

特种高分子材料

SPECIALITY POLYMERS

刘引烽 编著

上海大学出版社

· 上 海 ·

内 容 提 要

本书按特种高分子的功能特性进行分类,将特种高分子材料分为化学功能、分离功能、物理功能和生物功能四大系列;以结构与性能间的关系为主线,系统地介绍各类具有特殊功能的高分子材料的制备方法、功能原理及其实际应用,展示近年来国内外这一领域的研究成果,引导读者了解特种高分子材料的设想思想,启发心智。

图书在版编目(CIP)数据

特种高分子材料/刘引烽编著. —上海:上海大学出版社,2001.12

ISBN 7-81058 158-9

I. 特… II. 刘… III. 高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 090672 号

上海大学出版社出版发行

(上海市延长路 149 号 邮政编码 200072)

上海上大印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 16.5 字数 416 千字

2001 年 12 月第 1 版 2001 年 12 月第 1 次印刷

印数:1~1 100

定价:28.00 元

前 言

特种高分子材料(包括功能高分子材料)是高分子材料领域的一个重要分支,近年来,该领域的研究非常活跃,发展迅速,已取得了重大成果,并具有广泛的影响,例如,一根超高模量的聚乙烯单晶丝可以将桑塔纳轿车吊在半空,精度在 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下的光刻胶已在超大规模集成电路中应用,有机非线性光学材料的非线性系数大大高于无机晶体,高吸水性树脂使荒漠少水的地带披上了绿装,高分子固相合成方法使生物活性蛋白的合成周期大大缩短,模板聚合的方法使生物复制在实验室进行成为可能……

在本书中,我们按特种高分子的功能特性进行分类,将特种高分子材料分为化学功能、分离功能、物理功能和生物功能四大系列;以结构与性能间的关系为主线,系统地介绍各类具有特殊功能的高分子材料的制备方法、功能原理及其实际应用,展示近年来国内外这一领域的研究成果,引导读者了解特种高分子材料的设计思想,启发心智。化学功能高分子材料侧重于介绍高分子化学反应试剂、高分子催化剂及其所表现出的特有的高分子效应,介绍高分子在固相合成多肽等生命物质中所起的特殊作用及固定化酶在催化领域中的特殊意义。具有分离功能的各种高分子材料中,有些与化学反应有关,如离子交换树脂、螯合树脂等,而还有很多则与其树脂的化学结构、物理形态有关,如分离膜、拆分树脂、高吸水性树脂等,在此,我们把分离特性高分子材料单独列为一章。它包括了各种具有分离特性的高分子树脂和膜材料。物理功能以介绍光功能与电磁功能为主。光功能材料主要介绍光学塑料和塑料光纤、高分子强光物理材料、感光树脂、光致变色高分子材料等。电磁功能材料主要介绍介电与导电高分子材料,光导高分子材料,高分子压电、热电和铁电材料以及磁性高分子材料。生物医用高分子材料则主要介绍具有替代人体器官功能的人工脏器、人工血管与血液、与人体组织相容性好的高分子整形修复材料、在医疗过程中扮演重要角色的各种高分子医疗用品以及在药物制剂、药物控制与释放等方面有广泛应用的药用高分子材料和具有药理功能的高分子药物等。

本书既可作为高等院校开设特种或功能高分子材料课程的教材,也适合于其他学科学生课外阅读,又可以作为从事特种高分子科研与开发人员的参考用书。

鉴于当前特种高分子材料的发展非常迅速,新的功能特性不断得到开发,对结构与性能间的关系还在深入研究,原有的一些理论还在不断地完善,新的理论还将出现,因此,与之相应的特种高分子教材也不应是一成不变的。本书的内容仅部分反映了特种高分子发展的现

有水平,尚不能全面反映这一领域的现有成果,同时限于作者的水平,在内容的选取、编排和总结上偏颇、疏漏与不当之处在所难免,希望得到广大专家、读者的批评指正。

本教材在编写过程中参考并引用了大量的书籍及文献资料,在此,我要向这些书籍和文献的作者表示衷心的感谢。在试讲过程中,得到了我校 94 级至 97 级高分子材料系和化学系学生的热情鼓励,在此我也要向他们表示衷心的感谢。最后,我尤其要感谢我的老师和合作者华家栋先生,在功能高分子科研和特种高分子教学中,他始终给予我亲切的教诲和无私的帮助;尤其要感谢我的导师上海交通大学朱子康先生在百忙之中对文稿进行了细致的审阅,并提出了中肯的意见;我还要向我的同事们,以及为本教材付梓付出了辛勤劳动的其他工作人员一并表示由衷的谢意。

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 特种高分子材料的定义与分类	(1)
一、特种高分子材料的定义	(2)
二、特种高分子材料的分类	(2)
第二节 特种高分子材料的功能设计	(1)
一、功能设计的主要途径	(1)
二、特种高分子的制备方法	(7)
第三节 特种高分子材料的发展前景	()
一、经济发展的需要	(7)
二、现代科技的需要	(7)
三、高分子科学发展的必然	(7)
思考题	(8)
第二章 化学功能高分子材料	()
第一节 高分子效应	()
一、高分子参与反应的一般优点	(10)
二、高分子效应	(11)
第二节 高分子试剂	(11)
一、高分子试剂的种类	(11)
二、高分子载体上的固相合成	(28)
第三节 高分子催化剂	(57)
一、高分子聚酸和聚碱	(5)
二、高分子金属络合物催化剂	(5)
三、固定化酶	(1)
思考题	(7
第三章 分离特性高分子材料	(71)
第一节 离子交换树脂	(7
一、离子交换树脂的分类与命名	(5)
二、离子交换树脂的制备	(76)
三、其他形式的离子交换树脂	(50)
四、离子交换树脂的功能	(61)
五、离子交换树脂的应用	(61)

第二节 其他分离树脂	(65)
一、拆分树脂	(65)
二、螯合树脂	(70)
第三节 高分子分离膜	(77)
一、分离膜的分类	(79)
二、膜分离过程及机理	(80)
三、影响膜分离性能的因素	(86)
四、膜材料及其制备	(87)
第四节 高吸水性树脂	(92)
一、分类与制备	(92)
二、吸水机制	(95)
三、应用	(98)
第五节 高分子絮凝剂	(99)
一、分类与制备	(99)
二、絮凝机理	(102)
三、影响絮凝效果的因素	(106)
思考题	(107)
第四章 光功能高分子材料	(109)
第一节 光学塑料与光纤	(110)
一、塑料透镜	(110)
二、光盘基材	(114)
三、塑料光纤	(116)
第二节 有机非线性光学材料	(119)
一、非线性光学现象	(119)
二、有机非线性光学材料	(120)
三、聚合物非线性材料	(122)
四、非线性光学材料的应用	(124)
五、聚合物的电光效应、光弹效应与光折变效应	(126)
第三节 感光性高分子	(128)
一、概述	(128)
二、光化学反应基本原理	(130)
三、感光性体系的性能要求	(132)
四、感光性体系	(135)
五、应用	(142)
第四节 光致变色高分子	(143)
一、光致变色种类与机理	(143)
二、影响因素	(148)
三、应用	(149)
思考题	(150)

第五章 电磁功能高分子材料	(151)
第一节 高分子绝缘材料	(152)
一、高分子的介电特性	(152)
二、高分子的绝缘特性	(155)
三、应用特性	(157)
四、高分子高温绝缘材料	(160)
第二节 导电高分子材料	(161)
一、复合型导电高分子材料	(162)
二、离子导电型高分子	(166)
三、共轭型高分子	(167)
四、电荷转移络合物	(175)
五、金属有机聚合物	(175)
六、应用	(176)
第三节 电致发光聚合物	(177)
一、发光原理	(178)
二、电致发光聚合物的类型	(179)
三、器件制备	(183)
四、聚合物发光电池	(184)
第四节 光电导高分子材料	(184)
一、光电导高分子的分类	(184)
二、光电导的机理	(186)
三、应用	(189)
第五节 高分子压电材料	(190)
一、压电性	(190)
二、热释电性和铁电性	(193)
三、压电高分子的类型	(195)
四、应用	(201)
第六节 高分子磁性材料	(203)
一、结构型磁性材料	(203)
二、复合型磁性材料	(207)
思考题	(206)
第六章 生物医用高分子材料	(207)
第一节 概述	(208)
一、发展进程	(208)
二、医用高分子的基本条件	(209)
第二节 人工血液	(213)
一、人工血浆	(213)
二、人工血球	(213)
第三节 高分子人工脏器	(217)

一、血液相容性	(217)
二、人工心脏	(219)
三、人工心脏瓣膜	(221)
四、人工血管	(221)
五、人工肾	(222)
六、其他	(224)
第四节 整形与修复材料	(225)
一、眼科材料	(225)
二、齿科材料	(226)
三、人工骨和关节	(228)
四、人工肌腱与皮肤	(229)
第五节 其他医用材料	(231)
一、医用粘结剂	(231)
二、医用缝合线和止血剂	(233)
三、代石膏绷带	(234)
四、其他	(237)
第六节 药用高分子	(235)
一、药物载体	(237)
二、药物控制释放	(236)
三、高分子药物	(241)
思考题	(243)

第一章 绪 论

第一节 特种高分子材料的定义与分类

材料是能为人类制造有用器具的物质。人们使用材料,做成了各种工具来为人类服务。从材料的历史来看,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会了将粘土变陶器、将矿石变铜、铁,并运用到生产实践中去,构成了人类文明的基础。可以说,人类的历史是材料逐渐更新进步的历史,是材料发展的历史。工具的使用反映了人类的文明,材料的制造与应用技术则反映了人类文明的进程。历史学家曾用“材料”来划分时代,见表 1-1。

表 1 1 各时代材料特征

石器时代	原始的人类逐渐使用石器作武器和工具等,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陶器,属于人工材料
铜器时代	耗费更大的能量将铜矿、铁矿还原成铜、铁,制成人工材料
铁器时代	
高分子时代	高分子的使用量已超过金属,属于合成材料。

材料是现代科技发展的基础。现代科技的发展始终与材料的革新相联系。当今世界已步入高技术的发展时代。科学界认为,电子和信息技术、能源技术、生命科学将构成现在和今后一段时期内科学技术发展的三大领域,它是人类赖以生存的三大支柱,而材料则是其共同的基础,因为能源的保存和利用离不开材料(如燃料及其开采、发电机、电池等能源的开发、转换、运输、贮存都需要材料介质),信息的接收、处理、贮存和传播离不开信息材料(如印刷材料、照相机、电话、电报、电视、收录机和计算机等各种机械、器件与线路等),健康益寿、遗传工程也需要依靠各种生物材料和其他材料的支持。因此,进入 20 世纪 80 年代以来,场与现代科技发展相适应的“新材料革命”正在蓬勃兴起。

20 世纪以来,高分子材料异军突起,引起了材料领域的重大变革,其使用量已从体积上远远超过了金属。从某种意义上讲,人类已进入了高分子合成材料的时代。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,更由于其原料来源广、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,在材料领域中的地位日益突出,增长最快,比重也越来越大。它既满足了人们日常的衣食住行的各种需要,也为工农业生产、尖端技术、国防建设提供了大量的产品和材料,是国民经济和现代社会生活中不可缺少的材料。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

就高分子化学与高分子材料工业的发展来看,近年来,其发展方向主要表现在以下一个方面:一是通用高分子材料向大型工业化方向发展,例如由于烯烃聚合的高效催化剂的出现,导致成本降低 20%~30%,这有利于建立年产 10 万吨级的大厂;二是工程塑料与复合材料的迅速发展,新的高分子材料逐渐或部分地取代了原有材料,例如代替钢、铝、有色金属及其他金属的轻质结构材料,可以用来制造车、船、飞机以节约能源;三是特种高分子材料的兴起,为了适应计算机技术、信息技术、生物技术、宇航技术等尖端技术的发展,特种高分子材料尤其是功能高分子材料得到了长足的发展,其功能设计原理和方法也日趋成熟,出现了各种各样的新品种,在高技术中获得了广泛的应用,如耐高温材料、高强度材料、导电高分子材料、光导纤维、光刻材料以及各种人工脏器的问世,为高新技术的发展奠定了基础。因此,特种高分子材料已自成体系,成为高分子材料科学与工程中的一个重要的分支。

一、特种高分子材料的定义

高分子材料按其使用特性可分为通用高分子材料、工程高分子材料和特种高分子材料。通用高分子材料和工程高分子材料大部分属于结构高分子材料,也有部分属于特种高分子材料的范畴。绝大多数特种高分子的材料属于功能高分子材料。

结构高分子材料最基本的特性是具有高的比强度和比刚度,可代替金属作为结构材料,如我们熟知的工程塑料和聚合物基复合材料等。一般高分子都具备以下的一些特性,如美观、质轻、比强度高、力学强度范围宽,从柔性、弹性、韧性到刚性都有相应的材料,其耐磨性好,具有防腐、隔热、绝缘、吸波、消音、减震等性能。

特种高分子材料,一般认为,是指除了具有一般的力学性能之外,还具有特定功能或突出性能的高分子材料。所谓性能,是指材料对外部作用的抵抗特性,如对外力的抵抗表现为材料的强度、模量,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某种能量和信号时,材料内部发生质和量的变化而产生输出和转化的特性。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,如导电性、磁性、光导性、压电性、药物缓释性、光化学反应性等,都属于“功能”的范畴。但是,性能和功能间的含义有时是相互交叉的,不能截然分开。在功能的定义中我们可以看出,性能实际上也可以看成是材料对能量或信号的输出功能。因此,按照通常的观点,“功能”往往是指除了机械特性以外的其他功能性。而所谓突出性能,与“通常”相比较,是指其具有特别优异的性能,如超高强度、特优绝缘性、耐高压、耐高温等特性。所有这些特种高分子材料有时也称之为精细高分子,其生产量较小,但附加值很高。

二、特种高分子材料的分类

特种高分子材料涉及的范围很广,品种繁多,可以有多种分类方法。如按其来源分,可分为天然特种高分子材料、半合成特种高分子材料和合成特种高分子材料三大类。天然特种高分子材料的突出代表就是生物高分子,如蛋白质、核酸、酶、多肽和血红素等,在生命现象中扮演着重要角色。例如,鳗鱼的表皮外有一层很滑的聚多糖物质,它能使污水澄清,是

一种很好的天然絮凝剂；海带等海洋生物的细胞膜具有富碘功能等。在半合成功能高分子材料中固定化酶是最重要的特种高分子材料之一。现已有许多固定化酶用于工业，如固定化的淀粉酶和糖化酶能高效地使淀粉、糊精等转化成葡萄糖，葡萄糖也可借助于固定化酶转化成高甜度的果糖。当然，在社会生活中，大部分特种高分子材料来自合成，称为合成特种高分子材料，如广泛应用于计算机制造领域的光刻胶、催化各种有机合成的高分子催化剂以及在医学领域中还在不断发展着的人工脏器。此外，还可以按功能和应用特性来分类

(一) 按传输或转化特性分类

按照材料对信号或能量进行传输和转换的作用层次，我们可以把材料分为一次功能(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) 机械功能(性能)，是指对机械力的传输性能，如强度、硬度、韧性等；
- (2) 热学功能(性能)，是指对热的传输性能，如隔热性、导热性、吸热性等；
- (3) 声学功能(性能)，是指对声波的传输特性，如吸音性、隔音性、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、磁性等；
- (5) 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、聚光性等；
- (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、基团转递作用、催化反应作用、生物化学反应、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) 机械能的转换，如压电效应、摩擦发热效应、摩擦发光效应、机械化学效应、声光效应等；
- (2) 电能的转换，如电光效应、电磁效应、电阻发热效应、电化学反应等；
- (3) 磁能的转换，如磁致伸缩效应、磁热效应、磁冷冻效应、磁化学效应等；
- (4) 热能的转换，如热弹性效应、热电效应、热刺激发光、热化学反应等；
- (5) 光能的转换，如光化学反应、光弹效应、光致发光、光磁效应、光电效应等；
- (6) 化学能的转换，如化学发光、化学电池、化学热、pH型人造肌筋等。

(二) 按照功能特性分类

日本著名功能高分子材料专家中村茂夫教授认为，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、高结晶材料等)、弹性功能材料(如弹性球、弹性贴面等)、降阻功能材料(如高分子降阻剂等)。

2. 物理化学功能材料

物理化学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、高分子驻极体、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、光导材料、光致变色材料、光电材料、光记录材料等)、声功能材料(如高分子吸音材料、声电功能高分子材料、高分子压电材料等)、其他传感材料(如温敏、湿敏高分子材料,生物、化学高分子传感器等)。

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)、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、骨科和齿科材料等)、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)、仿生高分子材料(如胰岛素、仿酶催化剂等)。

有些功能材料同时兼有多种功能、多种特性和多种用途,不同功能之间也可以相互转化并交叉。在本课程中,我们将特种高分子材料分为化学功能高分子材料、分离功能高分子材料、物理功能高分子材料和生物医用功能高分子材料四大系列。

第二节 特种高分子材料的功能设计

所谓特种高分子的功能设计,就是对高分子的结构进行设计,使之具有一次功能或二次功能。为此,必须首先了解高分子结构和性能间的关系,然后根据所需功能设计分子结构,通过合成和加工制备特种高分子。

一、功能设计的主要途径

(一) 通过一次结构的分子设计,赋予材料功能性

例如,要设计感光性高分子,可以在高分子的结构中引入感光性基团。分子设计完成后,应选择合适的制备方法。功能高分子的合成主要通过两种途径。

1. 含有功能基的单体经过加聚或缩聚等反应制取

此法的优点是功能基含量高,在链上的分布均匀。但一般这种单体的合成比较困难,功能基和可聚合的基团都有反应活性,在合成过程中要注意保护。因而这些单体比较昂贵

2. 利用现有的合成或天然高分子,通过高分子化学反应引入功能基

此法的优点是高分子骨架是现成的,品种多,来源广,价格低廉。例如聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚酰胺、聚丙烯酸、羧甲基纤维素和甲壳胺等均可作为高分子母体。但是,在进行高分子反应时,反应不可能百分之百地完成,尤其是在多步反应中制得的产物内含有未反应的官能团,且功能基在分子链上的分布也不均匀。尽管如此,目前大多数特种高分子还是利用各种高分子母体进行高分子化学反应来制取。

(二) 通过二次或三次结构设计,赋予材料功能性

有时,高分子只需通过改变链的构象或结晶形态、取向态结构等二次或三次结构即可具备功能性。例如,高分子材料通过薄膜化可以制得各种分离膜,这些分离膜广泛应用于反渗透、透析、超过滤等膜分离工艺中;某些高分子材料通过纤维化可制得塑料光导纤维。又如,

高分子薄膜在一定温度下置于直流电场中可以制得驻极体；人造肌肉的伸缩机制、药物的某些智能控释机制等则是靠链的形态变化来完成的；而液晶态结构则可以赋予材料更加迷人的特性和功能。

(三) 通过高次结构设计, 制造复合型功能高分子

通过两种或两种以上的具有不同功能或性能的材料进行复合, 制成复合型功能材料, 是目前制造功能材料所广泛采用的方法, 具有工艺简单、材料来源丰富、价格低廉等优点。例如, 在绝缘高分子材料中掺入导电填料(如炭黑、金属粉末), 当填料的浓度达到一定程度后, 可在高分子材料内形成特定的导电网络结构, 成为导电高分子材料; 在共轭共聚物(如聚乙炔)中加入少量的掺杂剂(如 HIO_4 , AsF_6 , Na 等), 其导电率有很大的增加, 具有导体的性能; 加入磁性填料(如铁氧体或稀土类磁粉)就可制得高分子磁性材料等

二、特种高分子的制备方法

(一) 功能性单体的聚合

由功能性单体制得的特种高分子, 其功能基在分子链上分布均匀, 每一个链节都含有一个功能基团, 聚合物中功能基含量很高。例如聚乙烯基吡啶是一种高分子配体, 它由乙烯基吡啶经自由基聚合而成; 聚甲基丙烯酸羟乙酯是亲水性高分子, 可用于接触式眼镜和医用覆膜, 它可以由甲基丙烯酸羟乙酯聚合而成; 共轭高分子是赋予高分子以导电特性的一种结构材料, 其单体如乙炔、苯胺等来源十分广泛。但也有相当多的功能高分子的单体很难制得, 或者制备过程复杂、步骤繁琐, 或者副反应多、产率很低。如果功能基和可聚合的基团都有反应活性, 在合成时还要注意保护。有的单体制备时毒性大, 难以控制。例如, 氯甲基苯乙烯是一种很有用的单体, 由它可制取很多功能高分子, 但是生产这种单体不仅步骤多, 对

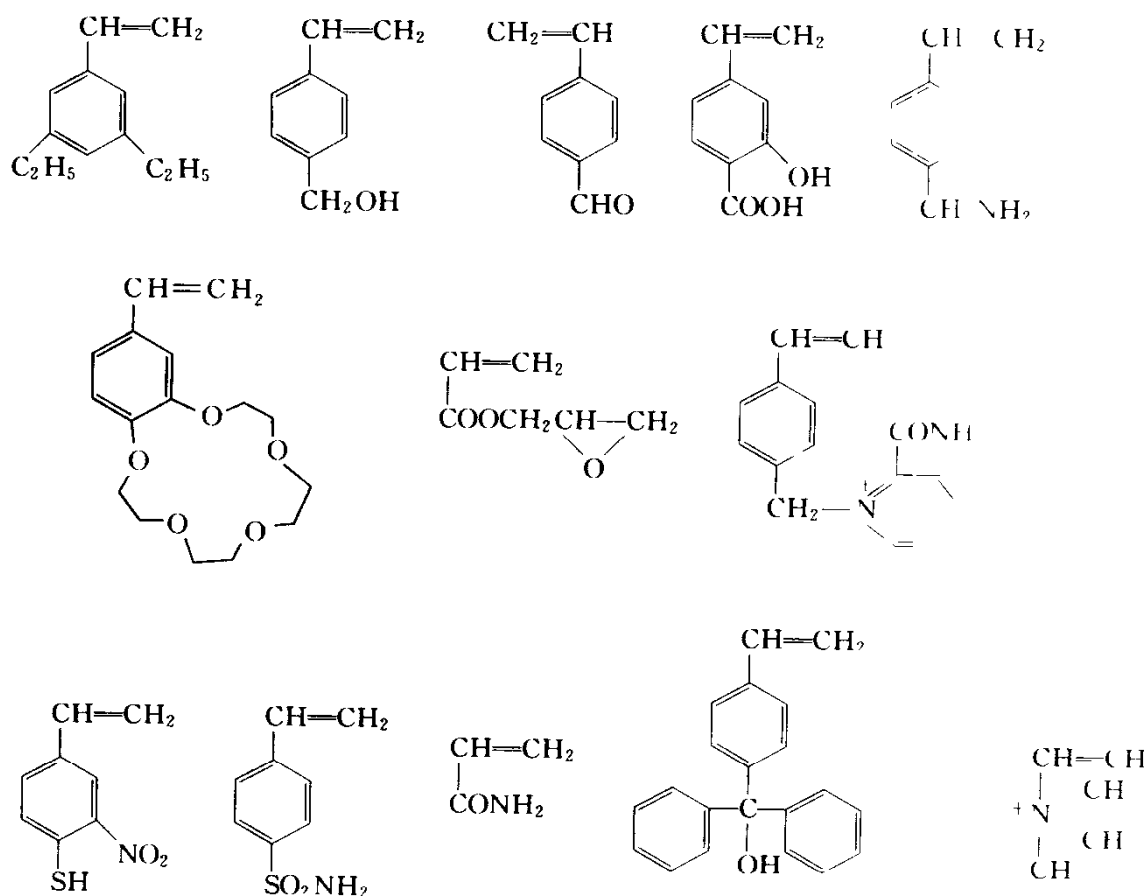


图 1-1 一些功能性单体的结构式

设备腐蚀性强,而且中间产品刺激性强,特别是采用氯甲醚法生产时的原料二氯甲醚是强致癌物质,因此,工业化生产目前尚有一定的难度。加上分离提纯上的问题等,一般而言,功能性单体合成时比较麻烦,因此成本也比较高。尽管如此,人们已经研制出了大量的功能性单体,如图 1-1 所示的具有配位基团的单体可用于制备高分子金属络合物,也可用于制备螯合树脂。在显示其他特性,如导电性、感光性、生物相容性等方面,人们也研制出了大量带有功能基的单体。

(二) 现有高分子的改性

利用高分子化学反应制取特种高分子,其主要优点是高分子骨架是现成的,可选择的高分子母体品种多,价格低廉,原料来源丰富。但是,在进行高分子化学反应时,反应不可能百分之百地完成。尤其是在多步高分子化学反应中制得的产品内含有未反应的功能基,功能基在分子链上的分布也不均匀,功能基含量较低,有时还会产生一些副反应等。当然,在某些场合,如用于多肽固相合成时的 Merrifield 树脂,要求树脂中的氯甲基含量很低,采用条件温和的氯甲基化反应却有利于达此目的。目前,大多数功能高分子是利用各种高分子骨架进行高分子化学反应来制取的。它还可以以具有配位基团的高分子为骨架,采用金属络合物的形式进一步引入功能基来达到功能化的目的。

在特种高分子中,可利用的高分子骨架品种很多,有聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸类、聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚乙烯亚胺、纤维素、淀粉、甲壳素等,尤以聚苯乙烯应用最多。这是因

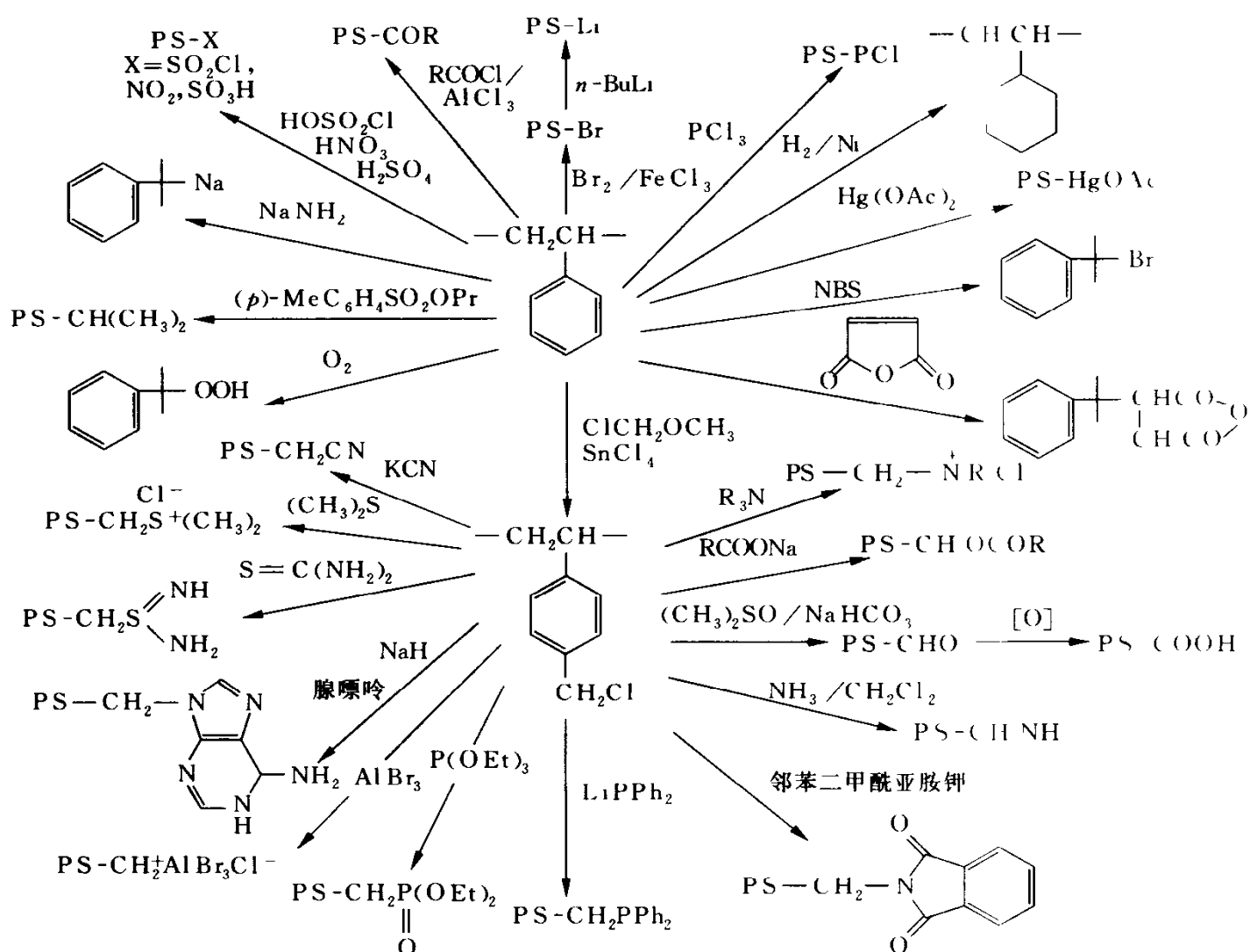


图 1-2 聚苯乙烯改性反应示意图

为,一方面,聚苯乙烯价格低廉,聚合方法多样,终产品形态可调性好;另一方面,聚苯乙烯上有苯环可以起一系列的芳香族的取代反应,苯环上的 α -位上又有活泼的叔氢也可以起化学反应。图 1-2 是聚苯乙烯所能进行的部分化学改性反应示意图。其他如聚氯乙烯、聚乙烯醇等也有很多应用。

第三节 特种高分子材料的发展前景

作为特种高分子材料的离子交换树脂,远在 20 世纪 30 年代就已开发。但那时,合成高分子工业刚刚建立,开发和生产通用高分子是人们的主要目标,而用于指导高分子合成与加工的理论刚开始建立。直到二次大战以后,高分子工业迅速发展,特种高分子才逐渐崭露头角。其重大发展是在 20 世纪 60 年代以后,推动其发展的动力主要是经济发展的需要、现代科技的需要和高分子科学发展的需要。

一、经济发展的需要

20 世纪 60 年代后高分子工业已基本完善,解决了人们的衣着、日用品和工业材料的需求。从品种上说,发展了通用高分子、工程高分子和特种高分子三大系列。通用高分子和工程高分子的世界总产量每年已超过几千万吨,特种高分子的总产量每年也有几十万吨。

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料去制备价值更高的产品。特种高分子在这种外部条件促使下迅速地发展了起来。

二、现代科技的需要

20 世纪 80 年代末,科学技术有了迅速的发展。能源、电子和信息以及生命科学等领域的发展对高分子材料提出了新的要求,以满足航天航空、电子信息、物质的传输和分离、能源的传输和存储以及高效高选择性反应催化等方面的需求。如太阳能的利用,单晶硅还不能达到满意的能量转换效率,为此,人们把注意力转向低能耗的、可高效转换太阳能的功能高分子材料上。而氢能源的利用则使高分子分离膜有了长足的发展。

三、高分子科学发展的必然

20 世纪 50 年代以后,高分子工业有了很大的发展,已取得材料工业的主导地位,在高分子合成、结构、性质和加工方面建立了比较完整的科学体系,这就为开发高功能和高性能的高分子材料提供了坚实的科学和技术基础。由此可见,特种高分子材料的发展是与现代科学技术和高分子科学与工程相互促进的结果。

已经开发的特种高分子材料主要有高分子试剂和高分子催化剂,离子交换树脂、功能性分离膜、高吸水性树脂和高分子絮凝剂,光学塑料和光纤、高分子非线性光学材料和感光性高分子材料,导电高分子、信息转换及信息记录材料、高分子热电、压电材料、高分子驻极体、生物医用高分子等。上述这些材料涵盖了化学物理、电子信息、能源、运输、医疗卫生、农业

及日用等多个方面。由于特种高分子材料具有各种奇特的功能和特别突出的高性能,其发展潜力是巨大的。随着生产和科学技术的发展,对材料提出了各种各样的新的要求,将有更多的新型特种高分子材料出现。目前,人类正向着宇宙、深海和地下,向着未知的世界探索。如同追求没有尽头的美景一样,新型材料也正向着“功能更好”、“性能更佳”、“智能化更高”、“成本更低”的目标不断地发展。尤其是随着高度信息化社会的到来,对新型材料的需求将急剧增加。总的说来,今后高分子材料发展的主要趋势是:

(1) 高性能化。为满足航天航空、电子信息、汽车工业、家用电器等技术领域的需要,要求材料的机械强度、耐热性、耐久性、耐腐蚀性等性能进一步提高。

(2) 高功能化。包括电磁功能、光学功能、物质传输、分离功能、催化功能、生物功能和力学功能高分子材料等。该领域充满了活力。

(3) 复合化。博采众长的复合代表了材料的发展方向,而高性能结构复合材料(ACM)是新材料革命的一个重要方向。

(4) 精细化。电子技术、信息技术的变化日新月异,要求材料及加工工艺进一步向高纯度、超净化、精细化、功能化方向发展,有机电子材料由此应运而生,如导体、半导体、超导体、非线性光学材料、铁磁体、光导体等。

(5) 智能化。智能化是使材料本身带有生物所具有的高级功能。如具有预知预告性、自我诊断和修复、自我增殖、识别能力、刺激反应性、环境应答性等。从功能材料到智能材料是材料科学的一大飞跃。

本课程主要介绍各种功能的高分子材料,包括化学反应功能高分子材料、分离功能高分子材料、光功能高分子材料、电磁功能高分子材料、生物医用高分子材料等。

思 考 题

1. 指出特种高分子材料的特点。它与分子结构有何关系?
2. 说明制备特种高分子材料的途径,并比较各种方法的优缺点。
3. 谈谈你对特种高分子材料发展前景的看法。

第二章 化学功能高分子材料

第一节 高分子效应

能够参与化学反应并对化学反应起特殊作用的高分子材料就是化学功能高分子材料。它包括高分子试剂和高分子催化剂两大类。

对于低分子反应,反应物与反应产物都是低分子,分离一般比较复杂。如果反应体系中有高分子参与,高分子首先与一个反应物生成带反应基团的高分子化合物,它可以进一步与另一个反应物发生反应,生成低分子产物,并还原出高分子化合物。这样,产物与反应物间的分离就比较方便了。这一过程可简单地表示为:

低分子反应 $A + B \longrightarrow AB$,

高分子参与 $A + P \longrightarrow PA$,

$PA + B \longrightarrow P + AB$, 或 $PA + B \longrightarrow P-AB \longrightarrow P + AB$ 。

高分子参与的结果,不仅使分离变得容易,而且在反应中还可以引入一些特殊的效应,使反应速率得以加快、选择性得以提高等,还可以使反应试剂的一些性质得以改善。上述反应体系中,PA称为高分子试剂,它具有较强的反应活性,直接参与合成反应,如氧化还原树脂、高分子卤化剂、高分子酰化试剂等。P称为高分子催化剂或高分子反应促进剂,它虽然也参与了反应,并使反应速率或选择性得以增加,但其自身在反应前后没有发生变化,如离子交换树脂、高分子金属络合物、固定化酶等。

高分子在化学反应过程中已有广泛应用,它包括高分子试剂、高分子载体上的固相合成、高分子催化剂、高分子固定化酶等,与生物化学、有机合成、特殊分离、有机金属化合物、分析化学等有着极为密切的关系。利用高分子的化学过程可归纳如表2-1所示。

表 2-1 利用高分子进行的化学过程

化学过程或试剂的类型	所用的聚合物性质
催化剂 特殊分离 转递试剂 载体及保护基	与低分子化合物容易分离
高度稀释 高度浓缩	固定低分子化合物
选择反应、加速反应	高分子效应(微环境效应)
分析、合成	高分子试剂之间的相互难接近性