

特种聚合物导论

〔日〕 伊勢 典夫 著
田伏 岩夫



化学工业出版社

特种聚合物导论

〔日〕伊勢 典夫 著
田 岩 夫

余鼎声 等译
焦书科 等校

化学工业出版社

内 容 简 介

本书共7章。分章介绍了特种聚合物的梗概：特种聚合物的合成化学，诸如生物高分子、大分子催化剂的制备以及如何利用合成聚合物来取代天然大分子在能量转换过程中所起的作用等；最后讨论了生物体的基本特征和立构特性与大分子转移、膜和界面现象之间的定量关系，合成双层膜的最新进展以及合成转移及其模型化合物等信息传递高分子等方面的成就。

本书可供高等院校高分子专业师生、高分子材料科学研究人员学习参考，也可供从事生物化学和生命科学研究的科技人员参考。

NORIO ISE and IWAO TARUSHI
An Introduction to Specialty Polymers
CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS

特种聚合物导论

余鼎声 等译

傅书科 等校

责任编辑：侯奎荣

封面设计：李立

化学工业出版社出版发行

（北京东厂门内七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092 1/32 印张9 1/8 字数210千字

1989年11月第1版 1989年11月北京第1次印刷

印 数 12890

ISBN 7-5025-0481-8/TQ·304

定 价 3.90元

撰稿人一览表

池原 森男 (MORIO IKEHARA)

大阪大学药物科学系, 日本大阪

伊 势 典夫 (NORIO ISE)

京都大学聚合物化学系, 日本京都

国武 丰喜 (TOYOKI KUNITAKE)

九州大学有机合成系, 日本福岡

大河原 信 (MAKOTO OKAWARA)

东京工业大学资源利用研究所, 日本横浜

妹尾 学 (MANABU SENŌ)

东京大学工业科学研究所, 日本东京

田 伏 岩夫 (IWAO TABUSHI)

京都大学合成化学系, 日本京都

田 附 重夫 (SHIGEO TAZUKE)

东京工业大学资源利用研究所, 日本横浜

序 言

特种聚合物领域目前已受到人们极大地关注。其动机是出于人们对具有高功能的天然生物高分子的羡慕和对于现有合成高聚物性能的不满。用合成的化合物来模拟天然化合物究竟能达到什么样的程度？这并不是一个全新的问题。科学家、特别是有机合成化学家一直在不停地致力于研究它。对特种聚合物的兴趣早已存在，并不是突如其来。问题的答案是，这是大分子化学所应最终达到的目标之一。

在本书中，将有选择地讨论某些有关特种聚合物的最新课题。必须指出，由于篇幅的限制，我们打算讨论本领域的所有课题。

本书的第1章对特种聚合物作了简单介绍后，第2章则叙述了特种聚合物的合成化学。尽管特种聚合物的研究领域还比较新，但没有经典的有机化学就不能制得所需要的聚合物。采用广泛使用的、熟悉的大分子作为起始原料显然是有利的，所以得到的聚合物的分子结构和合成化学家所熟悉的那些分子结构没有太大的差别。可是通常得到的聚合物产物的功能在很多场合与天然的生物高分子相比还差得远，但是迄今已经达到的成就比仅仅考虑大分子的机械性能的传统思考方法要前进了一步。

生物组织的高度协调和有效功能是靠生物催化剂，即酶来维持的。它们的非凡功能不仅吸引了生物化学家，而且也吸引着最近才开始制备具有催化活性的合成大分子的聚合物化学家。其中一些人正有意识地研究一些非常简单的反应和同样简

单的合成大分子，以期得到关于酶催化作用的最基本的信息（第3章的A部分）。与此同时，其它科学家正在用导入催化活性基的方法制备新的大分子催化剂并研究其功能（第3章的B部分）。诚然，合成化合物在某些性质上可能会超过酶。生物系统实现光合成的机理即最有效地利用光能，给我们以重要启示，质-能互相转换过程亟待从基础和实践的观点加以研究。正如在第4章所要讨论的那样，天然大分子在能量转换过程中所起的作用也是很大的，所以需要竭力研究是否可能用合成大分子来取代它们。可以推论，生物体系中经常碰到的基体特性和立构特性是和含有大分子的转移、膜和界面现象有某种关系，这些现象的定量研究是十分必要的。目前我们对这个课题的知识现状将在第5章中讨论。第6章则致力于讨论合成膜研究的最新进展，这个新兴领域应对我们了解生物膜的性质和功能作出很大贡献。第7章涉及信息传递大分子，即核酸及其模型化合物。信息的多样性及其精确地传递对生物体组织来说是绝对必需的。众所周知，多核苷酸是有确定序列的四种不同单体的共聚物。而我们的聚合物化学家还只能制备出两种单体的交替共聚物。显然多核苷酸和合成大分子之间的鸿沟还很大。因此可以说，在这个复杂的领域内，尚有很多要学的东西。

我们已经看到，在其它领域如大分子药物合成中所取得的明显进展，关于这方面的内容本书就不予讨论了。但是即使是包括了这些题目，也不能说在研究特种聚合物方面已经取得了重大的成就。可能现在对特种聚合物预期的功能要比聚合物化学家用普通的合成大分子提供的功能差别更大、更复杂，前者常需要多种因素的精确平衡。显然，要达到这一目标还需要进行坚持不懈的深入研究。

最后，需要对非日本的读者说几句，本书译自日文原版的

英译本，日文原版是作为现代化学系列丛书之一，于1980年2月由东京Iwanami-Shoten出版社出版。为了避免重复，一些即使是与特种聚合物有关的很多课题也未收入本书，而放到系列丛书的其它书中讨论。例如，全部删去了酶机制的详细描述，尽管它是与大分子催化密切相关的课题，而大分子催化在本书中是要深入讨论的。其次，原著主要是为日本的研究生和大学生写的，因为出版时有时（虽然不总是）强调使日本的读者容易接受。第三，鉴于该领域所涉及的研究发展很快，在英译本中有必要增添一些新的成果，所以编者特邀请国武 丰喜（Toyoki Kunitake）教授增写了关于合成膜体系新的一章。这是在日文原著出版后特别令人感兴趣的一个领域。编者感谢所有撰稿者和译稿者，他们在准备手稿并把它译成英文花费了很多时间。最后，对剑桥大学出版社的E. Kirkwood博士和A. J. Colborne博士在出版本书英译本时给予的诚挚协助表示感谢。

译者序

“特种聚合物”一词的含义不像一般化学术语那样明确。广义地说它包括具有某种特性或功能的所有天然和合成大分子。本书中所用的“特种聚合物”则仅指具备某些生物体功能（如酶、质—能转换和信息传递等）的合成聚合物，并侧重介绍合成大分子在模拟天然大分子的生物功能方面取得的最新成就。

本书原版是日本学者伊势 典夫（Norio Ise）和田 岩夫（Iwao Tabushi）等所著的《特种聚合物》，作为现代化学系列丛书之一于1980年2月在东京出版。鉴于该书的内容新颖，且又与生物功能、生命科学密切相关，故剑桥大学出版社译成英文，并特邀国武 丰喜（Toyoki Kunitake）教授增写了“合成双层膜”新的一章，取名《特种聚合物导论》于1983年在剑桥出版，并同时在英国剑桥、美国纽约和澳大利亚 Melbourne Sydney 发行。由于“特种聚合物”是一个新兴的科学领域，发展很快，不少新的成就和信息还不曾为众人所知，且国内尚无同类书出版，为此我们又将增写的《特种聚合物导论》英文版本译为中文，以使广大读者了解熟悉这一领域。

本书共分7章。第1章是纵观“特种聚合物”的梗概介绍，指出我们现在所用的机械强度、电绝缘性和稳定性仅是高分子全部性能的一部分，高分子要具备生物功能首先在于其结构的严格有序、立构规整及有序的外延等；第2章专门介绍特种聚合物的合成化学，即如何利用已有的合成手段把具有特殊功能如导电性、光敏性和催化作用的功能基引入聚合物，逐渐逼近模拟

生物高分子的特殊功能；第3章则是从研究简单大分子的反应获取有关酶催化作用的基本信息，并利用导入催化活性基的方法制备新的大分子催化剂、同时研究其功能；第4章则是首先研究天然大分子在能量转换过程中所起的作用，然后竭力研究是否可用合成聚合物来取代它们；第5章专门讨论生物体的基本特性和立构特性与大分子转移、膜和界面现象之间的定量关系，以及目前所能达到的认识水平；第6章致力于介绍合成双层膜的最新进展，以及它和生物膜的性质和功能的接近程度；第7章是研究合成核酸及其模型化合物等信息传递高分子，以及它们在信息的多样性和精确传递方面与生物体组织的差距。

本书可供高等院校高分子专业师生、高分子材料科学研究人员学习参考，也值得从事生物化学和生命科学研究的技术人员参考借鉴。

目 录

第1章 导言	伊势 典夫	1
第2章 反应性聚合物	大河原 信	5
2.1	什么是反应性聚合物	5
2.2	反应性聚合物的合成	8
2.3	反应性聚合物的应用	50
第3章 大分子催化剂		65
A	简单的大分子催化剂 伊势 典夫	65
3.1	前言	65
3.2	通过静电相互作用的催化	66
3.3	通过静电和疏水相互作用的催化	85
3.4	以大离子和溶剂的作用“催化”	92
3.5	其它相互作用的催化	96
3.6	非均相大分子催化	104
B	具有似酶活性的聚合物催化剂 田伏 岩夫	107
3.7	具有似酶功能的聚合物催化剂	107
3.8	天然酶和聚合物	109
3.9	把制备好的似酶活性引入聚合物	113
3.10	酶反应的特征	124
3.11	有酶活性的聚合物催化剂实例	133
第4章 具有能量转换性能的聚合物	田附 重夫	138
4.1	各种能量转换过程及其与聚合物材料的关系	139
4.2	来自生物的能量转换信息	143
4.3	通过聚合物转换成机械能	152
4.4	光能向化学能的转换	164

4.5	光能向电能转换过程中的聚合物	179
4.6	前景展望	181
第5章	传递现象和功能聚合物 妹尾 学	184
5.1	导言	184
5.2	作为传递介质的聚合物膜	185
5.3	膜传递理论	194
5.4	具有传递功能的高分子量物质	209
第6章	合成双层膜 国武 丰喜	223
6.1	“合成双层膜”的发现	223
6.2	成膜化合物和聚集形态学	225
6.3	物理化学特性	236
6.4	反应控制	242
6.5	光化学	252
第7章	信息传递大分子 田伏 岩夫和 池原 森男	253
7.1	总论	253
7.2	核酸的合成	256
7.3	合成的多核苷酸的应用	264
7.4	完全人工合成的信息传递大分子	274
	进一步参考资料	279

第 1 章 导 言

伊 勢 典 夫

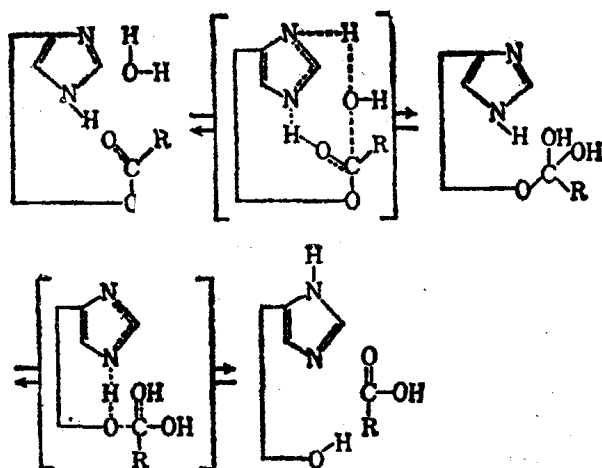
“特种聚合物”这个名词并不像其它大多数化学名词那样意义明确。如果我们广义地理解它，则所有天然存在的和合成的大分子都可归于这一类。很久以来，一些大分子对于人体体温的调节和人体的保护是很必要的。这些功能所要求的基本性质，最重要的是有较低的热导性和高的机械强度。尽管还没有精密的仪器来测定这些性质，但从简单的经验中已认识到了它们的重要。现在，除天然大分子外，合成大分子已经出现，而且它们越来越经常地被用于此类用途。在某种场合，合成大分子的性能比天然大分子更好，因此，天然大分子至少是部分地失去了它们高贵的地位。今天，在我们周围可以发现许多由合成大分子生产的塑料和纤维制品：聚丙烯容器、聚氯乙烯涂敷材料、聚四氟乙烯的实验设备、聚甲基丙烯酸甲酯的有机玻璃等等——种类太多，不可能在此一一例举。这些材料之所以受欢迎，是因为它们具有满意的稳定性、电绝缘性和机械强度等性质。

不管我们是否喜欢它们，现在在我们的日常生活中不能缺少这些大分子物质。但是如果我们对这种情况更仔细地观察一下，就会立即发现我们对大分子利用的方式是不平衡的。换句话说，卓越的机械强度、稳定性等仅是大分子可能具有的整个性质中的一部分。确实，它们已经按照我们的需要应用于适当

的方面，但是天然和合成大分子的其它应用领域都还有待于开拓。为了研究这些进一步应用的可能性，开创了称之为“特种聚合物”的这一活跃研究领域。

在我们寻找这种内在潜力的努力中，我们的范围是活性生物体的各种功能，显然大分子在生物功能中起着重要作用。我们也知道，合成的大分子在活性生物体（或生物聚合物）中有着特殊的结构。我们也容易理解，生物聚合物的这些功能和结构与我们聚合物科学家在合成大分子方面所经历的是完全不同的。

让我们考虑两个例子，首先，我们考虑酶分子，众所周知，它在活性生物体中有着无以伦比的催化功能。酶是氨基酸的共聚物。胰凝乳蛋白酶由大约250个氨基酸残基构成。但是其重要点是一定数目的不同氨基酸相互之间是按严格的次序结合的。另一方面，合成大分子的聚合度（即其分子量）的分布较宽。此外，大多数大分子都是由一种单体所组成。换句话说，它们是均聚物。还有，合成共聚物的单体序列，除一些例外的情况如两种单体的交替共聚物外，通常都是无规的。再看胰凝乳蛋白酶，必须指出的是，它的超常催化作用最终还是基于严格的氨基酸序列。简单地说，是由于分子具有一个确定的空间形状和外延结构，这就使得它可能与一个特定排列的底物相结合。此外，有序序列使一个酶分子中的各功能基有可能采取协调一致的作用。下面的机理（按 M. Bender）示出了胰凝乳蛋白酶的脱酰过程，式中咪唑基和丝氨酸基用线相连表示酶分子。咪唑基的作用是作为一个普通的碱切去结合在丝氨酸羟基上的酰基。显然，只有当两个基相互靠近时这个预定的机理才有可能。由于氨基酸本身的规则序列而形成的特定分子几何结构完全满足了这个条件。



其次，我们必须提及生物聚合物的立体结构。纤维素和淀粉化学组成相同，但却显示完全不同的作用。最令人惊奇的是生物聚合物在活性体系中进行的立体定向聚合没有一点差错。此外，当乙烯类单体聚合时，通过采用某种催化剂体系例如 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ，可将聚合物链上邻近 α -碳原子的立体空间排列控制到一定程度，据报道，可以制备出85%等规度的聚丙烯。但是对合成大分子，迄今尚达不到像一般生物聚合物那样100%的立体规整性。

现在尚不知道为何在活性体系中有可能形成这种严格的规整性。无怪乎人们强烈地希望去揭开这个奥秘。此外，活性体系的各种各样功能也深深地吸引着聚合物科学家，他们正作出努力，用合成大分子即特种聚合物去模拟天然存在的各种大分子。

如果我们用纤维和塑料产物以外的合成大分子作为特种聚合物前身的话，那么也可以认为，特种聚合物的研究很早以前

就开始了。离子交换树脂就是一例。它们选择性地吸收阳离子和阴离子。水的纯化由于这些聚合物产物而变得极为方便。不久人们认识到离子交换水只是离子纯的，非离子性杂质却不可能除去。这个事实说明了特种聚合物的局限性。在本书中，我们能很容易地看出合成大分子可显示颇为复杂的（很多情况下是单一的）功能，但同时又必须承认，这仅仅是生物聚合物具有的许许多多功能中极小的一部分。例如，酶就具有：（i）优异的催化活性；（ii）相当严格的底物专一性；和（iii）控制反应的功能。可以毫不夸张地说，合成大分子模仿得较成功的只是酶的催化活性，它们几乎没有什么专一性，而且也没有控制反应的能力。造成这些差别的原因是，酶它是在时间上跨越了千百万年的进化产物，而合成大分子自诞生至今还只有50年的历史。天然生物聚合物和特种聚合物之间的鸿沟，在将来的研究中能被缩小到什么程度将是人们最感兴趣的事。

（余鼎声 译，焦书科 校）

第 2 章 反应性聚合物

大河原 信

2.1 什么是反应性聚合物

众所周知，很多高聚物作为一种实际应用的材料具有足够的强度和稳定性。这些满意的性质使得它们长期以来一直为我们所用。这也是为什么合成聚合物从它们被首次合成出来后就广泛用于我们日常生活中的原因。例如，已开发的耐热聚合物，可满足在几百度高温下不变形的耐热要求。塑料已广泛地用作结构材料或汽车零件。尼龙纤维被用作织袜材料。广为生产的聚合物，即所谓工业塑料、纤维和橡胶，目前已不可能进一步改进它们固有的结构。要想设计出一种有机聚合物，其结构比聚乙烯 $\{CH_2-CH_2\}_n$ 还要简单，生产成本更低也是相当困难的。过去几年日本塑料的产量已达到几百万吨。随着聚合物产量的增加，伴随而来的是出现资源枯竭、环境污染（除废料处理外）等许多问题。所以目前聚合物的进一步发展正处于一个转折点。

早先的研究工作是着眼于发展价格低廉和强度大的聚合物，与其相反，目前合成高附加价值和特定功能的新聚合物却非常引人注目。有关特种聚合物化学，也是本书的主要内容，是刚刚开始发展的聚合物科学的新领域。为了给聚合物提供一种辅助的功能，例如导电性或光敏性，就需要将相应的功能基(F)引入聚合物中。但是直接将这种特定的F引入稳定的聚

合物材料中并不是容易的事。和有机合成中有关活性中间体的概念相类似，反应性聚合物也可以看作是一种中间体($P-R$)，通过这种中间体，从稳定的起始聚合物(P)就可得到带有所要求功能基的最终聚合物($P-F$)。

在很多情况下，反应性聚合物也可找到其本身的用途。例如，离子交换树脂属于一种特种聚合物，它具有起始聚合物所没有的新的功能(离子交换功能)。离子交换树脂不仅可看作是最终材料，而且也能用作反应性聚合物。形成接枝聚合物的反应性聚合物可认为是最终产物，但是它们也可看作是接枝聚合物的活性中间体。可见反应性聚合物的分类并不十分明确。为方便起见，反应性聚合物大体上可以分成两类。典型的例子如表2.1所示。

表2.1 反应性聚合物

1. 作为反应性中间体:

用于接枝和嵌段聚合物的主链聚合物，用于交联的预聚物，用于将功能基团引入聚合物的反应性聚合物等

2. 作为最终聚合物:

离子交换树脂，遥爪聚合物，光敏聚合物，聚合物试剂，聚合物催化剂，反应性纤维，可降解聚合物等

上述的例子将在本书的各章中分别讨论。本章主要从反应性聚合物一般应用的观点来描述某些特种聚合物，主要是涉及作为中间体的反应性聚合物。

让我们考察一下反应性聚合物的合成。合成带有反应性基团(R)的反应性聚合物($P-R$)有两条路线。一条是利用聚合物反应，另一条是用起始就含有反应性基团的相应单体($M-R$)的聚合或缩合来得到 $P-R$ 。如上所述，具有预期的功能结构的聚合物($P-F$)可很方便地从高活性的 $P-R$ 衍生