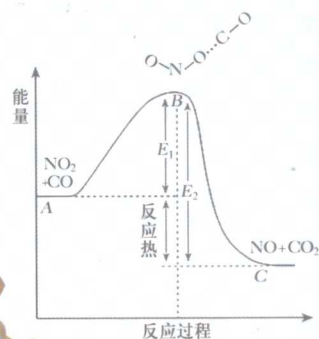
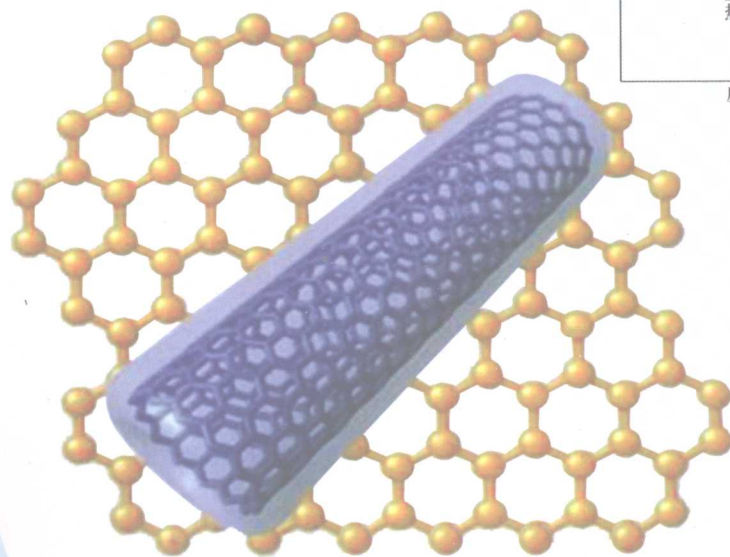




普通高等教育“十一五”国家级规划教材

功能高分子材料学

李青山 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

功能高分子材料学

主编 李青山

编著 李青山 沈新元 王香梅

鄢国平 彭桂荣 张海全

孙俊芬 吴丽娜 卓玉国

主审 邢广忠 王庆瑞



机械工业出版社

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,对功能高分子材料做了全面的介绍。全书共分9章,内容包括:功能高分子材料学创造工程研究、化学功能高分子材料、物理功能高分子材料、物理化学功能高分子材料、超力学功能高分子材料、医用功能高分子材料、智能高分子材料、功能高分子材料应用与开发以及未来功能高分子材料等内容。

本书可作为材料科学与工程专业课程教材,也可作为相关专业的选修课教材,同时还可供从事功能高分子材料研究的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

功能高分子材料学/李青山主编. —北京:机械工业出版社, 2008.12

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-111-24404-2

I. 功… II. 李… III. 功能高聚物: 高分子材料-高等学校-教材

IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 177277 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑:冯春生 版式设计:霍永明 责任校对:申春香

封面设计:张静 责任印制:洪汉军

北京振兴源印务有限公司印刷厂印刷

2009 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

184mm × 260mm · 20.5 印张 · 504 千字

标准书号: ISBN 978-7-111-24404-2

定价: 34.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

销售服务热线电话:(010) 68326294

购书热线电话:(010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话:(010) 88379711

封面无防伪标均为盗版

前言

功能高分子材料学是近代发展较快的交叉学科，也是高分子材料科学与工程发展的热点与前沿。它不仅在轻工、化工、纺织、石油化工、国防科技、医疗保健中应用广泛，而且在生物科学、信息科学、材料科学以及新能源科学等高新技术领域也有广泛的应用前景。

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，全书共分9章，全面介绍了功能高分子材料。第1章首先提出了功能高分子材料学概念、功能高分子分类、功能高分子材料的设计原理与智能高分子设计理论方程。第2章化学功能高分子材料，重点介绍了高分子试剂、催化剂、酶与固定化酶、感光与光化学反应、功能性粘合剂、高分子天然矿物纳米复合材料催化剂及载体。第3章物理功能高分子材料，包括光学功能、电学功能、磁学功能、热学功能、声学功能、力化学功能与能量转换功能高分子。第4章物理化学功能高分子材料，包括高分子功能膜、吸附分离功能高分子、高分子吸附剂、高分子絮凝剂、高分子色谱固定相、释放负离子功能高分子、分子识别功能高分子材料、天然矿物纳米材料吸附剂，由孙俊芬博士编写。第5章超力学功能高分子材料，介绍了超高强度、超高弹性功能高分子材料、液晶高分子材料，由彭桂荣博士编写。第6章医用功能高分子材料，介绍了医用功能高分子设计合成、高分子药物、高分子药物包装材料、高分子检查诊断试剂、人工脏器，由鄯国平博士编写，其中6.6节由王香梅博士编写。第7章智能高分子材料，包括形状记忆高分子材料、形状记忆合金、刺激响应性高分子凝胶、智能药物释放体系、智能高分子膜材，由沈新元博士编写。第8章功能高分子材料应用与开发，包括碳纤维与功能复合材料、功能性色素、粘接功能高分子材料、功能纤维织物、功能性塑料树脂、功能橡胶弹性材料、功能性涂料、功能性包装材料、土建功能高分子材料、极限环境功能高分子材料，其中8.1、8.2节由张海全博士编写。第9章未来功能高分子材料，包括信息传递高分子、储能高分子、智能超分子、仿生命功能高分子材料、复合高分子智能材料，由王香梅博士编写。其余部分由李青山博士、吴丽娜硕士、卓玉国硕士编写。全书由李青山教授担任主编，燕山大学邢广忠教授、东华大学王庆瑞先生审定。

本书主编在从事高分子化学和功能高分子材料学30余年的教学与研究工作中，翻译了日本《高分子数据手册》中功能高分子部分和《精细高分子》、《An Introduction to Specialty Polymers》等著作，参加了近20年来全国高分子学术会议和国际精细化学与功能高分子学术会议，及时地把这些文献和最新研究成果介绍给学生。并通过查阅收集大量文献资料，积累了许多宝贵的教学经验，把微型高分子化学实验、功能高分子合成制备与思维创新教育相结合，这项成果2001年获国家教学成果二等奖，2003年获黑龙江省优秀

教学成果一等奖，2005年获河北省创新教育成果一等奖。在积极总结了功能高分子材料最新研究成果的基础上，精心组织编写了《功能高分子材料学》一书，希望该书的问世能为这一领域的发展起到积极的推动作用。

本书编著过程中引用了国内外大量的文献、成果。另外北京大学李福绵教授、清华大学赵玉芬院士、教育部高分子材料与工程专业教学指导分委员会主任四川大学顾宜教授等对本书的出版提出了宝贵意见，在此一并表示衷心的感谢！

由于时间仓促，水平有限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

目 录

前言

第 1 章 功能高分子材料学创造工程

研究 1

1.1 概述 2

1.1.1 功能高分子材料学的 研究对象 2

1.1.2 功能高分子材料学的 发展历程 2

1.1.3 功能高分子材料的分类方法 3

1.2 功能高分子材料的结构与 性能的关系 5

1.2.1 功能高分子材料的结构层次 5

1.2.2 功能高分子材料构效 关系分析 6

1.3 功能高分子材料的设计与制备 9

1.3.1 功能高分子材料的设计 9

1.3.2 功能高分子材料的制备 11

1.4 功能高分子材料学研究方法 15

1.4.1 功能高分子材料化学 研究方法 16

1.4.2 功能高分子材料的结构与组成研究 方法 17

1.4.3 功能高分子材料的构效关系研究 方法 19

1.5 功能高分子材料学展望 20

第 2 章 化学功能高分子材料 21

2.1 高分子试剂 21

2.1.1 概述 21

2.1.2 聚合物载体的合成和 功能基化 22

2.1.3 高分子氧化还原试剂 23

2.1.4 高分子转递试剂 27

2.1.5 高分子载体上的固相合成 31

2.2 高分子催化剂 38

2.2.1 概述 38

2.2.2 高分子酸碱催化剂 39

2.2.3 高分子金属络合物催化剂 40

2.2.4 高分子相转移催化剂 43

2.2.5 其他种类的高分子催化剂 43

2.2.6 人工酶 44

2.3 固定化酶及其应用 45

2.3.1 固定化酶 45

2.3.2 模拟酶 47

2.4 感光性高分子与光化学反应 48

2.4.1 概述 48

2.4.2 光功能高分子的功能及分类 48

2.4.3 光化学反应基础 52

2.4.4 具有光功能高分子的 合成方法 53

2.4.5 重要的感光高分子材料 54

第 3 章 物理功能高分子材料 56

3.1 光功能高分子材料 56

3.1.1 光致变色高分子材料 56

3.1.2 高分子光导纤维 58

3.1.3 非线性光学材料 62

3.2 电功能材料 65

3.2.1 绝缘材料 65

3.2.2 压电复合材料 66

3.2.3 导电高分子材料 81

3.2.4 光导电高分子材料 84

3.2.5 复合导电材料 85

3.3 磁功能材料 87

3.3.1 发展概况 87

3.3.2 塑料磁体的特点和应用 88

3.3.3 塑料磁体的制备 90

3.4 热功能材料 92

3.4.1 高温耐热功能 93

3.4.2 高效蓄能材料 93

3.5 声功能材料	95	4.5 高分子色谱固定相	146
3.5.1 吸声、减振功能高分子材料	95	4.5.1 高分子气相色谱固定相	146
3.5.2 吸声涂层	96	4.5.2 高分子液相色谱固定相	147
3.5.3 丝鸣	96	4.6 分子识别功能高分子材料	149
3.5.4 减振橡胶	96	4.6.1 分子识别功能的概念	149
3.6 高分子力化学反应能量转换高分子材料	97	4.6.2 分离识别物质的种类	150
3.6.1 概述	97	4.6.3 膜功能的开发	152
3.6.2 高分子力化学体系分类	98	第5章 超力学功能高分子材料	154
第4章 物理化学功能高分子材料	100	5.1 概述	154
4.1 高分子功能膜材料	100	5.2 超高强度功能高分子材料	154
4.1.1 高分子功能膜材料概述	100	5.3 超高弹性功能材料	155
4.1.2 膜分离原理和分离过程	102	5.4 液晶功能材料	156
4.1.3 微滤膜	112	5.4.1 溶致性侧链高分子液晶	156
4.1.4 超滤膜	114	5.4.2 溶致性主链高分子液晶	158
4.1.5 反渗透膜	115	5.4.3 热熔型侧链高分子液晶	159
4.2 吸附分离功能高分子材料	119	5.4.4 热熔型主链高分子液晶	161
4.2.1 化学的亲和性	119	5.5 力学功能高分子实例	163
4.2.2 吸附性高分子材料的制备方法	119	5.6 有机高分子无机矿物纳米复合体系	165
4.2.3 聚合物化学结构与吸附性能之间的关系	121	第6章 医用功能高分子材料	166
4.2.4 影响吸附树脂性能的外界因素	122	6.1 概述	166
4.2.5 非离子型高分子吸附树脂	124	6.1.1 人类进入了医用高分子材料时代	166
4.2.6 高分子螯合剂	128	6.1.2 医用功能高分子分类	167
4.2.7 含氮配位原子的螯合剂	130	6.2 医用功能高分子材料的设计基础	169
4.3 高分子吸附剂	135	6.2.1 高分子设计的内容	169
4.3.1 高吸水性功能高分子	135	6.2.2 医用功能高分子筛选试验	170
4.3.2 高吸水性树脂的分子结构和吸水机制	135	6.2.3 医用功能高分子材料的设计	172
4.3.3 高吸水性树脂的种类和合成方法	136	6.3 医用功能高分子材料的设计与合成	175
4.3.4 高吸水性树脂的应用开发	138	6.3.1 利用合成方法控制结构(功能)	175
4.3.5 吸油性高分子	139	6.3.2 大分子功能反应	180
4.4 高分子絮凝剂	140	6.4 高分子药物及包装材料	182
4.4.1 高分子絮凝剂的种类	140	6.4.1 高分子药物释放和送达体系	183
4.4.2 高分子电解质的特性	140	6.4.2 抗癌高分子药物	184
4.4.3 高分子絮凝剂的凝集结构	143		

6.4.3 心血管用高分子药物	186	7.2.2 光致感应型形状记忆高分子材料	226
6.4.4 抗菌、抗病毒高分子药物	187	7.2.3 化学感应型形状记忆高分子材料	228
6.4.5 抗辐射药物	188	7.3 形状记忆合金	231
6.4.6 其他高分子药物	188	7.3.1 形状记忆合金的发展和机理	231
6.4.7 高分子微胶囊	189	7.3.2 形状记忆合金的本构关系	233
6.4.8 合成疫苗与高分子免疫佐剂	189	7.3.3 形状记忆合金在智能材料和智能系统中的应用	235
6.4.9 高分子药物包装材料	190	7.4 刺激响应性高分子凝胶	236
6.5 高分子检查诊断试剂	195	7.4.1 高分子凝胶发展现状	236
6.5.1 热致变化高分子材料	196	7.4.2 凝胶的性质	238
6.5.2 pH 刺激引起的变化高分子	196	7.4.3 响应不同刺激信号的高分子凝胶	239
6.5.3 光功能高分子的应用	196	7.4.4 凝胶的应用前景	240
6.5.4 电刺激功能高分子材料	196	7.5 智能药物释放体系	240
6.5.5 生化刺激功能 PG	196	7.5.1 药物释放体系中的高分子材料	241
6.5.6 高分子诊断试剂应用实例	197	7.5.2 药物释放载体的控制释放机制	242
6.5.7 高分子检验试剂应用实例	198	7.5.3 智能药物释放体系	243
6.6 高分子材料器官	198	7.6 智能高分子膜材料	245
6.6.1 高分子材料在人工脏器上的应用	198	7.6.1 控制通透膜材	245
6.6.2 高分子材料在五骨科、骨科、创伤外科和整形外科上的应用	206	7.6.2 传感膜材	247
6.7 医用高分子材料	210	7.6.3 仿生膜材	248
6.7.1 高分子医疗用具和制品	210	第 8 章 功能高分子材料应用与开发	250
6.7.2 保健用高分子材料	213	8.1 碳纤维与功能复合材料	250
6.7.3 医疗付罐用高分子材料	216	8.1.1 碳纤维	250
6.8 医用功能高分子展望	217	8.1.2 聚丙烯腈基碳纤维	252
6.8.1 血液相溶性材料	218	8.1.3 碳纤维的研究进展	258
6.8.2 刺激应答性高分子凝胶与智能材料	218	8.1.4 功能复合材料	263
6.8.3 药物控制释放体系	218	8.2 功能性色素	263
6.8.4 生物技术	219	8.2.1 光盘用色素	264
6.8.5 合成高分子药物	219	8.2.2 光致变色色素	266
第 7 章 智能高分子材料	220	8.2.3 热致变色现象	269
7.1 概述	220	8.2.4 电致变色色素	271
7.1.1 智能材料概念	220	8.2.5 有机电致发光材料	273
7.1.2 智能材料的构思	221	8.2.6 彩色液晶显示用色素材料	275
7.2 形状记忆高分子材料	222		
7.2.1 热致感应型形状记忆高分子材料	223		

8.3 功能性粘胶材料	276	9.2.2 相变储能技术的应用	303
8.4 功能纤维织物	280	9.3 智能超分子体	305
8.5 功能性塑料	283	9.4 仿生科学与生命高分子材料	307
8.6 功能性橡胶	287	9.4.1 生物材料的多级有序结构	307
8.7 功能性涂料	290	9.4.2 高分子水凝胶智能材料	307
8.8 功能性包装材料	295	9.4.3 结构仿生	309
8.8.1 包装材料的功能要素	295	9.4.4 酶和蛋白质活性控制	310
8.8.2 典型功能性包装材料	297	9.4.5 脂质膜味觉传感器	310
8.8.3 新功能包装材料	298	9.5 功能高分子设计与智能高分子材料	310
8.9 土建功能高分子材料	299	9.5.1 功能高分子设计	310
第9章 未来功能高分子材料	301	9.5.2 未来材料应用	312
9.1 信息传递功能高分子材料	301	参考文献	314
9.2 储能高分子材料	302		
9.2.1 相变储能材料的种类和组分	303		

第 1 章 功能高分子材料学创造工程研究

材料是人类文明的物质基础，也是衡量人类文明的一种尺度。新材料是时代发展的特征标志，也是人类进化的重要里程碑（表 1-1）。人类历史上的石器时代、青铜器时代、铁器时代、半导体时代、高分子材料时代就是以材料为主要标志划分的。从材料的历史进程来看，无论是远古的新、旧石器时代，还是随后的陶器、铜器时代或铁器时代，人们从直接使用石材、木料、棉麻、皮毛等天然材料，到学习将粘土变成陶器，将矿石变成铜、铁，并将其运用到生产实践中去这一过程，构成了人类文明的基础。信息科学技术、能源科学技术、生命科学技术和材料科学技术，被认为是现代文明的四大支柱，而其中材料又是一切科学技术发展的物质基础。各种新型材料是各项高新科学技术发展的物质基础，新材料的出现，往往会对技术改革创新提供重大的突破。所有工业发达国家都把新型材料的研究与开发放在重要的位置。功能高分子材料是 21 世纪的新型材料，是在原有的常规材料基础上发展起来的，一般是指新近发展或正在发展的，具有优异性能或特殊功能的材料，有的已经能达到实用阶段。功能高分子材料学正是在此基础上逐渐发展起来并开始走向成熟。

表 1-1 各个时代的材料特征

石器时代	原始的人类逐渐使用石器作为武器和工具，属于天然材料
陶器时代	用可塑性好的粘土加热变硬可制成各种陶器，属于人工材料
铜器时代、铁器时代	耗费更大的能量将铜矿、铁矿还原成铜、铁，制成人工材料
高分子时代	高分子材料体积、使用量已超过金属、陶瓷，属于合成材料
有机高分子/无机物/金属复合材料时代	结构材料→功能材料→智能材料→模糊材料→复合材料

20 世纪 70 年代以来，高分子材料异军突起，引起了材料领域的重大变革，其使用量在体积上已远远超过了金属和陶瓷。近 30 年来，功能高分子发展非常迅速，研究内容非常丰富，研究范围日益扩大，理论研究日趋成熟，已出现了许多令人瞩目的成果。随着高分子科学和高分子材料科学的建立，以及石油化工的蓬勃兴起，形成了新兴而庞大的高分子材料工业。高分子材料以其优良的力学特性，以及其原料来源广、制造方便、加工容易、品种繁多、形态多样、用途广泛、省能节资、效益显著等优点，在材料领域中的地位日益突出，增长最快，所占比重也越来越大。它既满足了人们日常衣食住行的各种需求，也为工农业生产、尖端技术、国防建设提供了很大的便利，是国民经济和现代社会生活中不可缺少的一种材料。高分子材料和金属材料、无机非金属材料以及复合材料一起形成了多种材料并存的格局。

功能高分子材料学是研究功能高分子材料合成、制备、结构、性能、构效关系与规律的一门学科，是高分子材料科学领域发展最为迅速，与其他学科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、高分子加工工程等相关学科的基础之上，并与数学、物理学、医学、生物学、分子物理学、纳米科学与技术密切联系的一门学科。

1.1 概述

1.1.1 功能高分子材料学的研究对象

功能材料 (Functional Material) 的概念是美国的 Morton J. A. 于 1965 年首先提出来的。功能高分子材料 (Functional Polymer Materials) 的广义定义是与常规聚合物相比具有明显不同的物理化学性质, 并具有某些特殊功能的聚合物 (主要指全人工和半人工合成的聚合物)。以这些功能材料为研究对象, 探讨其结构组成、构效关系、制备方法, 并开发应用的科学, 应称为功能高分子材料学。功能高分子的狭义定义为与活性小分子相对应的高分子试剂、高分子催化剂、离子交换树脂等具有特殊化学活性功能、物理功能、物理化学功能和生命化学的高分子材料。

功能高分子材料以其独特的化学、光学、电学、磁学、超力学以及其他物理化学性质和生物化学、生命化学性质引起人们的极大注意。功能高分子学研究的主要目标和内容包括功能高分子和新材料的设计与制备方法、物理化学性能表征、结构与性能的关系、结构与功能的关系、应用开发研究等几个方面。其中结构与性能、结构与功能之间的关系研究建立了聚合物结构与功能之间的关系理论, 依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。与其他材料一样, 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着密切关系, 即构效关系。比如, 高分子化学试剂的反应能力不仅与分子中的反应性官能团有关, 而且还与其相连接的高分子骨架有关; 电子导电型聚合物的导电能力依赖大分子中的线性共扼结构; 光敏高分子材料的光吸收和能量转移性质也都与官能团的结构以及聚合物骨架存在着对应关系; 而高分子功能膜材料的性能不仅与材料的微观组成和结构有关, 而且还与其超分子结构和宏观结构有关。因此, 功能高分子材料学研究的基本目的之一就是研究功能高分子材料的高分子骨架、功能基团、分子组成和材料宏观结构形态与材料功能之间的关系, 为充分利用现有高分子材料功能和开发新型功能高分子材料提供理论依据。

1.1.2 功能高分子材料学的发展历程

材料的发展历史悠久, 但是作为一门独立的学科则始于 20 世纪 60 年代。材料的研究和制造开始从经验的、定性的和宏观的向理论的、定量的和微观的方向发展。20 世纪 70 年代美国学者首先提出材料科学与工程 (Materials Science and Engineering) 这个学科全称, 定义为: 探索和应用材料的成分、结构、加工和其性质与应用之间关系的一门科学。功能高分子材料科学的发展可以追溯到很久以前, 如光敏高分子材料、分离功能高分子材料和离子交换树脂都有很长的历史。但是作为一门独立学科, 功能高分子材料学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。北京大学李福绵教授首先把日本高分子学会组织的 17 位 (包括欧美人士) 在功能高分子研究方面卓有成就的专家执笔的《功能高分子》一书译成中文, 1983 年在科学出版社出版, 是中国在这一领域的第一部著作。反应型高分子是有机合成和生物化学领域的重要成果。目前已经开发出众多新型高分子试剂和高分子催化剂应用到科研和生产过程中, 在提高合成反应的选择性、简化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也起到了关键性作用。

电功能高分子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。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和美国公司研制成功,有望成为新一代的显示器。化学敏感器和分子电子器件的发明也得益于电活性功能高分子和修饰电极技术的发展。

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方面独辟路径,开辟了气体分离、苦咸水脱盐、液体的分离与消毒等快速、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的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。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、外科整形、美容保健以及拓展治疗方面做出了很大的贡献。同时功能高分子材料科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、医学、药学等众多学科,是目前国内外异常活跃的一个研究领域。从产品方面讲,也有人称功能高分子为精细高分子(Fine Polymer),指产品的数量小,产值高,附加价值大,制造工艺复杂。功能高分子已经成为国内外材料学科的重要研究热点之一,代表了高分子科学与工程的发展方向。

1.1.3 功能高分子材料的分类方法

1. 按功能特性分类

日本中村茂夫教授认为,功能高分子材料按照功能特性可以分为四类。

(1) 力学功能材料 力学功能材料包括强度功能材料(如超高强材料等)、弹性功能材料(如弹性球等)和降阻功能材料(如高分子降阻剂等)。

(2) 物理功能材料 物理功能材料包括耐热性高分子(如含氟高分子、元素有机及无机高分子等)、电磁功能材料(如导电高分子材料、压电和热电高分子材料、磁功能高分子材料等)、光学功能材料(如光学塑料、光学纤维、感光性高分子等)、声功能材料(如高分子吸声材料、声电功能高分子材料等)以及其他传感材料(如温敏、湿敏高分子材料等)。

(3) 化学功能材料 化学功能材料包括分离功能材料(如离子交换树脂、螯合树脂、高分子分离膜、高分子絮凝剂、高吸水性树脂等)、反应功能材料(如高分子试剂、反应性高分子等)和催化功能材料(如高分子催化剂、高分子固定化酶等)。

(4) 生物化学功能材料 生物化学功能材料包括人工脏器材料(如人工肾、人工心肺等)、医用高分子材料(如医用粘合剂、可吸收缝合材料等)、药物高分子材料(如药物载体、高分子药物等)和仿生高分子材料(如胰岛素、仿酶催化剂等)。

2. 按性质和功能分类

功能高分子材料学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重点。人们对功能高分子材料的种类划分通常采用按其性质、功能或实际用途划分的方法。按照性质和功能可以将其划分为8种类型,见表1-2。

表 1-2 功能高分子材料按性质和功能分类

功能特性	种 类
反应、化学功能高分子材料	高分子试剂、高分子催化剂、固定化酶、粘结功能高分子材料等
物理功能高分子材料	光功能材料、电功能材料、磁功能材料、声功能材料、热功能材料等
力学功能高分子材料	超力学、超弹性、液晶功能高分子材料等
物理化学功能高分子材料	分离膜功能高分子材料、高分子吸附剂、高分子絮凝剂、高分子色谱固定相、分子识别功能等
生物功能高分子材料	医用功能高分子材料、药用功能高分子材料等
智能高分子材料	形状记忆高分子材料、高分子凝胶、刺激应答、药物缓释等
未来材料、生命高分子材料	信息传递高分子材料、仿生科学与工程、未来智能材料、生命高分子材料等

3. 按材料对信号或能量进行传输和转换的作用层次分类

按材料对信号或能量进行传输和转换的作用层次,可分为一次功能(传输特性)材料和二次功能(转化特性)材料。

(1) 一次功能材料 当从材料输出的能量与向材料输入的能量具有相同形式时,材料仅起能量传送作用,材料的这种功能称为一次功能。一次功能包括:

- 1) 光学功能,是指对光波的输出特性,如透光性、遮光性、反射性、折射性和分光性、偏光性及聚光性等。
- 2) 热学功能,是指对热的传输性能,如隔热性、导热性和吸热性等。
- 3) 声学功能,是指对声波的传输特性,如吸声性、隔声性和声波反射性等。
- 4) 电磁学功能,是指对电磁波的传输特性,如导电性和磁性等。
- 5) 机械功能,是指对机械力的传输性能,如强度、硬度和韧性等。
- 6) 化学功能,是指对化学能进行的传输和转化,如吸附作用、气体吸收、基团传递、催化反应、生物化学反应和酶反应等。

(2) 二次功能材料 当向材料输入的能量和输出的能量形式不同时,材料起能量转换作用,这种功能称为二次功能。二次功能包括:

- 1) 化学能的转换,如化学发光和化学电池等。
- 2) 光能的转换,如光化学反应、光磁效应和光电效应等。
- 3) 磁能的转换,如磁致伸缩效应、磁热效应和磁化学效应等。
- 4) 热能的转换,如热电效应、热刺激发光和热化学反应等。
- 5) 电能的转换,如电光效应、电磁效应和电化学效应等。
- 6) 机械能的转换,如压电效应、摩擦发热效应、摩擦发光效应和声光效应等。

4. 按实际用途分类

按实际用途可分为医用高分子材料、药用高分子材料、分离用高分子材料、高感性高分子材料、防护功能高分子材料、传导性高分子材料、生物活性高分子材料、高分子化学反应试剂和高分子染料等。按照功能和性能的形式分类有利于对材料的组成和机理进行分析,按照功能与应用领域分类则符合人们已经形成的习惯,并能与实际应用相联系。

5. 按来源分类

按来源可分为天然功能高分子材料、半合成功能高分子材料和合成功能高分子材料三大

类。天然功能高分子材料中有生物高分子,包括蛋白质、核酸和酶等;固定化酶是最重要的半合成功能高分子材料;大部分的功能高分子材料来自全合成,即为合成功能高分子材料。

6. 按材料组成分类

按材料组成可分为有机功能高分子材料、无机功能高分子材料、金属功能高分子材料、功能高分子复合材料和配位功能高分子材料等。

1.2 功能高分子材料的结构与性能的关系

功能高分子材料科学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,因此研究其性能与结构的关系,即材料的构效关系就显得格外重要。只有理解了构效关系,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基础。本节通过介绍一些较为常见的功能高分子材料的构效关系,为读者提供一个进行功能高分子材料的研究和发展、设计与制备的基本思路。

1.2.1 功能高分子材料的结构层次

1. 构成功能高分子的元素原子组成

元素是构成任何物质的基础,也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原子的种类和状态有关。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

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组成,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、配位键等组合成的特殊结构。官能团结构决定了分子的大部分化学性质,如氧化还原性质、强碱性质、亲电和亲核性质以及配位性质等。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官能团的结构有关。

3. 高分子的链结构

作为高分子大分子结构中的一个重要部分是骨架的链段结构和相对分子质量分布。高分子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、连接方式、几何异构、立体异构、端基结构和交联结构等,如均聚物中的直链结构、支链结构等,在共聚物中还包括嵌段结构、无规共聚结构等。高分子的相对分子质量分布也属于高分链结构层次。

4. 高分子的微观构象结构

高分子的微观构象结构是指分子在空间上是呈棒状、球状、片状,还是呈螺旋状或无定型状等。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。高分子的微观构象结构直接影响材料的渗透性、机械强度、结晶度、溶解性能、溶液强度和熔体强度等。

5. 材料的超分子结构和聚集态结构

材料的超分子结构和聚集态包括大分子间的排列方式、无定形态和晶态结构等,如:结晶度、晶区大小、晶体结构以及取向程度等;蛋白质等的空间结构、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形态结构(尺度在几百纳米以内),如分离膜的微孔结构等(包括晶胞结构、微空结构、取向度等),该结构直接影响材料的物理性质,如吸附性、渗透性、透光性和机械强度等。高分子液晶的性能在很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

材料的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、微胶囊结构和超分子结构等。许多由功能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。

1.2.2 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,主要与其上述各级结构有关。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。其中比较重要的结构层次包括材料的化学组成和官能团的影响、高分子链段的影响、材料超分子结构的影响和宏观结构的影响等几个方面。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小分子、普通高分子之间相比较而产生的特殊构效关系的一般规律。

1. 官能团的性质与高分子功能之间的关系

(1) 功能高分子材料的性质主要取决于所含的官能团。这类材料主要是将功能小分子通过高分子化得到的,其功能性质主要依赖于结构中的官能团的功能性质。

(2) 功能高分子材料的性质取决于高分子骨架与官能团的协同作用。这类高分子材料所期望的功能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。

(3) 官能团与高分子骨架不能区分。官能团与高分子骨架在形态上不能区分,也就是说官能团是高分子骨架的一部分,或者说高分子骨架本身起着官能团的作用。这方面的例子包括主链型高分子液晶和导电高分子。

(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,也有以高分子骨架为完成所谓功能过程的主体,而所谓官能团仅仅起辅助作用,如利用引入的官能团来改善溶解性能,降低玻璃化温度,改变润湿性和提高机械强度等。

2. 功能高分子材料中高分子骨架的作用

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。由于很多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,因此从高分子的结构、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。高分子效应表现在许多方面,有物理性质方面的,如挥发性、溶解性和结晶度下降;有化学性质方面的,如高分子骨架在反应型高分子使用中的无限稀释作用、高度浓

缩作用和模板作用等。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 高分子骨架的引入,使得相对分子质量增大,分子间力增强,最直接的作用是使其溶解性显著下降,特别是交联型高分子,在溶剂中只能溶胀,而不能溶解。

(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的,因此起支撑作用的高分子骨架对功能基的性质和功能产生许多重要影响。

(3) 高分子骨架的模板作用 模板作用是指利用高分子骨架的空间结构,包括构型和构象,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注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。

(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增高,其挥发性大大减小,扩散速度随之降低,这样可以提高某些敏感性小分子试剂的稳定性。

3. 高分子骨架的种类和形态的影响

功能高分子材料的性能必然也受到高分子骨架的种类和形态的影响。根据形成高分子骨架的聚合物的类型,目前在功能高分子材料中主要有以下几种类型骨架得到应用,即:

1) 以聚乙烯聚苯乙烯、聚醚等为代表的饱和碳链型聚合物,通常采用加聚反应制备,其特点是链的柔性好。

2) 以聚酯、聚酰胺骨架为代表的杂链型聚合物,通常采用缩聚反应制备,特点是强度较高。以多糖为代表的大分子,多数是天然高分子,或经过改造修饰的天然高分子,常见的如改性纤维素和甲壳质衍生物,特点是生物相容性较好。

3) 以聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺等为主链的,带有线性共扼结构的聚合物,这类高分子骨架具有电子传导性质,可以采用电化学或化学聚合法制备。

4) 以聚芳香内酰胺为主链的所谓梯形聚合物,一般具有超常的力学性能,可以制备主链型高分子液晶。

根据聚合物的化学形态,可以将高分子骨架分成两种:一种是线性聚合物,即聚合物有一条较长的主链,没有或较少分支;另一种是交联聚合物,是线性高分子链通过交联反应生成的网状大分子。

4. 交联高分子骨架

(1) 微孔型树脂 微孔型树脂一般是由悬浮聚合法制备的,由于在干燥状态下空隙率很低,孔径很小,因此称为微孔型树脂。这种树脂在使用前需要经过适当溶剂溶胀,在溶胀后的凝胶中产生大量被溶剂填充的孔洞,使聚合物的表面积大大增加,因此也称这种树脂为溶胶型树脂。其溶胀程度、孔径和空隙率可以通过控制交联度的大小加以改变。

(2) 大孔树脂 大孔树脂也是通过悬浮聚合法制备的,不同的是在聚合过程中加入较多的交联剂,并且在反应体系中加入一定量的惰性溶剂作为稀释剂,这样产生的树脂在干燥状态下也具有较高的空隙率和较大的孔径,因此称为大孔或大网络树脂。这种树脂不仅可以在良性溶剂中溶胀使用,如同微孔型树脂一样,而且在不良溶剂中,因其孔洞是永久性的,所以处在非溶胀状态下同样能够保持在多孔的使用状态。大孔树脂的特点是在不同溶剂中其体积变化很小,也可以在一定压力下使用,这些性质是微孔型树脂所不具备的。但是在干燥状态下表现出的脆性、容易破裂是其主要缺点。

(3) 米花状聚合物 米花状聚合物是在不存在任何引发剂和溶剂的条件下,对乙烯基单体和少量交联剂进行加热聚合得到的白色米花状颗粒。米花状聚合物具有不溶解性、多孔性

和较低的密度,在大多数溶剂中不溶胀,但是在使用状态下允许小分子穿过其中形成的微孔。

(4) 大网状聚合物 大网状聚合物是三维交联的网状聚合物,是在线性聚合物的基础上,加入交联剂进行交联反应制备的。这种聚合物的组成和结构比较清晰,但是机械强度较低。

5. 与功能高分子性能相关的理论和概念

(1) 聚合物的溶胀和溶解性质 聚合物的溶解过程是一个复杂过程,相对于聚合物,溶剂可以分成三类,分别是良性溶剂、溶剂剂(不良溶剂)和非溶剂。在溶解过程中上述溶剂分别起着截然不同的作用。对于线性聚合物,在适宜的溶剂中可以溶解,形成分子分散态溶液。聚合物的溶解是一个缓慢的过程,溶剂分子通过扩散进入聚合物中,溶剂与聚合物分子间作用力和聚合物分子间相互作用力竞争,当聚合物分子与溶剂分子间力大于聚合物分子间力时,聚合物分子通过溶剂化被溶剂分子所包围,形成分子型溶液。在良性溶剂中聚合物链趋向于伸展状态,在不良溶剂中聚合物链趋向于卷曲状态。聚合物的溶解过程不仅与溶剂的种类有关,还与聚合物的结晶度、环境温度和聚合物骨架的组成与性质有关。结晶度低,环境温度高(但也有少数高分子更容易溶解于低温溶剂中),聚合物分子间作用力低,有利于分子型溶液的形成。对于交联型聚合物不能形成分子型溶液,溶剂分子扩散进入聚合物内部,通过溶剂化作用使分子链伸展,聚合物体积增大,产生溶胀现象,形成聚合物凝胶。交联聚合物的溶胀度与交联度成反比,与溶剂对聚合物的亲和能力成正比。聚合物的溶胀度可以通过改变交联度和通过共聚反应改变聚合物链的组成和结构来调节。

(2) 聚合物的多孔性 对于高分子吸附剂、高分子试剂、高分子催化剂等化学功能高分子材料,其比表面积的大小对于它们的使用性能影响很大,因为吸附、离子交换或者多相反应过程都是扩散控制过程,反应都只发生在功能高分子材料的表面,相对大的比表面积有利于上述过程。在反应型功能高分子中,表面积增大有利于提高高分子催化剂和高分子试剂的反应效率。较高的空隙率有利于小分子在聚合物中的流动,对反应的动力学过程有利。对于高分子吸附剂,比表面积决定吸附面的大小。

(3) 聚合物的渗透性 高分子材料在一定程度下都是有渗透性的,作为功能高分子骨架的聚合物的渗透性是衡量其性能的另外一个重要指标。对于高分子分离膜材料,聚合物的渗透性则是至关重要的指标。聚合物的渗透性一般通过气体或液体在一定条件下的渗透量来测定,主要用渗透系数来表示。渗透系数是指在单位时间、单位膜面积通过的物质与单位膜厚度所施加的驱动力的比值。物质透过分离膜有两种不同过程:一种是透过物质主要通过聚合物材料小的微孔和毛细管到达膜的另一侧,此时,聚合物中微孔的直径和数量与透过物质的浓度是影响透过率的主要因素;另一种是溶解扩散作用,当膜材料对某些物质具有一定的溶解能力时,在外力的作用下被溶解的物质能在膜中扩散,从膜的一侧扩散到另一侧,再离开分离膜。

(4) 聚合物的稳定性 聚合物的稳定性主要包括化学稳定性和机械稳定性两种。在高分子分离膜和聚合物液晶等应用场合,机械稳定性即机械强度和尺寸稳定是非常关键的参数。影响功能高分子材料机械稳定性的主要因素是聚合物主链的种类、交联度和结晶度等。而在功能高分子材料的其他应用场合,如作为反应性高分子试剂和高分子催化剂骨架,化学稳定性将上升为第一位影响因素。造成化学不稳定的因素主要有氧化、降解等反应,光、热和水