

高分子科学前沿与进展 II

国家自然科学基金委员会化学科学部 组编

董建华 主编



科学出版社
www.sciencep.com

高分子科学前沿与进展 II

国家自然科学基金委员会化学科学部 组编

董建华 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是《高分子科学前沿与进展》系列之二。由国家自然科学基金委员会化学科学部组织活跃在高分子科学相关研究领域的几十位学者共同撰写而成。本书对高分子科学近期的前沿方向与进展进行了全方位的介绍,其特点是全面、新颖,反映了高分子科学研究的主流和发展趋势。全书共分七篇,分别讨论高分子合成化学、高分子物理与高分子物理化学、光电功能高分子、生物高分子与医用高分子、超分子组装与超分子聚合物、高分子微/纳米结构以及综合等。

本书适合从事高分子科学相关领域的科研与技术人员阅读,也可作为高分子领域研究生的教学参考书,还可作为化学与材料科学及相关领域的研究与技术开发人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学前沿与进展Ⅱ/国家自然科学基金委员会化学科学部组编,董建华主编. —北京:科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-023197-0

I. 高… II. ①国… ②董… III. 高分子化学 IV. O63-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 160497 号

责任编辑:吴伶俐 周巧龙/责任校对:钟 洋

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达艺术印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 1 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 1 月第一次印刷 印张: 45 1/4

印数: 1—2 000 字数: 887 000

定价: 136.00 元

如有印装质量问题,我社负责调换

前 言

组织科学家探讨与交流学科前沿,是国家自然科学基金管理工作的组成部分;对于科学与技术研究人员来说,参与本身就属于研究工作不可缺少的部分。

近年来,我国高分子科学领域呈现出如下特点:一大批青年学者加入到研究队伍中,开始独立从事学术研究;在整体上基本完成代际交替,基础研究队伍及研究生规模有很大扩充;一批教育部等省部级高分子领域重点实验室完成建设;一批高水平的专著出版;一批中青年学者在国际学术界崭露头角,他们带领的研究小组具有持续创新能力。

当代学科的发展是处于不断更新之中,这种更新包括研究人员和研究领域的转换。国内高分子学科的发展能否跟上国际高分子科学结构的转变将在很大程度上影响国内学科发展,如果国内学者知识结构的更新速度慢于学科发展速度的话,将很难使我国高分子科学快速进步。

以《高分子科学前沿与进展》为书名不定期出版的系列书是国家自然科学基金委员会化学科学部结合学科发展战略研讨会、学科前沿研讨会与国家自然科学基金管理中注意到的高分子研究进展与前沿方向,约请一批活跃在学科前沿的学者撰写的综述,介绍或评述一些重要领域的进展,这样可以及时反映整个学科的发展态势,使读者及时了解学科前沿及其变化与走向,拓展思路、开阔眼界,以便产生更多的交叉与合作研究,从而使我国高分子研究不落后于国际主流与前沿方向,推动我国高分子科学与技术的发展。此系列书的每一卷不可能包括高分子的所有重要领域。其主要特点是比专著面世快、涉及领域新。虽然第一本书是在2006年10月出版,但是鉴于学科发展速度很快,加之许多重要领域并未在第一本书中涉及,因此现在组织活跃在高分子研究领域的几十位学者编写了第二本。

本书是《高分子科学前沿与进展》系列之二。共包括以下七篇:第一篇高分子合成化学;第二篇高分子物理与高分子物理化学;第三篇光电功能高分子;第四篇生物高分子与医用高分子;第五篇超分子组装与超分子聚合物;第六篇高分子微/纳米结构;第七篇综合。共计46篇综述文章。这些综述分为如下几类:第一类介绍国际上刚刚起步、国内尚未开展相关研究的领域,读者可以系统了解到这些领域的最新进展,如聚合反应部分,由于过去可控聚合基本上都是加聚反应,对可控缩聚反应的研究最近才开始有一些重要进展,陈永明撰写了此领域的进展评述;张清教授详细介绍了“点击”化学,让我们看到了最近非常热门的合成方法研究进展;闫寿科撰写的以三维电子显微镜研究高分子三维立体结构重构、章明秋介绍的荧光光谱法用于生物大分子识别和董建华有关高通量筛选技术在高分子合成中的应用

的综述也属于这一类。第二类主要总结作者所在研究组的系统研究进展,同时反映该领域国际动态;第三类结合作者研究小组的部分工作,系统总结评述国际上的研究进展。参加撰写的作者在相关领域都开展了长期研究并且卓有建树。

本书的许多作者是刚回国工作不久的青年学者,他们介绍的多是国内过去开展研究较少而近年刚开始进行研究的领域。

参加编写的各位作者都是在繁忙之中撰写的书稿,在书稿收集整理过程中东华大学肖茹副教授付出了辛劳,在此一并表示衷心感谢!

董建华

2008年8月

目 录

前言

第一篇 高分子合成化学

可控缩合聚合反应的研究进展·····	熊兴泉 陈永明(3)
用石英晶体微天平和椭圆偏振仪研究表面引发聚合反应 ···	何建安 马宏伟(19)
点击化学在分子科学中的应用 ·····	张 清(24)
γ 射线引发活性自由基聚合的研究进展 ·····	白如科 葛学平(40)
有机催化剂法受控合成生物降解聚合物 ·····	李 弘(54)
聚合物表面新型光化学反应及用途 ·····	杨万泰(70)
高通量筛选技术与分子合成化学 ·····	董建华(83)
超临界流体 CO_2 中聚合物的合成与改性研究进展 ·····	刘节华 韩布兴(88)
基于生物分子的化学合成:从纳米结构构筑到有机分子反应 ·····	
·····	洪 敏 朱 进(115)

第二篇 高分子物理与分子物理化学

软凝聚态物质中的形态生成和选择·····	邱 枫(137)
分子溶液喷墨打印中的基本物理问题·····	丁 艳 邢汝博 韩艳春(141)
聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料在剪切作用下的形态发展与结构变化 ·····	
·····	傅 强 王 柯(150)
分子-锂藻土纳米复合水凝胶的研究 ·····	胡小波 熊丽君 童 真(165)
显微学最新进展——三维结构重构技术·····	闫寿科(178)
嵌段聚合物超分子组装动力学过程研究进展 ·····	
·····	刘世勇 诸致远 王 颀 张璟焱(184)
梯度共聚物的相行为·····	张良顺 林嘉平 王立权(199)
嵌段聚合物受限结晶研究进展·····	张凤波 于佩潜 谢续明(207)

第三篇 光电功能高分子

导电高分子及其在几种有机器件中的应用·····	石高全(217)
白光高分子材料与器件研究进展·····	郭 鑫 王利祥(241)
功能化树枝状分子在有机光电显示器件中的应用·····	丁军桥 王利祥(255)
双亲性偶氮聚合物自组装和光响应性研究进展·····	王晓工(269)
聚合物太阳能电池有序体异质结界面·····	王汉夫 韩艳春(280)
有机及高分子磁性材料研究进展·····	孙维林 王金强(291)
近红外光电功能高分子·····	郑 佳 乔文强 关 妍 郑宜君 宛新华(301)
含苯并噻(硒)二唑单元的 π -共轭聚合物光电材料的研究新进展 ·····	····· 许二建 房 强(317)

第四篇 生物高分子与医用高分子

蛋白质作为模板的分子印迹聚合物·····	宓怀凤(333)
响应性聚电解质微胶囊·····	全维鋈 高长有(361)
仿细胞膜结构聚合物的研究进展·····	宫永宽(377)
核酸大分子的单分子行为:力学性质及分子图像 ·····	崔树勋(383)
表面自组装/预吸附法改善材料表面生物相容性的研究进展·····	····· 陈晓农 陶 蕊 杨亚栩(392)
高分子材料表面肝素化的研究进展·····	刘小莉 陈 红(405)
荧光光谱法在生物大分子识别中的应用·····	陈旭东 章明秋(413)
环境响应型聚合物基因治疗载体的研究进展·····	洪春雁 潘才元(442)

第五篇 超分子组装与超分子聚合物

由小分子自组装来构筑超分子聚合物·····	黄飞鹤(459)
不对称粒子的制备·····	陈道勇(474)
氢键调控的大分子自组装·····	马玉国 于 跃(489)
利用化学静电与物理静电构筑组装结构·····	曹廷炳(503)
自组装胶体晶体与微/纳米有序结构的构筑 ·····	孙志强 张俊虎 杨 柏(513)

第六篇 高分子微/纳米结构

功能性聚合物微球的设计合成.....	孙志强 张 恺 杨 柏(539)
聚合物基碳纳米管复合材料.....	刘天西(557)
含 POSS 的聚合物的制备、表征及其结构与性能	郑思珣(568)
嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的调控及其在纳米材料可控合成中的应用...	 郭守武(610)
静电纺丝:推动聚合物纳米材料研究的轮子	侯豪情(624)

第七篇 综 合

高分子材料水分散体系应用于绿色环保灭虫剂的新探索	 孔祥正 顾相伶 朱晓丽 廉 洁 张志国(641)
高分子材料的无卤阻燃化.....	王玉忠 王德义 葛欣国(648)
2006~2007 年我国内地学者高分子科学基础研究进展概述	董建华(671)

第一篇

高分子合成化学

可控缩合聚合反应的研究进展

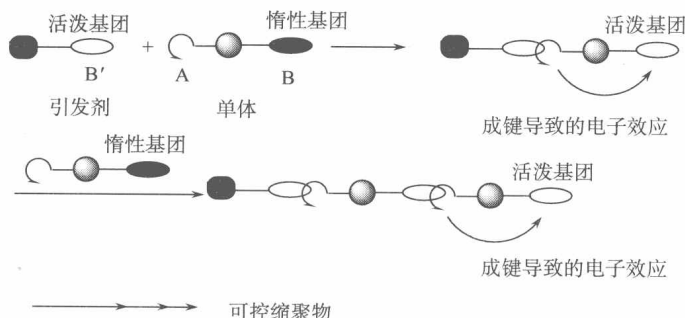
熊兴泉 陈永明

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

聚合反应一般包括缩合聚合、加成聚合和开环聚合等几种反应类型，其中缩合聚合是制备合成材料的重要手段之一。被广泛地应用于工业、农业、国防和日常生活等领域的聚酰胺、聚酯、环氧树脂和酚醛树脂等高分子材料都是通过缩合聚合反应合成出来的。在传统的缩合聚合反应中，单体先形成二聚体、三聚体、四聚体等寡聚物，再生成更高相对分子质量的聚合物。在反应体系内没有特定的反应活性中心，任何两个部分都可以相互反应，所以在反应后期所得到的聚合物相对分子质量及其分布均难以控制。然而，在可控的加成聚合以及开环聚合反应中，单体选择性地只与引发剂和活性链末端基团反应，而不与其他单体反应，在整个聚合过程中不发生链终止和链转移，活性中心浓度保持一定。因此，聚合物的相对分子质量能通过调节单体与引发剂的投料比或单体的转化率来进行控制，获得相对分子质量窄分布的聚合物。

人们可以通过逐步有机合成来制备缩聚寡聚物。尽管也可以得到单分散的产物，但步骤繁琐，不能合成大量的产物，也不能得到高相对分子质量的聚合物。如果缩合聚合反应也能以活性聚合的方式进行，那么人们就能够合成出结构规整、相对分子质量分布窄的缩合聚合物，这对研究聚合物结构和性质的关系，发展新型的高分子材料无疑具有很重要的意义。近年来，以日本的 Yokozawa 为代表的科学家在可控的缩合聚合反应这一领域做了开创性的工作^[1~3]，现综述如下。

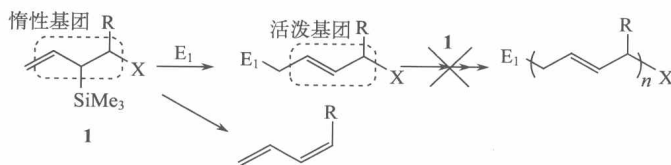
实现可控缩合聚合的原理如下：



单体携带的两个反应性基团 (A 和 B) 彼此并不发生成键反应或者反应活性低, 但 A 基团可以和引发剂的活泼基团 B' 发生反应。由于形成化学键的电子效应使得反应单体的 B 基团变得活泼, 可以和下一个单体反应。如此重复, 聚合链得以增长, 反应只是发生在活性端基。当单体消耗完, 聚合反应结束, 这样聚合度就取决于单体引发剂投料比。电子效应造成 B 基团反应性的差异越大, 即聚合物端基的反应相对活性越高, 越有利于聚合物链的控制增长。

1. 概念的提出、方法的建立以及聚酰胺的可控聚合

在研究含有硅烷基取代单体的缩合聚合反应中, Yokozawa 等^[4,5]发现含有三甲基硅烷基的单体能够有选择性地与聚合物链的末端基团反应。产生这一现象的原因是单体 **1** 与具有亲电性质的引发剂 E_1 反应生成了一种活泼的烯丙基卤代物中间体。然而, 当他们尝试用这类硅烷基取代的单体进行可控缩合聚合反应研究时, 却以得到二烯产物而告终。反应式如下:



但这个研究引出了进行可控缩合聚合反应的思路, 即要实现单体有选择性地与聚合物末端基团反应的一个重要途径就是使聚合物在与单体反应后能提高其反应活性。本着这一原则, Yokozawa 等再次寻找有可能发生可控缩合聚合反应的单体。他们发现, Kricheldorf 等^[6]曾在 1983 年利用单体 **2** 进行聚合时, 取代基效应经历了一个有趣的改变。当酰氯基团对位连有强给电子的三甲基硅氧基时, 酰氯的活性大大降低, 但当发生缩合聚合反应后, 弱吸电子的酯基取代了强给电子的三甲基硅氧基, 使聚合物上酰氯基团的活性高于单体 **2**。也就是说, 如果聚合物末端基团的活性总是高于单体的活性, 就能较好地满足发生链增长可控缩合聚合反应的条件, 有可能利用类似的单体进行可控缩合聚合反应。反应式如图 1 所示。

Yokozawa 等^[7]对这一体系做了系统的研究。首先, 他们做了一个模型实验, 即将带有吸电子基团和给电子基团的苯甲酰氯 **3** 和 **4** 在氟负离子的催化下分别与 4-三甲基硅氧基苯甲酸甲酯 **5** 进行反应, 其反应式如图 2 所示。

从反应式中可以看出, 室温下在氟负离子的催化作用下, 化合物 **5** 选择性地与反应活性更高的酰氯 **3** 反应。从结果可以推测出, 对位含有三甲基硅氧基的化合物 **5** 的类似物很有可能是发生可控缩合聚合反应的理想单体。但在利用与化合

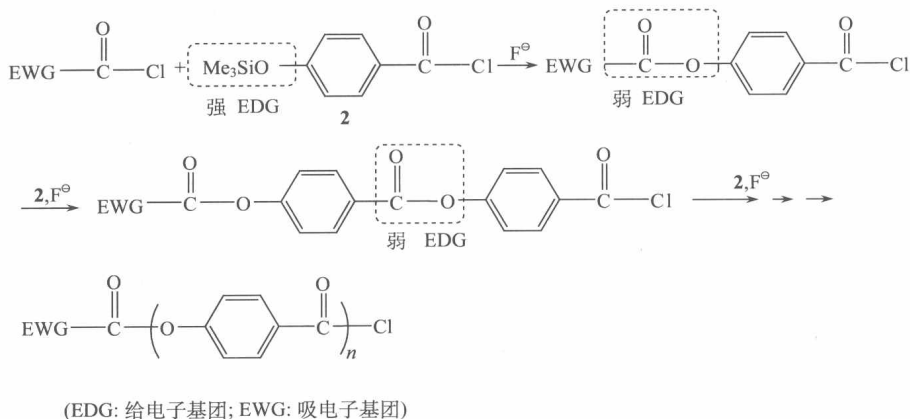


图 1

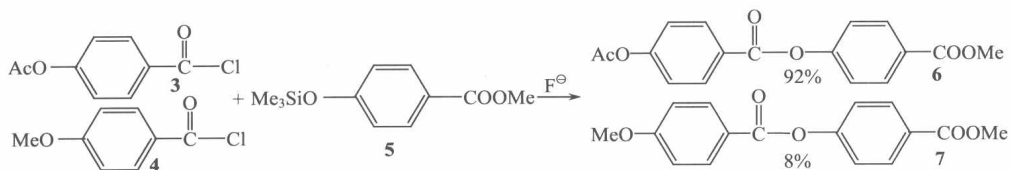
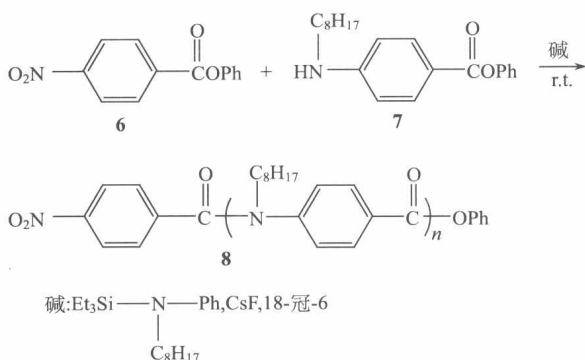


图 2

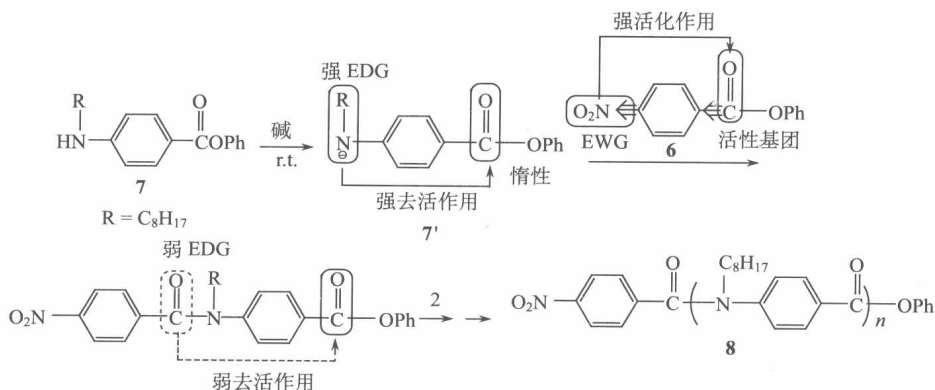
物 **5** 结构类似的单体 **2** 进行缩合聚合时, 会伴随聚合产物的沉淀, 这样不利于聚合物的表征^[7]。

后来, 他们用芳香族酰胺代替芳香酯进行可控缩合聚合反应研究^[8], 反应式如下:



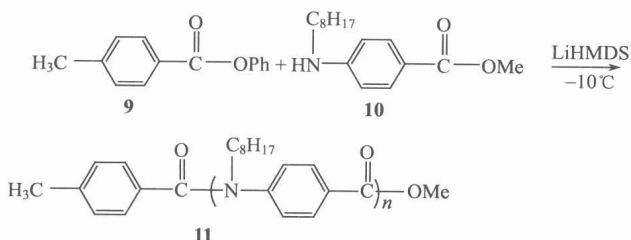
他们发现, 4-(辛烷基氨基)-苯甲酸苯酯单体 **7** 在用 *N*-辛烷基-*N*-三乙基硅基苯胺、CsF 和 18-冠-6 的混合体系作为碱, 用 4-硝基苯甲酸苯酯 **6** 作为引发剂, 在室温下可得到结构规整、相对分子量分布窄的聚酰胺 **8**。研究表明, 在该体系聚合中, 聚合物相对分子量随着单体转化率的增加成线性增长, 并且相

对分子质量也和单体 **7**、引发剂 **6** 的投料比成正比, 聚合物 M_w/M_n 一般小于 1.2。将新的单体再加入到预聚物中时, 聚合物链可以继续增长。这种聚合特征明显不同于传统的缩合聚合, 表现出活性聚合的特点。这一现象可以用芳香族单体和聚合物的不同取代基效应来解释, 如下所示:

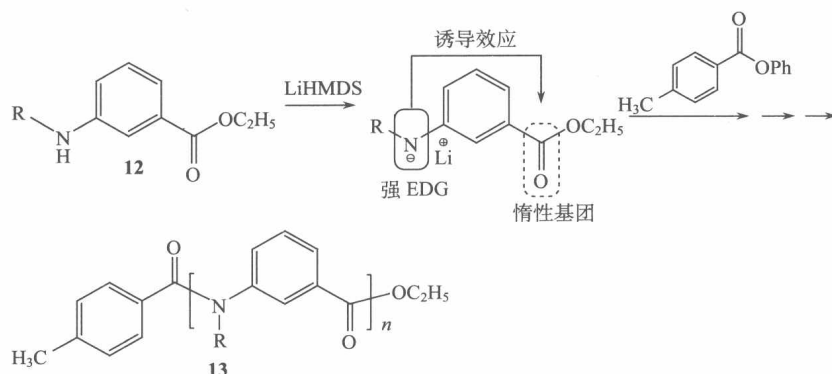


单体 **7** 中 NH — 的活泼氢在碱性条件下离去变成氮负离子 **7'**。由于氮负离子有着强的给电子能力, 通过共振效应, **7'** 上的苯酯部分活性减小, 从而阻止了单体间的反应。带有强吸电子基团的引发剂 **6** 的苯酯部分比 **7'** 上的苯酯部分活性更高, 导致了引发剂 **6** 与 **7'** 的缩合反应。同样, 所得到的产物酰胺由于带有弱给电子官能团导致其苯酯部分比 **7'** 单体的苯酯部分更活泼。因此, 下一个单体仍可有选择性地与所得酰胺的苯酯部分进行反应。通过带有氮负离子的单体选择性地与活性聚合物链末端基团进行反应, 从而使链增长仍可继续进行。以上反应虽可得到结构规整、相对分子质量分布窄的聚酰胺, 但在反应过程中用到了昂贵的碱及比甲酯、乙酯更难合成的苯酯, 并且在反应过程中得到了难以分离的副产物, 如苯酚等, 使该方法的应用受到了很大的限制。

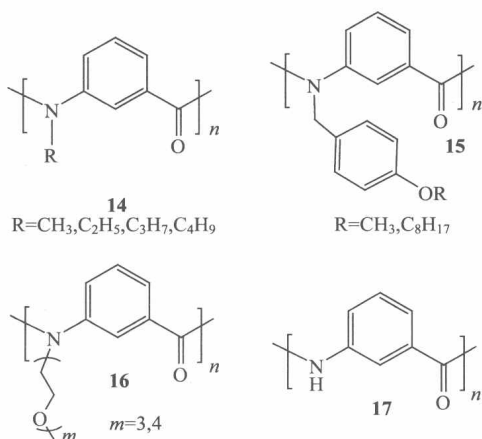
在 2002 年, Shibasaki 等^[9]对上述反应进行了进一步的改进。他们以双三甲基硅基胺基锂 (LiHMDS) 作为碱, 用 4-甲基苯甲酸苯酯 **9** 作为引发剂, 用 4-(辛烷基氨基)-苯甲酸甲酯 **10** 代替其相应的苯酯 **7**, 在 -10°C 条件下聚合, 经 NaOH 溶液中和及简单的处理后, 可得到结构规整、相对分子质量分布窄及高纯度的聚酰胺 **11**, 其反应式如下:



具有诱导效应(+I效应)的间位取代单体,同样也被用在可控缩合聚合反应中,用来合成聚酰胺。用 LiHMDS 作为碱,4-甲基-苯甲酸苯酯作为引发剂,在 0℃ 时 THF 中引发单体 **12** 的聚合,最后得到了结构规整、具有低分散性 ($M_w/M_n \leq 1.1$) 的氮烷基化的聚(*m*-苯甲酰胺) **13**^[10], 其反应式如下:



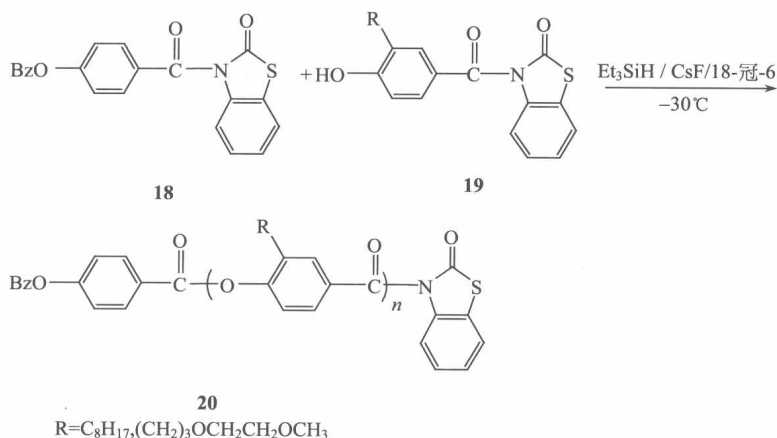
在这种聚合反应中,单体 **12** 由于酯上羰基的诱导效应,在 LiHMDS 的作用下,间位 N 易失去质子变成有强 EDG 作用的氮负离子,从而使间位的酯基失活,这样避免了其自身的缩合聚合反应,而有选择性地与引发剂发生反应。同样,由于活性聚合物链末端的酯基比带有氮负离子单体的酯基要活泼,聚合物的链可以以链增长的方式增长。从相应的单体出发,用这一方法成功地合成出了一系列结构规整、具有低分散性的聚苯甲酰胺 **14**~**17**, 结构式如下:



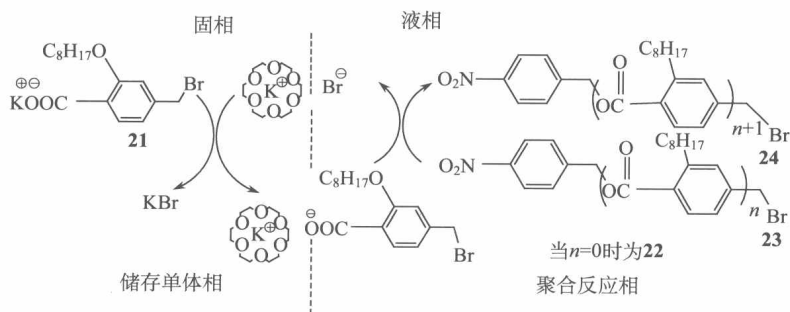
与其对应的对位取代的聚合物相比,间位取代有利于降低聚合物结晶,使聚合物具有更好的溶解性^[11],也有利于改善其加工性能。带有寡聚乙二醇的聚酰胺 **16** 是水溶性的,并且有一个可逆的浊点^[12]。

2. 聚酯的可控聚合

由于酯交换反应的发生,合成结构规整、相对分子质量分布窄的聚芳香酯要比合成聚酰胺的难度大得多^[13]。然而,在 -30°C 用 $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{CsF}/18\text{-冠-6}$ 作为碱性体系对单体**19**进行聚合时,几乎不发生酯交换反应,最后可得到相对分子质量约为7300, $M_w/M_n \leq 1.3$ 的聚芳香酯**20**^[14]。反应式如下:



将固态单体分散于有机溶剂中采用相转移催化法的聚合反应是另一类截然不同的合成聚酯的可控缩合聚合反应。在这类反应中,固态的单体能借助于一定量的相转移催化剂进入有机相与引发剂和链增长过程中的活性聚合物链末端基团反应;同时,由于固态单体之间不能发生反应,因而导致发生可控缩合聚合反应。在1999年,Yokozawa等^[15]在丙酮溶液中用18-冠-6作相转移催化剂,用4-硝基-苄溴**22**作引发剂对固态的4-溴甲基-2-辛烷氧基苯甲酸钾**21**进行聚合反应,如下所示:

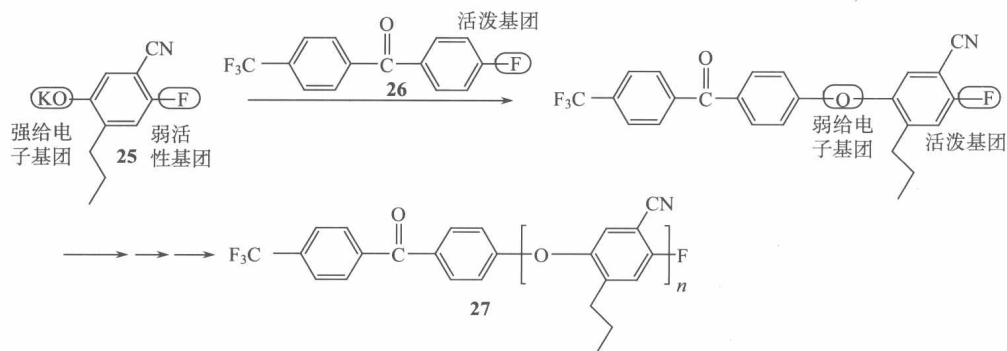


当 $[\text{21}]_0 : [\text{22}]_0 \leq 15$ 时,该聚合反应成功地以可控缩合聚合的方式进行,得到相对分子质量分布小于1.3、结构规整的聚酯。用四丁基碘化铵作相转移催

化剂,也能进行类似的可控缩合聚合反应^[16]。

3. 聚芳醚的可控聚合

聚芳醚因为有着优良的化学稳定性、热稳定性以及良好的机械性能,已经作为一类新型特种工程塑料被广泛地应用着。2003年, Yokozawa 等^[17]发现, 5-氰基-4-氟-2-丙基-苯酚钾单体 **25** 在引发剂 **26** 的引发下, 可得到结构规整、相对分子质量分布窄的聚芳醚 **27**, 具体反应式如下:



一个有趣的现象是, 从可控缩合聚合反应得到的低分散性聚芳醚比从传统的逐步增长缩合聚合反应所得到的宽分布的聚合物更易结晶, 前者的粉末 X 射线衍射信号更强, 而差示扫描量热测试发现从其玻璃态加热, 在 172℃ 有一个放热峰。这说明, 通过控制聚合合成的低分散缩合聚合物的结晶性能更好。

4. 催化剂转移可控缩合聚合合成共轭聚合物

催化剂转移机理是可控缩合聚合的另一类机理。在该类反应中, 催化剂能活化聚合物链上的末端基团, 从而使其与单体反应; 同时, 催化剂又重新转移到新生成的聚合物链的末端而使其活化, 这与生物体内的缩合聚合反应相似。1998年, McCullough^[18]用 Ni 催化单体 **28** 区域选择性地合成了聚噻吩, 但该方法得到的聚合物相对分子质量分布较宽。然而, 在室温下用 0.5 eq^① 的异丙基氯化镁与 1.0 eq 的二溴代单体进行原位聚合时, 聚合物 M_n 随着单体转化率的增大而增大, 同时可以通过控制 Ni 催化剂的用量得到相对分子质量分布窄的聚合物^[19,20]。用 5 mol/L HCl 溶液终止反应时, 可得到相对分子质量分布约为 1.1、结构规整的聚噻吩^[21]。

① eq 现为非法定用法。为了遵从读者的阅读习惯, 本书仍沿用这一表示方法。下同。