废水净化、海水淡化、海水提铀、回收贵金属等均有重要贡献。分离膜可对多组分气体、液体进行有选择的分离,并可进行能量转化。吸附剂可对药物进行提取、分离和脱色,对工业废水进行分离净化。生物分离介质则是生命科学研究中不可缺少的材料,如用于分离干扰素等。

2. 光敏功能高分子

光敏功能高分子又称感光高分子,是指在光照作用下会发生交联、分解或官能团变化等光化学反应、从而引起材料的物理性质和化学性质变化的高分子材料。感光高分子在当前的微电子工业中已成为必不可少的关键材料。在 1mm^2 的硅片上集装上万个元件的集成块,离开了光刻胶是不可想象的,印刷工业中采用感光高分子进行照相排版,改革了千年来的制版工艺。此外,导光性高分子、光致变色高分子等都属于感光高分子的范畴。

3. 导电高分子

高分子材料通常为绝缘体。然而近几十年来,已经发现了不少高分子材料具有半导体性、导电性甚至超导电性。如聚乙炔、聚乙烯基吡唑等。理论上预计,高分子材料可在室温时具有超导电性。如果能合成出这种材料,则对人类的贡献将是不可估量的。此外,对压电性高分子、光电性高分子、热电性高分子等导电高分子材料的研究和应用都已有很大的发展。

4. 高吸水性树脂

高吸水性树脂是于 60 年代末首先由美国农业部开发的功能高分子材料。它们的特点是具有非常高的吸水性和优异的保水性。通常吸水量可达自重的 200~2000 倍,据报道,目前已可达到吸水量达自重 5000 倍的水平,而且在一般受压条件下,所吸的水不会被挤出来。若烘干后,可再吸水,反复使用。高吸水性树脂在民用中用于制作尿布、病人床垫、鞋垫、吸香水的餐巾等;在工业中可用作保湿剂、脱水剂、制作高性能电瓶、膨胀橡胶等;在农业中可用于土壤保水剂、育苗床基材等。

5. 生物医用高分子

生物医用高分子包括医用高分子和药用高分子两大类。第一例医用高分子是用聚甲基丙烯酸甲酯制作头盖骨,以后又用其作为齿科材料,修补破损的牙齿。目前医用高分子已可制作人体的大部分器官,如人工肾、人工心肺、人工乳房等。全世界生产的医用高分子总量已达 800 万吨。药用高分子的开发,使药物具有长效性,可根据需要进行控制性释放。用生物降解性高分子制成的医用手术线可免去拆线的痛苦。药用珠链能有效地治愈骨病,促进骨骼自行生长,给病人带来福音。

6. 高分子液晶

高分子液晶是介于液体和晶体之间的一种中介态,具有独特的性能。由高分子液晶纺成的纤维,具有很高的强度和模量。液晶态的高分子材料用作塑料时具有自增强作用。利用高分子液晶独特的热敏感性、化学试剂敏感性和光敏感性,可用来制作十分灵敏的温度计、痕量元素检测器和光电显示器等。

上述各类功能高分子材料,在本教材中将作详细和深入的介绍。此外,还有许多功能高分子材料正在发展中,在此也作些简单的介绍。

1. 耐热高分子

耐热高分子材料已发展为专门的一大类,通常不列入功能高分子的范围。但它们往往具有很高的附加产值,因此也有人称其为功能高分子。其耐热性一般可达:在 N_2 中,于 $500^\circ C$ 下能持续使用一个月,或在 O_2 中,于 $300^\circ C$ 下能持续使用一个月。这类高分子的典型代表如聚酰亚胺、聚苯并咪唑等,通常具有梯形或半梯形的分子链结构。

2. 具有减阻功能的高分子

具有减阻功能的高分子材料正在系统地发展,零星的产品已经被使用。如水溶性聚环氧乙烷,当加入水中时,可大大降低水的阻力。据报导,在水中加入 25ppm 的聚环氧乙烷,可使水在管道中的阻力下降 75%,出水率增加好几倍,在灭火时使用十分有利。聚丙烯酰胺用作泥浆的减阻剂,可大大提高钻井的效率。浓度为 0.05% 的超高分子量聚丙烯酰胺水溶液,可渗透到含油层的岩隙中,使出油率提高 20%~50%。在原油中加入微量的油溶性聚异丁烯,可使输油阻力大大降低。

3. 能量转换功能高分子

能量转换功能高分子是一类深受重视的功能高分子材料。太阳能将是人类 21 世纪的主要能源之一。能量转换功能高分子可将太阳能转化为化学能,然后再转化为热能。研究发现,高张力化合物可将太阳能以热焓形式储存起来。如降冰片二烯(NBD)可吸收光能发生异构化,形成四环烷(QC)。四环烷在室温下极为稳定,在 140°C 时的半衰期为 14h。但在催化剂作用下,可迅速转变为 NBD,并放出 896J/mol 的热。利用这种性能,可制成太阳能转换器。图 1-1 为太阳能转换器的示意图。其中 1 为太阳能接收器,NBD 吸收光能转化为 QC,然后送至 QC 贮槽备用。3 为输送泵,将 QC 送到装有催化剂的热能转换器 4 中,QC 迅速转换成 NBD,并放出热量。NBD 则可重新送入 1 中循环使用。这样的装置可使太阳能高效地转变成热能。

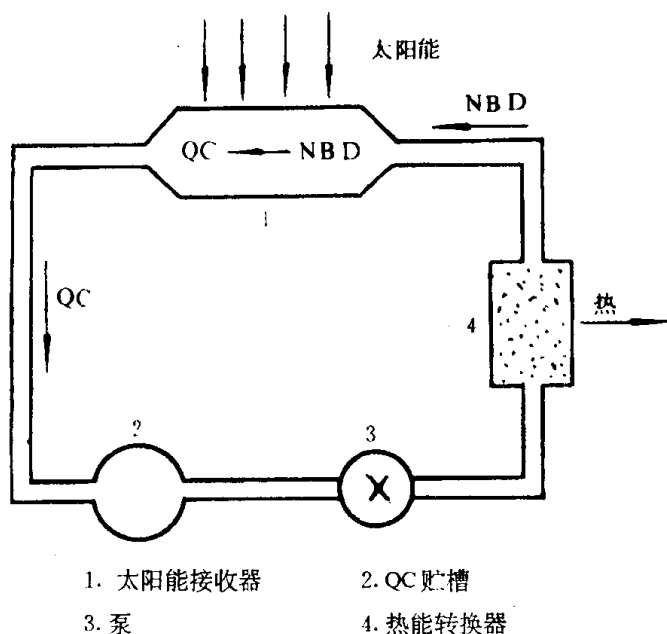


图 1-1 太阳能转换器示意图

三、功能高分子材料的发展与展望

功能高分子材料是一门十分年轻的学科。它的发展主要基于两个重要的背景：经济的需要和科学技术的需要。

1. 经济的需要

自从施道丁格(H. Staudinger)建立大分子概念以来,高分子材料以惊人的速度得到发展。1935年,美国学者卡罗泽斯(W. H. Carothers)发明了尼龙-66,并于1938年实现了生产工业化。1953年,齐格勒(Ziegler)催化剂的问世使高密度聚乙烯在德国Höchst公司首先实现了工业化。1957年,意大利人那塔(Natta)又使聚丙烯成为有用材料,并在意大利的Monfecutin公司实现工业化。60~70年代,高分子材料工业化已基本完善,解决了人们的衣着、日用品和工业材料等需求。从品种来说,发展了通用高分子、工程用高分子和特种高分子三大系列。通用高分子和工程用高分子的世界总产量已超过几千万吨/年,特种高分子则为几十万吨/年。

然而,1973年和1978年两次世界性的石油大危机,使原油价格猛涨。以石油为主要原料的高分子材料成本呈直线上升,商品市场陷入极为困难的处境。在这样的经济背景下,迫使人们试图用同样的原材料,去制备价值更高的产品。功能高分子在这种外部条件促使下迅速地发展了起来。从表1-1的数据可以看出,发展功能高分子材料可以获得较高的经济效益。

表 1-1 各种高分子材料的产量和价格比

品 种	主要产品举例	产量(万吨/年)	价格比
通用高分子材料	LDPE, HDPE, PVC, PP, PS	>1000	<1

续表

品 种	主要产品举例	产量(万吨/年)	价格比
中间高分子材料	ABS, PMMA	100~1000	1~2
工程高分子材料	PA, PC, POM, PBT, PPO	20~80	2~4
特种高分子材料	有机氟材料, 耐热性高分子, 各种功能高分子	1~20	10~100

2. 科学技术的需求

80~90 年代, 科学技术有了迅速发展。能源、信息、电子和生命科学等领域的发展, 对高分子材料提出了新的要求。即要求高分子材料具有迄今还不曾有过的高性能和高功能, 甚至要求既具有高功能亦具有高性能的高分子材料。在这一方面, 可举出许多例子。例如:

新能源的要求 太阳能和氢将成为今后的主要能源。光电转换材料就成为太阳能利用的关键。硅材料已进入了实用阶段。然而, 按现在的能量转换效率, 对单晶硅的需要量实在太太。以日本为例, 若利用太阳能达到当前日本电力的 1%, 就需 100 μ m 的单晶硅至少 2.7 万吨。这相当于日本目前单晶硅总产量的 90 倍。从能耗和经济效益看, 都是不很现实的。为此, 人们把注意力转向能耗低的高分子材料, 转向可高效转换太阳能的功能高分子材料。氢能源的利用, 则使既有极高分离效率又极为经济的高分子分离膜有了长足的发展。

交通和宇航技术的要求 既高速又节约能源是交通运输和宇航事业迫切需要解决的课题。采用功能高分子材料, 在一定程度上解决了这一难题。就目前的成就来看, 波音 757, 767 飞机采用 Kevlar 增强材料(一种由高分子液晶纺丝而成的高强纤维增强的材料), 可省油 50%。汽车工业采用高分子材料而实现轻型化, 从

而达到省油和高速的目的。

微电子技术的要求 高度集成化是微电子工业发展的趋势。存储容量将从目前的 16K 发展到 64K, 甚至达到 256K。此时相应的电路细度仅为 $1.5\mu\text{m}$ 。因此, 高功能的光致抗蚀材料(感光高分子)已成为微电子工业的关键材料之一。

生命科学的要求 人类对生命奥秘的探索, 对建立一个洁净、安全的世界的渴望, 对征服癌症等疾病的努力, 均对高分子材料提出了功能的要求。例如, 生物分离介质的研制成功, 使生命组成的各种组分能得以精细地分级, 对生命科学的贡献将是十分重大的。可降解性高分子材料的问世, 将大大减缓白色公害对人类的危害。

总之, 功能高分子材料在国民经济建设和日常生活中将发挥越来越重要的作用, 其发展前景不可估量。当然, 目前的成就尚处于十分初级的阶段, 有待于进一步研究和探索。

第二章 具有选择分离功能的高分子材料

一、概述

随着科学技术的发展,随着人类对物质利用的广度开拓,物质的分离成为一个重要的课题。分离的类型包括同种物质按不同大小的尺寸分离;异种物质的分离;不同物质状态的分离和综合性分离等。

在化工单元操作中,常见的分离方法有筛分、过滤、蒸馏、蒸发、重结晶、萃取、离心分离等。然而,对于高层次的分离,如分子尺寸的分离、生物体组分的分离等,采用常规的分离方法是难以实现的,或达不到精度,或需要损耗极大的能源而无实用价值。

具有选择分离功能的高分子材料的出现,使上述的分离问题迎刃而解。就目前的成果来看,具有选择分离功能的高分子材料有树脂型、膜型和生物分离介质三种类型。树脂型主要包括离子交换树脂(凝胶型和大孔型)和大孔吸附树脂。膜型则包括各种功能膜。生物分离介质是近年来发展起来的新型分离材料,可用于分离蛋白质、干扰素等生物大分子。

本章将对前两类分离材料作一些入门介绍。

二、树脂型分离材料

1. 离子交换树脂

离子交换树脂是具有功能基团的高分子化合物。它具有一般

聚合物所没有的新功能——离子交换功能,本质上属于反应性聚合物。

离子交换树脂的外形一般为颗粒状,不溶于水和一般的酸、碱,也不溶于普通的有机溶剂,如乙醇、丙酮和烃类溶剂。图2-1是聚苯乙烯型阳离子交换树脂的示意图。从图中可见,每个树脂颗粒是由三部分所组成的:交联的具有三维空间结构的网络骨架;在骨架上连接有许多功能基团;功能基团上吸附着可交换的离子。聚苯乙烯型阳离子交换树脂上的功能基团为 $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$,它可解离出 H^+ ,而 H^+ 可以与周围的外来离子相互交换。功能基团是固定在网络骨架上的,不能自由移动。由它解离出的离子却能自由移动,在不同的外界条件下,能与周围的其他离子相互交换。这种能自由移动的离子称为可交换离子。通过人为地创造适宜条件,如改变浓度差、利用亲合力差别等,使可交换离子与其他同类型离子进行反复的交换,达到浓缩、分离、提纯、净化等目的。

通常,将能解离出阳离子、并能与外来阳离子进行交换的树脂称作阳离子交换树脂;而将能解离出阴离子、并能与外来阴离子进行交换的树脂称作阴离子交换树脂。从无机化学的角度看,可以认为阳离子交换树脂相当于高分子多元酸,阴离子交换树脂相当于高分子多元碱。应当指出,离子交换树脂除了离子交换功能外,还具有吸附等其他功能,这与无机酸碱是截然不同的。

(1) 离子交换树脂的分类和命名

离子交换树脂的分类方法有很多种,最常用和最重要的分类方法有两种:

(a) 按交换基团的性质分类

如前所述,按交换基团性质的不同,可将离子交换树脂分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类。

阳离子交换树脂可进一步分为强酸型、中酸型和弱酸型。如 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 为强酸型, $\text{R}-\text{PO}(\text{OH})_2$ 为中酸型, $\text{R}-\text{COOH}$ 为弱酸型。习惯上,一般将中酸型和弱酸型统称为弱酸型。