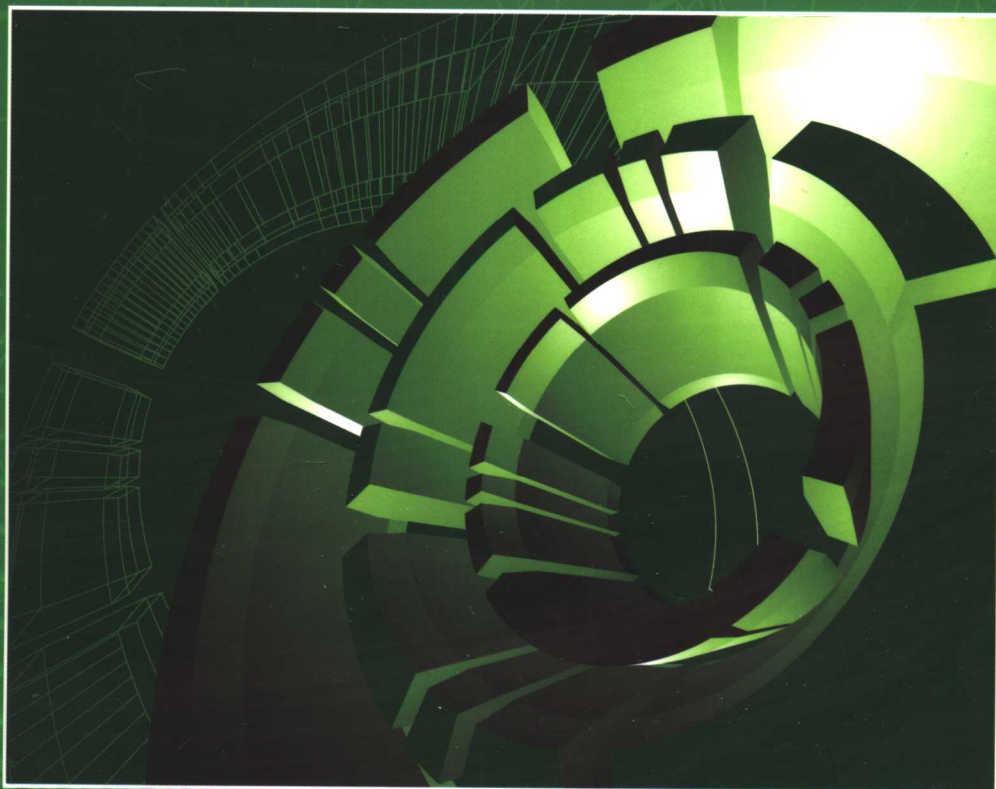
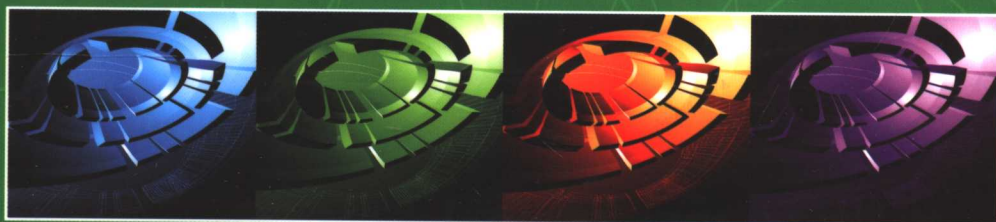


高等学校教材

# 功能高分子材料

GONGNENG GAOFENZI CAILIAO

焦 剑 姚军燕 主编



化学工业出版社

本书根据高分子材料与工程、复合材料等专业特点,主要论述了在工程上应用较广和具有重要应用价值的一些功能高分子材料品种。如已发展较为成熟的离子交换树脂、吸附树脂、液晶高分子、电功能高分子、高分子分离膜等,对它们的研究和发展方向以及最新成果作了一定的介绍,同时对于一些新的功能高分子材料如形状记忆高分子、智能型凝胶、压电材料等智能型高分子也有所涉及。在阐述这些材料时,着重强调基本概念、基本原理,阐明了功能高分子材料的结构和组成与功能性之间的关系,同时对功能高分子材料的发展也作了扼要的介绍。

本书可作为高等学校高分子材料、复合材料、应用化学等相关专业的研究生和本科生的教学用书,也可供从事功能高分子材料生产和研究的科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

功能高分子材料/焦剑,姚军燕主编. —北京:化学工业出版社, 2007. 7  
高等学校教材  
ISBN 978-7-122-00821-3

I. 功… II. ①焦…②姚… 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(2007)第 103026 号

---

责任编辑:杨 菁  
责任校对:宋 夏

文字编辑:王 琪  
装帧设计:张 辉

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 570 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

## 前 言

功能高分子材料在近年来的研究中发展相当快,并且取得了很大的成就。功能高分子材料作为高分子材料的一个分支已有相当长的历史,最初用酚醛树脂作为离子交换树脂就是典型的材料功能性的体现。但这一概念的提出却是近几十年的事,它在高分子材料科学中所占的地位也越来越重要,人们对于材料的功能性的发掘一直热情不减,并在近年来发表了大量的研究论文和综述。

目前国内许多院校已将“功能高分子材料”作为高分子材料专业的专业课程,也出版了一些专著和教材,同时功能高分子材料的迅速发展也使其概念和研究领域不断扩展,不仅原有的内容在不断更新,还出现了诸如智能型功能高分子、纳米材料结构等新的研究领域。大量的资料散见于专利和专业杂志中。

功能高分子材料不是基础学科,是高分子科学各个基础学科与其他学科领域、应用领域相互交叉发展形成的。作者根据本专业的特点以及多年的教学和科研经验,查阅了大量的相关资料和专著,编写了这本教材。本教材主要论述了在工程上应用较广和具有重要应用价值的一些功能高分子材料品种。如已发展较为成熟的离子交换树脂、吸附树脂、液晶高分子、电功能高分子、高分子分离膜等,对它们的研究和发展方向以及最新成果作了一定的介绍,同时对于一些新的功能高分子材料如形状记忆高分子、智能型凝胶、压电材料等智能型高能高分子也有所涉及。目的在于阐明材料的结构和组成与功能性之间的关系,为材料的设计和应用提供一定的借鉴,因此强调基本概念、基本原理,对其发展也作了扼要的介绍。

本教材的第1~3, 6, 8, 10~11章由焦剑编写,第4~5, 7, 9章由姚军燕编写,第12章由孔德鹏编写。全书由焦剑和姚军燕主编。孔德鹏、胡巧青、张猛、蒋晓琼、穆承广对文稿进行了细致的校订,王汝敏教授对全文进行细致的评阅,并提出宝贵的意见和建议,在此表示由衷的谢意。

由于功能高分子材料自身结构的复杂性,以及研究内容涉及很多跨学科的知识,特别是限于编者的学识水平,文中难免有遗漏和不当之处。此外,很多相关内容涉及一些正在快速发展的新兴边缘学科,目前还没有得到一致认可的科学结论。因此,本书给出的内容还很不完善、系统。本教材所涉及的只能是其中的一些内容,希望读者通过学习能建立起基本的概念,为功能高分子的学习打下基础。同时,书中不妥之处在所难免,恳切希望能够得到相关专家和广大读者的批评指正。

编者

2006年12月

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 .....                | 1  |
| 1.1 功能高分子材料的概念及研究内容 .....     | 1  |
| 1.2 功能高分子材料的分类和特点 .....       | 2  |
| 1.3 功能高分子材料的功能与结构的关系 .....    | 4  |
| 1.3.1 高分子骨架与高分子材料功能性的关系 ..... | 4  |
| 1.3.2 官能团与功能高分子材料功能性的关系 ..... | 5  |
| 1.4 功能高分子材料的制备 .....          | 6  |
| 1.5 功能高分子材料发展概况与展望 .....      | 8  |
| 1.5.1 聚合物纳米复合材料和分子自组装 .....   | 8  |
| 1.5.2 智能型高分子材料 .....          | 9  |
| 1.5.3 降解高分子材料 .....           | 10 |
| 思考题 .....                     | 10 |
| 参考文献 .....                    | 10 |
| 第 2 章 吸附分离高分子材料 .....         | 12 |
| 2.1 吸附树脂 .....                | 13 |
| 2.1.1 吸附树脂的分类 .....           | 13 |
| 2.1.2 吸附树脂的制备技术及主要品种 .....    | 14 |
| 2.1.3 吸附树脂的性能及吸附分离原理 .....    | 20 |
| 2.1.4 吸附树脂的应用 .....           | 24 |
| 2.2 离子交换树脂 .....              | 26 |
| 2.2.1 离子交换树脂的分类 .....         | 26 |
| 2.2.2 离子交换树脂的合成 .....         | 28 |
| 2.2.3 离子交换树脂的性能 .....         | 34 |
| 2.2.4 离子交换树脂的工作原理 .....       | 35 |
| 2.2.5 离子交换树脂的性能劣化 .....       | 38 |
| 2.2.6 离子交换树脂的应用 .....         | 38 |
| 2.3 螯合树脂 .....                | 43 |
| 2.3.1 $\beta$ -二酮螯合树脂 .....   | 43 |
| 2.3.2 酚类螯合树脂 .....            | 44 |
| 2.3.3 羧酸型螯合树脂 .....           | 44 |
| 2.3.4 冠醚型螯合树脂 .....           | 44 |
| 2.3.5 含有氨基的螯合树脂 .....         | 44 |
| 2.3.6 含有羧基结构的螯合树脂 .....       | 45 |
| 2.3.7 含硫原子的螯合树脂 .....         | 45 |
| 2.4 高吸水性树脂 .....              | 46 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 2.4.1 高吸水性树脂的分类及制备 .....      | 46 |
| 2.4.2 高吸水性树脂的吸水机理 .....       | 49 |
| 2.4.3 高吸水性树脂的性能 .....         | 50 |
| 2.4.4 高吸水性树脂的应用 .....         | 52 |
| 2.5 高分子絮凝剂 .....              | 53 |
| 2.5.1 絮凝剂的分类 .....            | 53 |
| 2.5.2 高分子絮凝剂的作用原理 .....       | 55 |
| 2.5.3 影响有机高分子絮凝剂絮凝效果的因素 ..... | 56 |
| 2.5.4 高分子絮凝剂的适用范围 .....       | 58 |
| 思考题 .....                     | 59 |
| 参考文献 .....                    | 59 |

### 第3章 高分子分离膜 ..... 61

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 3.1 概述 .....             | 61 |
| 3.1.1 膜分离技术的发展 .....     | 61 |
| 3.1.2 膜分离的特点 .....       | 62 |
| 3.1.3 高分子分离膜的定义及分类 ..... | 62 |
| 3.1.4 膜分离过程及膜组件 .....    | 63 |
| 3.2 高分子分离膜的分离原理 .....    | 65 |
| 3.2.1 多孔膜的分离原理 .....     | 65 |
| 3.2.2 致密膜的分离原理 .....     | 66 |
| 3.3 高分子分离膜的材料 .....      | 68 |
| 3.3.1 纤维素衍生物类 .....      | 68 |
| 3.3.2 聚砜类 .....          | 69 |
| 3.3.3 聚酰胺类及聚酰亚胺类 .....   | 69 |
| 3.3.4 聚酯类 .....          | 69 |
| 3.3.5 聚烯烃类 .....         | 69 |
| 3.3.6 乙烯基类高聚物 .....      | 69 |
| 3.3.7 有机硅聚合物 .....       | 70 |
| 3.3.8 含氟聚合物 .....        | 70 |
| 3.3.9 甲壳素类 .....         | 71 |
| 3.3.10 高分子合金膜 .....      | 71 |
| 3.3.11 液晶复合高分子膜 .....    | 71 |
| 3.4 高分子分离膜的制备 .....      | 72 |
| 3.4.1 烧结法 .....          | 72 |
| 3.4.2 拉伸法 .....          | 72 |
| 3.4.3 径迹蚀刻法 .....        | 72 |
| 3.4.4 相转化法 .....         | 73 |
| 3.4.5 复合膜的制备 .....       | 74 |
| 3.4.6 聚合物/无机支撑复合膜 .....  | 75 |
| 3.4.7 高分子分离膜制备的新方法 ..... | 75 |
| 3.5 膜过程及其应用 .....        | 76 |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 3.5.1 渗透 .....              | 77         |
| 3.5.2 压力驱动的膜过程 .....        | 77         |
| 3.5.3 浓度差驱动的膜分离过程 .....     | 80         |
| 3.5.4 电场力驱动膜过程 .....        | 82         |
| 思考题 .....                   | 83         |
| 参考文献 .....                  | 84         |
| <b>第4章 电功能高分子材料</b> .....   | <b>86</b>  |
| 4.1 概述 .....                | 86         |
| 4.1.1 材料的导电性能 .....         | 86         |
| 4.1.2 高分子材料的导电特点 .....      | 87         |
| 4.1.3 导电高分子材料的分类 .....      | 87         |
| 4.2 复合型导电高分子材料 .....        | 88         |
| 4.2.1 复合型导电高分子材料的基本概念 ..... | 88         |
| 4.2.2 复合型导电高分子材料的导电机理 ..... | 89         |
| 4.2.3 含金属聚合物的导电性 .....      | 91         |
| 4.2.4 含炭黑聚合物的导电性 .....      | 92         |
| 4.2.5 复合型导电高分子材料的应用 .....   | 94         |
| 4.3 结构型导电高分子材料 .....        | 95         |
| 4.3.1 电子导电高聚物 .....         | 95         |
| 4.3.2 离子导电高聚物 .....         | 106        |
| 4.4 电致发光高聚物 .....           | 108        |
| 4.4.1 电致发光的机理 .....         | 109        |
| 4.4.2 电致发光高聚物 PPV .....     | 110        |
| 4.4.3 电致发光聚合物器件 .....       | 110        |
| 4.4.4 高分子电致发光材料的应用 .....    | 111        |
| 4.5 电致变色高聚物 .....           | 112        |
| 4.5.1 高分子电致变色材料及其变色机理 ..... | 113        |
| 4.5.2 电致变色高分子材料的应用 .....    | 115        |
| 4.6 高分子压电材料 .....           | 116        |
| 4.6.1 材料的压电效应及表征 .....      | 116        |
| 4.6.2 压电高分子材料的种类 .....      | 116        |
| 4.6.3 高分子压电材料的应用 .....      | 119        |
| 4.7 超导高分子 .....             | 120        |
| 4.8 电功能高分子材料的应用及进展 .....    | 121        |
| 思考题 .....                   | 121        |
| 参考文献 .....                  | 121        |
| <b>第5章 光功能高分子材料</b> .....   | <b>123</b> |
| 5.1 概述 .....                | 123        |
| 5.1.1 光功能高分子材料及其分类 .....    | 123        |
| 5.1.2 光物理和光化学原理 .....       | 124        |

|       |                      |     |
|-------|----------------------|-----|
| 5.1.3 | 光化学反应 .....          | 126 |
| 5.1.4 | 感光高分子体系的设计与构成 .....  | 128 |
| 5.2   | 光敏涂料及光敏胶 .....       | 129 |
| 5.2.1 | 光敏涂料体系的构成 .....      | 129 |
| 5.2.2 | 可视光固化材料 .....        | 134 |
| 5.2.3 | 光敏涂料的光固化反应 .....     | 134 |
| 5.3   | 光致抗蚀剂 .....          | 135 |
| 5.3.1 | 光致抗蚀剂的性能 .....       | 136 |
| 5.3.2 | 负性光致抗蚀剂(光刻胶) .....   | 137 |
| 5.3.3 | 正性光致抗蚀剂(光刻胶) .....   | 140 |
| 5.3.4 | 深紫外线抗蚀剂 .....        | 141 |
| 5.3.5 | 电子束和X射线抗蚀剂 .....     | 141 |
| 5.3.6 | 耐热性光致抗蚀剂 .....       | 142 |
| 5.4   | 高分子光稳定剂 .....        | 143 |
| 5.4.1 | 光稳定剂的作用机制 .....      | 143 |
| 5.4.2 | 高分子光稳定剂的种类与应用 .....  | 144 |
| 5.5   | 光致变色高分子材料 .....      | 146 |
| 5.5.1 | 概述 .....             | 146 |
| 5.5.2 | 光致变色原理 .....         | 146 |
| 5.5.3 | 光致变色高聚物 .....        | 146 |
| 5.5.4 | 光致变色高分子中的光力学现象 ..... | 149 |
| 5.5.5 | 光致变色高分子材料的应用 .....   | 149 |
| 5.6   | 光导电高分子材料 .....       | 150 |
| 5.6.1 | 光导电机理与结构的关系 .....    | 150 |
| 5.6.2 | 光导电聚合物的应用 .....      | 155 |
| 5.7   | 光学塑料与光纤 .....        | 157 |
| 5.7.1 | 塑料透镜 .....           | 157 |
| 5.7.2 | 光盘基材 .....           | 158 |
| 5.7.3 | 塑料光纤 .....           | 158 |
|       | 思考题 .....            | 159 |
|       | 参考文献 .....           | 159 |

## 第6章 环境降解高分子材料 ..... 161

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 6.1   | 概述 .....              | 161 |
| 6.2   | 光降解高分子材料 .....        | 162 |
| 6.2.1 | 光降解机理 .....           | 162 |
| 6.2.2 | 光降解高分子材料及制备 .....     | 165 |
| 6.2.3 | 光降解塑料的应用 .....        | 167 |
| 6.3   | 生物降解高分子材料 .....       | 168 |
| 6.3.1 | 生物降解高分子材料的概念及分类 ..... | 168 |
| 6.3.2 | 天然生物降解高分子材料 .....     | 170 |
| 6.3.3 | 微生物合成降解高分子材料 .....    | 176 |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 6.3.4 化学合成的高分子 .....            | 178        |
| 6.3.5 光-生物双降解塑料 .....           | 181        |
| 6.4 生物降解复合材料 .....              | 181        |
| 6.5 可生物降解的聚合物纳米微粒 .....         | 182        |
| 思考题 .....                       | 183        |
| 参考文献 .....                      | 183        |
| <b>第7章 生物医用高分子材料 .....</b>      | <b>185</b> |
| 7.1 概述 .....                    | 185        |
| 7.1.1 生物医用高分子材料发展简史 .....       | 185        |
| 7.1.2 医用高分子材料的分类 .....          | 186        |
| 7.1.3 对医用高分子材料的基本要求 .....       | 187        |
| 7.1.4 医用高分子材料的应用 .....          | 188        |
| 7.1.5 生物医用高分子材料的发展趋势 .....      | 188        |
| 7.2 生物医用高分子材料的生物相容性和生物学评价 ..... | 189        |
| 7.2.1 生物相容性概念和原理 .....          | 189        |
| 7.2.2 生物相容性分类 .....             | 190        |
| 7.2.3 生物相容性评价 .....             | 191        |
| 7.3 血液净化高分子材料 .....             | 192        |
| 7.3.1 血液净化膜材料 .....             | 192        |
| 7.3.2 血液净化吸附材料 .....            | 194        |
| 7.4 生物吸收性高分子材料 .....            | 195        |
| 7.4.1 生物吸收性高分子材料的基本性能 .....     | 196        |
| 7.4.2 生物吸收性高分子材料 .....          | 197        |
| 7.4.3 生物吸收性高分子材料的应用 .....       | 201        |
| 7.5 生物惰性高分子材料 .....             | 202        |
| 7.5.1 医用有机硅高分子 .....            | 202        |
| 7.5.2 聚氨酯 .....                 | 203        |
| 7.5.3 聚丙烯酸酯及其衍生物 .....          | 204        |
| 7.5.4 聚四氟乙烯 .....               | 204        |
| 7.6 生物活性高分子材料 .....             | 204        |
| 7.6.1 表面肝素化高分子材料 .....          | 205        |
| 7.6.2 酶、抗体的固定化 .....            | 205        |
| 7.6.3 组织工程支架材料 .....            | 207        |
| 7.7 高分子材料在药学中的应用 .....          | 209        |
| 7.7.1 高分子药物 .....               | 209        |
| 7.7.2 药用高分子辅料 .....             | 211        |
| 7.7.3 高分子药物控制释放体系 .....         | 211        |
| 思考题 .....                       | 213        |
| 参考文献 .....                      | 213        |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <b>第 8 章 智能高分子材料</b>    | 215 |
| 8.1 智能型高分子凝胶            | 215 |
| 8.1.1 凝胶的溶胀及体积相转变       | 216 |
| 8.1.2 高分子凝胶的响应          | 218 |
| 8.1.3 智能型高分子凝胶的应用       | 223 |
| 8.2 形状记忆功能高分子材料         | 225 |
| 8.2.1 高分子的形状记忆原理        | 225 |
| 8.2.2 形状记忆高分子的特点        | 227 |
| 8.2.3 形状记忆高分子材料的品种      | 228 |
| 8.2.4 形状记忆高分子材料的应用      | 231 |
| 8.3 智能型高分子复合材料          | 232 |
| 8.3.1 复合材料的自监控          | 233 |
| 8.3.2 复合材料的自修复          | 234 |
| 8.4 其他智能型高分子            | 235 |
| 8.4.1 智能型液晶高聚物          | 235 |
| 8.4.2 生物工程用智能型高分子       | 235 |
| 8.4.3 智能高聚物微球           | 236 |
| 8.4.4 智能高分子膜            | 236 |
| 8.4.5 智能高分子纤维           | 236 |
| 思考题                     | 237 |
| 参考文献                    | 237 |
| <b>第 9 章 液晶高分子</b>      | 240 |
| 9.1 概述                  | 240 |
| 9.1.1 高分子液晶的发展概况        | 240 |
| 9.1.2 液晶的特性             | 241 |
| 9.1.3 液晶的分类             | 241 |
| 9.2 高分子液晶的分子结构及液晶的高分子理论 | 244 |
| 9.2.1 高分子液晶的典型化学结构      | 244 |
| 9.2.2 影响聚合物液晶形态与性能的因素   | 247 |
| 9.2.3 液晶的高分子理论          | 247 |
| 9.3 高分子液晶材料的表征方法        | 248 |
| 9.3.1 热台偏光显微镜法          | 248 |
| 9.3.2 差示扫描量热法           | 249 |
| 9.3.3 X 射线衍射法           | 249 |
| 9.3.4 核磁共振光谱法           | 250 |
| 9.4 液晶高分子的合成方法及性能       | 250 |
| 9.4.1 溶致型侧链高分子液晶        | 250 |
| 9.4.2 溶致型主链高分子液晶        | 252 |
| 9.4.3 热致型侧链高分子液晶        | 254 |
| 9.4.4 热致型主链高分子液晶        | 259 |
| 9.4.5 其他液晶高分子           | 262 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 9.5 液晶高分子材料的新发展 .....                | 264 |
| 9.5.1 功能性液晶高分子 .....                 | 264 |
| 9.5.2 组合型液晶高分子 .....                 | 267 |
| 9.5.3 分子间氢键作用液晶高分子、液晶离聚物和液晶网络体 ..... | 268 |
| 9.6 液晶高分子材料的应用 .....                 | 270 |
| 9.6.1 高强高模材料 .....                   | 270 |
| 9.6.2 液晶复合材料 .....                   | 271 |
| 9.6.3 信息存储介质 .....                   | 271 |
| 9.6.4 功能液晶膜 .....                    | 272 |
| 思考题 .....                            | 272 |
| 参考文献 .....                           | 272 |

## 第10章 高分子纳米复合材料 ..... 274

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 10.1 概述 .....                 | 274 |
| 10.1.1 纳米效应 .....             | 274 |
| 10.1.2 纳米复合材料的定义及特点 .....     | 275 |
| 10.1.3 聚合物基纳米复合材料 .....       | 275 |
| 10.2 纳米复合材料的制备 .....          | 276 |
| 10.2.1 共混法 .....              | 277 |
| 10.2.2 溶胶-凝胶法 .....           | 278 |
| 10.2.3 插层法 .....              | 281 |
| 10.2.4 其他方法 .....             | 284 |
| 10.3 无机/聚合物纳米复合材料的表征与分析 ..... | 285 |
| 10.3.1 纳米材料的化学成分的表征 .....     | 285 |
| 10.3.2 纳米微粒的表征 .....          | 285 |
| 10.3.3 纳米微粒的表面分析 .....        | 286 |
| 10.4 无机/聚合物纳米复合材料的性能及应用 ..... | 287 |
| 10.4.1 力学性能 .....             | 287 |
| 10.4.2 热性能 .....              | 289 |
| 10.4.3 阻燃性 .....              | 289 |
| 10.4.4 高阻透性 .....             | 290 |
| 10.4.5 电性能 .....              | 291 |
| 10.4.6 光性能 .....              | 292 |
| 10.4.7 磁特性 .....              | 293 |
| 10.4.8 其他特性 .....             | 294 |
| 思考题 .....                     | 294 |
| 参考文献 .....                    | 295 |

## 第11章 超支化聚合物 ..... 297

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 11.1 概述 .....          | 297 |
| 11.2 超支化聚合物的结构特点 ..... | 298 |
| 11.2.1 支化度和平均支化数 ..... | 299 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 11.2.2 几何异构体 .....         | 299 |
| 11.2.3 分子量多分散性 .....       | 300 |
| 11.2.4 端基 .....            | 301 |
| 11.3 超支化聚合物的制备及改性 .....    | 301 |
| 11.3.1 缩聚反应 .....          | 301 |
| 11.3.2 活性聚合 .....          | 303 |
| 11.3.3 开环聚合 .....          | 309 |
| 11.3.4 离子聚合 .....          | 310 |
| 11.3.5 其他方法 .....          | 311 |
| 11.3.6 超支化聚合物的改性 .....     | 311 |
| 11.4 超支化聚合物的性能 .....       | 313 |
| 11.4.1 溶解性及黏度 .....        | 313 |
| 11.4.2 热性能 .....           | 314 |
| 11.4.3 力学性能和流变性能 .....     | 315 |
| 11.4.4 反应活性 .....          | 315 |
| 11.4.5 结晶性 .....           | 315 |
| 11.4.6 胶束特性 .....          | 316 |
| 11.4.7 其他性能 .....          | 316 |
| 11.5 超支化聚合物的应用 .....       | 316 |
| 11.5.1 在涂料工业中的应用 .....     | 316 |
| 11.5.2 线形超支化大分子嵌段共聚物 ..... | 317 |
| 11.5.3 在聚合物共混中的应用 .....    | 317 |
| 11.5.4 作为增韧剂的应用 .....      | 319 |
| 11.5.5 在药物缓释剂中的应用 .....    | 319 |
| 11.5.6 在其他方面的应用 .....      | 319 |
| 思考题 .....                  | 319 |
| 参考文献 .....                 | 320 |

## 第 12 章 固-固相转变高分子材料 ..... 322

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 12.1 概述 .....                  | 322 |
| 12.2 相转变材料 .....               | 323 |
| 12.2.1 PCM 的选择原则 .....         | 323 |
| 12.2.2 相转变材料的类型 .....          | 323 |
| 12.3 形状稳定相转变材料 .....           | 324 |
| 12.3.1 微胶囊包封相转变材料 .....        | 326 |
| 12.3.2 有机 PCM/高分子相转变储能材料 ..... | 328 |
| 12.3.3 聚乙二醇类形状稳定相转变材料 .....    | 329 |
| 12.3.4 高密度聚乙烯相转变材料 .....       | 330 |
| 12.4 多元醇类固-固 PCM .....         | 332 |
| 12.5 化学法合成的固-固 PCM .....       | 333 |
| 12.6 高分子及其复合潜热储能材料的应用及展望 ..... | 337 |
| 参考文献 .....                     | 337 |

# 第 1 章 绪 论

材料技术承载着当今科技的发展,反映着人类文明的进程。当今在科学界认为,电子信息、能源技术和生命科学构成了现在以及在未来很长一段时期内科技发展的领域,而其中材料是其发展的共同基础。作为材料科学的一个分支,功能高分子材料日益受到世人的瞩目,成为材料学发展中最为迅速和最有潜力的新兴学科。目前各种功能高分子材料大量涌现,与之相关的理论研究也取得了进步。功能高分子材料不仅在工农业生产、国防技术、环境保护以及生命科学等方面得到了广泛的应用,也极大地丰富了高分子化学、高分子物理及其相关学科的内容。功能高分子材料的研究涉及了相当广泛的领域,除高分子科学外,还有物理学、力学、光学、医学、电学以及生物学等。

## 1.1 功能高分子材料的概念及研究内容

在中国,高分子材料从 20 世纪 40 年代开始发展以来,至今已在国民经济和国防建设的各个领域获得了广泛的应用,成为不可缺少的材料。它已经与金属材料、陶瓷材料和复合材料构成了材料中的四大支柱材料。

从工程应用观点出发,可将高分子材料分为结构高分子材料和功能高分子材料。

结构高分子材料包含了通用高分子材料以及工程高分子材料,它们通常具有较好的力学性能。材料的性能是指材料对外部作用的表征与抵抗的特性,如对外力的抵抗表现为强度、模量,对热的抵抗表现为耐热性,对光、电、化学药品的抵抗表现为材料的耐光性、绝缘性、耐化学药品性等。这一类高分子材料通常具有高的刚度、强度和韧性,其构件能承受高的载荷而不变形或断裂,因此在部分情况下可代替金属作为结构材料,如人们所熟知的工程塑料和纤维增强树脂基复合材料(即纤维增强塑料)。除此之外,它们还具有良好的防腐、隔热、消音、减震、绝缘等性能。

功能高分子材料目前尚无严格的定义。一般认为,是指除了具有一定的力学性能之外,还具有某些特定功能(如化学性、导电性、磁性、光敏性、生物活性等)的高分子材料。所谓材料的功能,从本质上来说是指向材料输入某种能量和信息,经过材料的储存、传输或转换等过程,再向外输出的一种特性。因此材料的功能和性能之间存在着一定的区别,但材料在具备功能的同时,必须具有一定的性能。

根据功能的定义可以将材料的功能进一步分为一次功能和二次功能。

(1) 一次功能 当向材料输入的能量和信息与从材料输出的能量和信息属于同一形式时,即材料仅起能量和信息传递作用时,材料的这种功能称为一次功能。它包括:

- ① 声学功能,如吸音性、隔音性等;
- ② 热学功能,如隔热性、传热性、吸热性等;
- ③ 电磁学功能,如导电性、磁性;
- ④ 光学功能,如透光性、遮光性、反射和折射光性、偏振光性、聚光性、分光性等;
- ⑤ 化学功能,如催化作用、吸附作用、生化反应、酶反应、气体吸收等;
- ⑥ 其他功能,如电磁波特性、放射特性等。

按一次功能的概念,材料的力学性能也属于一次功能,但通常不包括在功能性中。

(2) 二次功能 当向材料输入的和输出的能量不同形式时, 材料起能量转换作用, 这种功能称为二次功能。有人把只具有二次功能的材料称为功能材料。二次功能按能量交换形式又可分为:

① 机械能与其他形式能量的交换, 如压电效应、反压电效应、磁致伸缩效应、反磁致伸缩效应、摩擦发热效应、热弹性效应、形状记忆效应、摩擦发光效应、机械化学效应、声光效应、光弹性效应等;

② 电能和其他能量的转换, 如电磁效应、电阻发热效应、热电效应、光电效应、电化学效应等;

③ 磁能和其他形式能量的转换, 如热磁效应、磁冷冻效应、光磁效应等;

④ 热能和其他形式能量的转换, 如激光加热、热刺激发光、热化学反应等;

⑤ 光能和其他形式能量的转换, 如光化学反应、光致抗蚀、光合成反应、光分解反应、化学发光、光电效应等。

由此可见功能高分子材料科学是一门应用性很强的综合性学科。根据社会发展的需求, 融合和应用高分子科学和相关科学的理论和知识, 针对功能高分子材料, 目前主要开展如下研究:

① 功能高分子的分子结构、二次结构及高次结构的设计, 以及这些层次的结构与聚合物的功能与性能之间的关系;

② 功能高分子材料的合成原理与制备方法, 多种功能结构的复合及加工工艺;

③ 功能高分子材料的应用, 各种功能及性能表征及研究方法。

## 1.2 功能高分子材料的分类和特点

对于功能高分子材料的分类并没有一个明确的标准, 常用的有根据材料的组成和结构、根据材料的来源以及材料的功能和应用特点进行的分类。但这些分类方法也不是一成不变的, 经常出现交叉, 如结构型导电高分子材料和复合型导电高分子材料等。

按照功能高分子材料的组成及结构, 可以将其分为结构型功能高分子材料和复合型功能高分子材料。所谓结构型功能高分子材料是指在大分子链中具有特定的功能基团的高分子材料, 它们的功能性是由分子中所含的特定的功能基团来体现的。复合型功能高分子材料通常指以普通高分子材料为基体或载体, 与具有某些特定功能(如导电、电磁)的其他材料以一定的方式复合而成的, 它们的功能性是由高分子材料以外的添加组分得到的。

按照功能高分子材料的来源可以将功能高分子材料分为天然功能高分子材料、半合成功能高分子材料以及合成功能高分子材料。

天然功能高分子材料的突出代表是一些生物高分子, 如酶、蛋白质、核酸、多肽等, 它们在生命活动中扮演着极其重要的角色。如海参可以在受到刺激时, 体内的组织产生收缩, 变得僵硬, 这就是一种天然的智能型凝胶。又如鳗鱼的表面有一层黏液, 这是一种聚多糖物质, 它能使水澄清, 是一种天然的高分子絮凝剂。

半合成功能高分子材料是指以天然高分子材料为主体, 通过对它们的改性而制备的功能高分子材料。如淀粉、纤维素通过化学反应可以向其上引入功能性的基团, 它们可以作为高吸水性树脂或吸油性树脂来应用。又如固定化酶, 它可以通过化学键合成或物理包埋的方式固定在天然高分子或合成高分子载体上, 从而具有良好的稳定性和特殊的反应催化活性。

上述的两类功能高分子材料通常是可以进行生物降解的, 因此具有良好的环境亲和性, 但也由于其原料来源的问题, 使其功能性的发挥受到一定的限制。目前应用最多的还是合成

的功能高分子材料。研究者可以根据功能性的需求,对其化学结构、凝聚态结构、复合结构以及宏观形态进行设计,从而充分发挥其功能性,如各种离子交换树脂、导电高分子材料、分离膜材料、生物组织工程材料、高分子药物等。在本书中也主要是对这一类功能高分子材料进行介绍,同时兼顾上述的两种类型。

通常对于功能高分子材料是按照功能和应用特点进行分类。据此大致可将功能高分子材料分为磁、热、声等八大类(表1-1),其中每一大类均包含功能高分子材料。

表1-1 功能高分子材料的分类

| 功能特性 |       | 种 类                                     | 应 用                  |
|------|-------|-----------------------------------------|----------------------|
| 化学   | 反应性   | 高分子试剂、可降解高分子                            | 高分子反应、环保塑料制品         |
|      | 吸附和分离 | 离子交换树脂、螯合树脂、絮凝剂<br>高吸水性树脂               | 水净化、分离混合物<br>保水和吸水用品 |
| 光    | 光传导   | 塑料光纤                                    | 通讯、显示、医疗器械           |
|      | 透光    | 接触眼镜片、阳光选择膜                             | 医疗、农用膜               |
|      | 偏光    | 液晶高分子                                   | 显示、记录                |
|      | 光化学反应 | 光刻胶、感光树脂                                | 电极、电池材料              |
|      | 光色    | 光致变色高分子、发光高分子                           | 防静电、屏蔽材料、接点材料        |
| 电    | 导电    | 高分子半导体、高分子导体、高分子超导体、导电塑料、透明导电薄膜、高分子聚电解质 | 透明电极、固体电解质材料         |
|      | 光电    | 光电导高分子、电致变色高分子                          | 电子照相、光电池             |
|      | 介电    | 高分子驻极体                                  | 释电                   |
|      | 热电    | 热电高分子                                   | 显示、测量                |
| 磁    | 导磁    | 塑料磁石、磁性橡胶、光磁材料                          | 显示、记录、存储、中子吸收        |
| 热    | 热变形   | 热收缩塑料、形状记忆高分子                           | 医疗、玩具                |
|      | 绝热    | 耐烧蚀塑料                                   | 火箭、宇宙飞船              |
|      | 热光    | 热释光塑料                                   | 测量                   |
| 声    | 吸音    | 吸音防震材料                                  | 建筑                   |
|      | 声电    | 声电换能材料、超声波发振材料                          | 音响设备                 |
| 机械   | 传质    | 分离膜、高分子减阻剂                              | 化工、输油                |
|      | 力电    | 压电高分子、压敏导电橡胶                            | 开关材料、机器人触感材料         |
| 生物   | 身体适应性 | 医用高分子                                   | 外科材料、人工脏器            |
|      | 药性    | 高分子药物                                   | 医疗卫生                 |
|      | 仿生    | 仿生高分子、智能高分子                             | 生物医学工程               |

必须指出,许多高分子材料同时兼有多种功能,如纳米塑料、液晶高分子;不同功能之间也可以相互转换和交叉,如光电效应实质上是一种可逆效应,具有光电效应的材料可以说具有光功能,也可以说具有电功能。上述各种功能材料在一定的条件下体现出智能化的特点。因此这种分类也不是绝对的。

功能材料通常都具有技术密集,品种多,产品少,专用性强和附加值高的特点,功能高分子材料也不例外。因此有时也把功能高分子材料称为精细高分子或特种高分子材料。但是与其他功能材料相比,功能高分子材料还具有如下的特点。

① 质量轻,通过不同的加工方法可以成型各种形状和宏观形态的制品。如可以通过常规的热塑成型制造各种复杂的具有一定体积的零部件,通过压延、吹塑以及某些特殊的方法可以方便地成膜,通过溶液或熔融纺丝等方法可以形成纤维(如光导塑料纤维),因而可广泛地满足各种应用领域的各种要求。

② 功能高分子材料可以很方便地与其他的高分子材料以化学或物理的方式复合,结构

和配方的可设计性强，这就为扩大功能高分子材料的品种和功能的扩展创造了极大的空间。

③ 有些功能高分子材料具有很高的力学性能和尺寸稳定性，可广泛应用于制作结构件，从而实现结构/功能一体化，例如，很早以前，人们就知道玻璃纤维增强塑料（或复合材料）具有低的介电损耗，可作为透（电磁）波结构材料，用于制造雷达天线罩。而金属纤维增强塑料则具有一定的导电性，可作为屏蔽电磁波的结构材料。在现代，又开发了具有吸波功能的树脂基复合材料（即隐身复合材料），作为飞机和导弹的结构件（如美国 B-2 和 F-22 等新一代隐身飞机的尾翼、机身蒙皮、机翼前缘进气道及 SSM-1 导弹弹翼部位均大量采用了吸波结构复合材料和吸波结构），可以显著地提升飞机和导弹的生存能力和突击能力。可以认为，与一般的功能材料相比，结构/功能高分子材料（或复合材料）能够更充分地发挥材料的效应，在国防和其他高科技中具有更重要的应用价值，是新材料的发展重点之一。

### 1.3 功能高分子材料的功能与结构的关系

功能高分子材料的研究目的是为现有材料的利用和新型功能的开发提供理论依据。因此研究材料的功能与结构的关系具有重要的地位。

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，主要与其结构中所含的功能基团有关，同时承载这些官能团的高分子骨架对功能性发挥也起着至关重要的作用，另外通过一些特殊的工艺所得到的凝聚态结构与宏观形态也将影响高分子材料的功能性。

#### 1.3.1 高分子骨架与高分子材料功能性的关系

高分子骨架在功能高分子材料中主要起承载官能团的作用，但高分子的结构，包括它的化学结构、分子链的结构、凝聚态结构以及其宏观形态均会对其物理化学性质及功能性的发挥产生不可忽视的影响。如离子交换树脂要求在其结构中存在着微孔，以利于被交换的离子通过，并且其分子链应当是部分交联的，以避免在某些溶剂中被溶解，且在工作条件下有良好的力学性能、耐热性、耐化学药品性等。高分子功能膜材料要求聚合物要有微孔结构，或者具有与被分离物质的亲和作用，以利于扩散功能，满足被分离物质在膜中的选择性透过功能。某些导电高分子要求其在化学结构中存在共轭的结构，以利于电子形成通路，但这种共轭结构又将影响其溶解性、熔融性，并最终影响到它的加工性能，对此需要对其高分子骨架进行一定的改性，以改善其加工性能。

高分子材料根据其化学形态，可以分为线形高分子、支化高分子、交联高分子以及树形高分子，不同的化学形态对其物理化学性质的影响是不同的。

线形聚合物分子呈现线状，没有或较少分支，其聚集态结构可以为非晶态或者不同程度的结晶态。线形聚合物在适宜的溶剂中可以形成分子分散态溶液，因此在功能高分子材料的制备和加工过程中溶剂的选取较为容易。某些线形高分子其玻璃化温度较低，小分子和离子在其中比较容易进行扩散与传导，这一点在聚合物电解质以及离子导电型高聚物中是相当重要的。但是这种易于溶解的性质在某些情况下则会降低它的机械强度和稳定性，如作为离子交换树脂、高分子反应试剂、高吸水性树脂等使用时不利于它们各自功能性的发挥。

支化高分子根据其支链的长短及支链在主链上排列可以分为长支链、短支链、星形支化及梳形支化结构等，由于其支链的存在，其分子链的刚性及结构的规整性受到影响，因此其熔融性能溶液的黏度不同于线形高分子。

交联聚合物由于各分子链间相互交联，形成网状，因此其在高温下不能熔融，在溶剂中也不能溶解，而只能在适当的溶剂中溶胀，溶胀后聚合物的体积大大增加，溶胀度强烈地受

到交联度的影响。同时交联度还直接影响聚合物的机械强度、物理、化学稳定性以及其他与材料功能发挥相关的性质。交联聚合物的不溶性克服了线形聚合物对产物的污染和高分子试剂回收困难等问题,机械强度同时得到提高。由高分子骨架交联造成小分子或离子在聚合物中扩散困难的问题,可以通过减小交联度或者提高聚合物空隙度的办法来解决。但是交联聚合物的不溶性造成的不易加工处理和不易对其进行结构和组成分析是其难以克服的缺点。

树形高分子是近年来发展起来的一类新型结构的高分子,它们具有高度规整的支化结构,具有大量的端基结构。它们自身即具有一些特殊的性能,如与相同分子量的线形高分子相比,它具有极低的溶液黏度及熔体黏度,同时利用其端基上的官能团,可以对其进行改性,引入不同的功能,如反应性、光电性能等。

功能性高分子与功能性小分子本质的区别在于其高分子骨架,通过比较可以发现带有同样功能基团的高分子化合物的物理化学性质不同于其小分子,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。高分子效应可以表现在多个方面,既有由于骨架作用而产生的溶解度下降、稳定性提高、对小分子或离子的扩散产生阻碍等物理作用,又有在化学反应中所起的机械支撑作用(无限稀释或无限浓缩),其本身也可以作为固相合成试剂及催化剂,还可以利用高分子骨架的空间结构如构型及构象,将之作为化学合成中的模板,用于化学立体选择性合成。

### 1.3.2 官能团与功能高分子材料功能性的关系

在功能高分子材料中,功能性的发挥除与高分子骨架有关,与其上的功能性官能团的性质有着更为密切的关系。在功能高分子材料中官能团一般起以下几种作用。

(1) 官能团的性质对高分子的功能起主要作用 当官能团的性质对材料的功能起主要作用时,高分子仅仅起支撑、分隔、固定和降低溶解度等辅助作用。如高分子氧化剂中的过氧羧基,具有电显示功能的电活性聚合物中的  $N,N$ -二取代吡啶结构,侧链聚合物液晶中的刚性侧链等。

在这一类功能高分子材料的研究开发中都是围绕着发挥官能团的作用而展开的,这一类材料一般都是从小分子化合物出发,通过高分子化过程得到的。高分子化过程往往使小分子化合物的性能得到改善和提高。

(2) 聚合物与官能团协同作用 官能团的作用需要通过与高分子的结合或者通过高分子与其他官能团相互结合而发挥作用,固相合成用高分子试剂是比较有代表性的例子,固相合成是采用在反应体系中不会溶解的聚合物作载体,固相试剂与小分子试剂进行单步或多步高分子反应,过量的试剂和副产物通过简单的过滤方法除去,得到的产物通过固化键的水解从载体上脱下。

(3) 聚合物骨架起作用 官能团与聚合物在形态上不能区分,也就是说官能团是聚合物的一部分,或者说聚合物本身起着官能团的作用,如电子导电型聚合物是由具有线性共轭结构的大分子构成,如聚乙炔、芳香烃以及芳香杂环聚合物。线性共轭结构也是高分子骨架的一部分,同时对导电过程起主要作用。聚合物电解质是由对离子有较强的溶剂化能力,同时黏弹性较好,允许离子在其中作相对扩散运动的聚合物组成,如聚环氧乙烷等,对离子起上述作用的仍然是聚合物的主链,或者说起作用的官能团处在聚合物骨架上。主链型聚合物液晶也有类似的情况。

(4) 官能团起辅助作用 这种情况是以聚合物为完成所谓功能过程的主体,而官能团只起辅助效应,利用引入官能团改善溶解性能、降低玻璃化温度、改变润湿性和提高机械强度等,如主链型液晶高分子的芳香环上引入一定体积的取代,可以降低其玻璃化温度从而降

低液晶相温度。在高分子膜材料中引入极性基团可以改变润湿性。在这种情况下，这类官能团对功能的实现一般贡献很小，是次要结构。

## 1.4 功能高分子材料的制备

功能高分子材料的制备可以利用化学合成的方法，也可以利用物理方法，另外通过特殊的制备方法也可以赋予普通高分子材料以功能性。制备功能高分子材料的前提是要对其进行功能性的设计，即通过不同的方法，赋予材料一次功能或二次功能。

(1) 通过小分子或高分子的化学反应制备功能高分子材料 从高分子结构的角度出发，分子设计包括一次结构和二次结构的设计。一次结构主要是指高分子链的化学结构，如主链和侧基的化学结构，其上所带的官能团等，二次结构是指高分子链的结构，如高分子链的构象以及分子量及其分布等。

高分子链的化学结构是决定高分子功能性的基本因素，因此如前所述，需对其上所含的官能团的化学结构、官能团的数量以及官能团的分布等进行设计，这也是目前在功能高分子结构设计中研究较多的内容之一。例如，在高分子链上引入感光基团，可得到感光树脂；引入离子基团可得到离子交换树脂；引入光解基团可得到光降解树脂等。

对于某些功能高分子，其功能性则取决于特殊的二次结构，如共轭型导电高分子的结构特征是高分子链的共轭结构与与链非键合的一价对阴离子（p-型掺杂）或对阳离子（n-型掺杂）组成的，这是因为共轭结构的 $\pi$ 电子有较高的离域程度，既表现出足够的电子亲和力，又表现出较低电子离解能。当它与电子受体或电子给体掺杂时，高分子链可被氧化（失去电子）或被还原（得到电子），从而获得导电功能。又如液晶高分子，对于主链型高分子液晶其主链的结构应是刚性的，使之在一定的条件下可以产生某种定向的排列，形成液晶；而对于侧链型高分子液晶，主链通常是柔性的，在其侧基上带有刚性的液晶基元。

分子设计完成后，应选择适当的合成方法。功能高分子的合成主要通过两种途径：一是利用含有功能基团的单体经过加聚或缩聚等反应制取，即功能性小分子的高分子化；二是利用现有的合成或天然高分子，通过高分子化学反应引入预期的功能基团。

功能性小分子的高分子化，通常是在一些功能性小分子中引入可聚合的基团，如乙烯基、吡咯基、羧基、羟基、氨基等，然后通过均聚或共聚反应生成功能聚合物。如高吸水性树脂可以通过将含亲水性基团的丙烯酸钠进行自由基聚合来实现，导电高分子聚苯胺可以通过苯胺的聚合来得到。下面列举了一些常用于合成功能性高分子的功能性小分子结构示意图（图1-1），其中为了避免在聚合过程中，聚合基团对功能基团产生影响，通常还向其中引入隔离基Z。具体的实施方法可以采用本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、电化学聚合等。

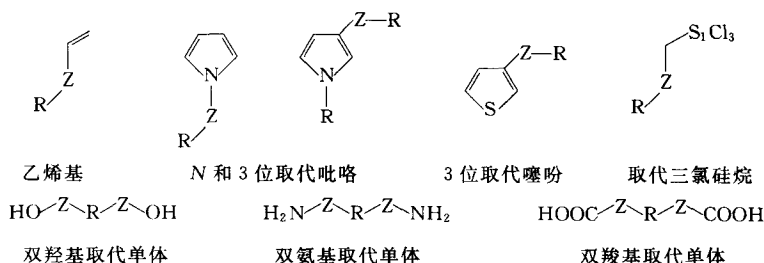


图 1-1 常用于合成功能性高分子的功能性小分子结构示意图

通过聚合法制备功能高分子材料的主要优点在于可以使生成的功能高分子功能基团分布