



功能高分子

日本高分子学会高分子实验学编委会 编

科学出版社

功能高分子

日本高分子学会高分子实验学编委会 编

李福绵 译

科 学

1 9 8 3

内 容 简 介

本书译自日文“高分子实验学”丛书第七卷《功能高分子》1979年重印本。全书共分离子交换树脂、螯合树脂、高分子金属络合物的合成及反应、配位高分子、氧化还原树脂、具有催化作用的高分子、导电性高分子、高分子复合物、力化学反应等九章。通过实际例子系统地介绍了上述功能高分子的有关理论、研究方法、实验的注意事项和发展概况。

本书可供从事功能高分子方面的科研、工程技术人员以及高等院校有关专业师生参考。

高分子学会高分子实验学編集委員会編

機 能 高 分 子

共立 1979

功 能 高 分 子

日本高分子学会高分子实验学编委会 编

李福编译

责任编辑 尚久方 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年6月第一版 开本：850×1168 1/32

1983年6月第一次印刷 印张：20 1/2 插页：1

印数：0001—5,400 字数：536,000

统一书号：13031·2267

本社书号：3107·13—4

定价：3.90元

译 者 前 言

功能高分子是近些年来在 高分子领域中得到长足发展、令人瞩目的一个方面,所涉及的学科甚广,内容非常丰富。

本书译自日本神原周主编的“高分子实验学”丛书的第七卷《功能高分子》重印本。该套丛书共 18 卷,是在二十年前出版的“高分子实验学讲座”(共 14 卷)的基础上,根据近二十年来高分子科学飞速发展所取得的成就,由包括欧美学者在内的近三百位在各方面有专长和有经验的专家撰写而成。这是一套当前少有的结合实验技术、研究方法系统地介绍有关理论的实验丛书。

《功能高分子》由 17 位(其中包括两位欧美人士)在功能高分子研究的有关方面卓有成就的专家执笔。他们结合自己从事多年的研究工作,以多年积累的丰富经验,从实验技术、研究方法、发展概况和趋势等方面,并从理论上进行了系统介绍,因而是一本有特色的参考书。在该丛书其它各卷尚未出齐的情况下,本书旋即重印,足以说明读者甚需此书。

令人遗憾的是,原书没有编入在功能高分子领域中较重要的感光性高分子、生物医用高分子等有关内容。有兴趣的读者请参考该丛书的另外几卷和有关文献以资弥补。原书在某些章节中内容有重复,用词也有些不统一。对于原书的错漏之处译者已加了译注或改正。

因译者水平所限,加以功能高分子所涉范围甚广,一些章节虽经有关同志审阅,但仍会有不少错误及不当之处,希望读者指正。

本书翻译过程中,得到北京大学化学系冯新德教授及不少同志的关心,在此谨致谢意。

“高分子实验学”序言

我们与高分子学会的同事们共同执笔撰写的“高分子实验学讲座”(共14卷)于1957年由共立出版株式会社出版至今已有17年了。

在这期间,科学技术的各个领域都有了飞速的发展。在分子这个领域内,也出现了令人瞩目的成果。随着高分子科学的理论体系更精确深入的发展,用于证实这些理论的手段、方法论以及所用的实验、分析仪器、测试设备、电子计算机等也都有了长足的进展。

可以说,高分子科学技术的内容,也日趋丰富,扩充不已。在合成高分子的领域内,也陆续合成出具有特定结构和排列的高分子,其中许多已大量工业生产,以满足人们的生活需要。它们所具有的特异的力学性质与各维空间的精细结构的关系也被详加讨论。不只是力学性质,而且热、光、电、磁以及其它物性与结构的关系也被详细地探讨了。这些讨论又成为设计新的具有特定物性和结构的高分子的得力指针,甚至出现“高分子的分子设计”这般为人们所熟悉的名词。

天然高分子永远是我们研究和借鉴的对象。随着对其研究的日益深入,研究者不只是去探究动植物遗骸这种天然的“死”的高分子,而且还瞩目于有生命的天然高分子,这已成为学术发展的必然归宿。如今已陆续地揭开能够进行代谢、遗传、繁殖、感觉、认识等不可思议的生物高分子的奥秘,所获得的情报广被应用于合成更为高级的功能高分子。现已合成了一些与天然酶具有同样功能的物质,目前正在从种类、高度选择性等方面扩充其领域。医用高分子的开发亦在扎实地进行。

随着高分子工业的飞速发展,用于生产上的资源、能源之量甚

巨,除合理解决其使用外,生产及消费过程中所产生的废水、废气、固体废弃物等所引起的环境污染,也成为重大的问题,从而也引起了对于高分子的降解、回收、毒性等新课题的重视。忽视这些问题去进行高分子的实验、研究、开发等,当然会被社会所不容。随着高分子研究范围的日益扩展,各个领域内所用的研究手段、实验测试仪器等的分工也愈专业化,并且都向纵深发展,欲全部掌握更加困难。

处在这种时代,必然渴望出版这样一套丛书——内容能详细地述及高分子科学各个领域的实验方法,包罗基础理论到具体测定、实验仪器使用方法、试样的合成制备、以及恰当而确切地解说这些方法的界限、在边缘领域上所用方法的差异、联系等各个方面。

为殚此愿,五年前高分子学会着手筹划有关修订版事宜。本人曾任上届主编,这次推辞不掉只得再任,能否胜任如此重担,甚感忧虑。这次对于书名亦有一番争议,最后摈弃诸如新订版、增补版等名称,而简明地称之为“高分子实验学”。我个人的意见是,只要内容丰富充实而有气派,即使卷多书厚,价钱稍昂也无妨。如在日本无适当执笔者,也可聘请各国一流专家执笔。在全卷筹稿中途,又拟与欧美第一流出版商签订合同出版英译本事宜。几经奔波,进入组稿,确定执笔顺序已是三年前之事。

为了统一用词,商榷编辑方针,曾烦请近三百位忙于研究、实务的执笔者聚在一起,先后开了三次编委会。幸蒙各位执笔者的努力,使大部分稿件如期筹齐,从而本丛书的出版已见眉目,颇感欣慰。

确信这套新版的“高分子实验学”,在一个时期内会成为从事于阔步发展的高分子科技工作的各位研究者、实际工作者的宝贵的指导参考书。倘若数年后再度修改补充此丛书时,人们会提出更高的要求,而希望有适应新的科学技术体系的更新的“高分子实验学”问世。

在全世界高分子研究者面前能献出本“高分子实验学”作为17年前著述和未来的启承衔接,甚感高兴。对于齐心协力参加此

工作的执笔、编辑、审校、出版以及埋头于琐碎事务的诸位，谨致谢意。

《高分子实验学》主 编 神原 周
东京工业大学 名誉教授

《功能性高分子》序

近来，具有功能的高分子甚受瞩目，本书的出版正适其时。然而对于“功能”一词的理解并不一定都甚明确。此处所说的“功能”，并非是在高分子链上所持有的许多有趣的功能基，而是指有特定作用的能力者，譬如说，支持生命现象的组合就是一种功能。这里所关心的对象是具有高分子特征的作用，也就是高分子对于某个功能所起作用的问题。这与电子学中所指的能够代替某个回路的元件而定义为功能性元件者同义。在此意义上，就有必要综合处理至今分别讨论的“物性、结构、合成、反应等”的内容。仔细想来，高分子本来就是显示功能的材料。今后，随着高级功能的发展，必将会开拓出更新的高分子领域。

本卷在所限的范围内介绍了显示功能的基础事项，收罗了有离子交换树脂、螯合树脂、高分子金属络合物的合成及其反应、配位高分子、氧化还原树脂、具有催化作用的高分子、导电性高分子、高分子复合物、力化学反应等内容。本卷所涉内容原拟编入《高分子反应》卷，在编辑过程中发现篇幅远超所定，方由编委会确定另编《功能性高分子》一卷而付诸出版。为此，或因未给执笔者以充裕时间，或因编辑而有疏漏重要项目时，都非本意，希能见谅。

本书特别留意举以实例，并以与实验学相称的结构，邀请从事这方面的研究者撰写。对每个项目都重视其思想性，并力求恳切地说明进行研究的具体方法。同时，对于致力于功能性高分子的科技工作者、大学生等的实验参考上，应有所裨益。在编辑过程中，虽然力求做到执笔者间的用词统一，项目检索的方便，以及避免重复、错误、遗漏等，奈因内容广泛，不能说全然无失，尚请读者指正。

编辑干事 土田英俊

1974年6月

重 印 前 言

《功能性高分子》一书出版已五年。遗憾的是全套“高分子实验学”丛书的出版比原订计划推后很多，至今尚未出齐。所幸的是，《功能性高分子》一书颇得好评，出版不久旋即告罄，要求增印的呼声甚高。

经久酝酿决定再版，本版只将散见于书中的文字上的误漏加以修改补遗，而有关反映尔后进展的内容，拟留待下次再版时修订增补。为适从当今之称，书名改为《功能高分子》。此领域发展甚速，但因本书侧重基础，所以仍不失其参考价值。愿本版能和初版一样，对于从事功能高分子的研究人员、技术工作者有所裨益。

本卷编辑干事 土田英俊

1979年9月

目 录

第一章 离子交换树脂	1
1.1 绪言	1
1.2 离子交换树脂的种类	1
1.3 离子交换树脂的制备方法	3
1.3.1 强酸性阳离子交换树脂.....	4
1.3.2 弱酸性阳离子交换树脂.....	7
1.3.3 强碱性阴离子交换树脂.....	10
1.3.4 弱碱性阴离子交换树脂.....	13
1.3.5 特殊的离子交换树脂.....	15
1.4 离子交换树脂的性能试验法	21
1.4.1 强酸性阳离子交换树脂.....	21
1.4.2 强碱性阴离子交换树脂.....	23
1.4.3 弱酸性阳离子交换树脂.....	24
1.4.4 弱碱性阴离子交换树脂.....	25
第二章 整合树脂	28
2.1 绪言	28
2.2 金属螯合物的化学	29
2.3 多配位型高分子的种类与合成方法	31
2.3.1 亚胺羧酸型.....	31
2.3.2 聚胺及聚亚胺型.....	37
2.3.3 Schiff 碱型	38
2.3.4 偶氮, 8-羟基喹啉, 吡啶羧酸型.....	40
2.3.5 羟肟酸, 脲型.....	43
2.3.6 β -二酮型.....	44
2.3.7 磷酸型.....	46
2.3.8 其它类型.....	48

2.4	氨基酸型树脂的络合反应	50
2.4.1	亚胺二乙酸型树脂	52
2.4.2	其它氨基酸型树脂	64
2.5	分配系数与金属离子的分离	75
2.5.1	基础理论	75
2.5.2	分配系数、分离因子的测定方法及二价金属离子的 分离	76
2.5.3	三价金属离子的分离	79
2.5.4	使用 Dowex A-1 的分离	80
2.6	螯合树脂的应用	81
2.6.1	痕迹量金属离子的分离、浓缩及回收	81
2.6.2	金属离子的定量分离	83
2.6.3	金属络合物的分解、分析	85
2.6.4	氨基酸、胺等的络合剂混合物的分离、精制	86
2.6.5	金属盐及有机化合物的精制	87
2.6.6	其它	88
第三章	高分子金属络合物的合成及其反应	94
3.1	绪言	94
3.2	高分子金属络合物的合成方法	95
3.2.1	前言	95
3.2.2	高分子配位体与金属的络合反应	97
3.2.3	配位高分子化合物的合成	106
3.2.4	低分子络合物的聚合	110
3.3	高分子金属络合物的分析方法	113
3.3.1	前言	113
3.3.2	络合物组成的确定	114
3.3.3	络合常数的测定	120
3.3.4	结构分析	124
3.4	高分子金属络合物的性质	135
3.4.1	前言	135
3.4.2	溶解性	135
3.4.3	颜色	138

3.4.4	热稳定	140
3.4.5	导电性	142
3.4.6	化学稳定性	144
3.4.7	金属捕集性	146
3.5	高分子金属络合物的反应	146
3.5.1	前言	146
3.5.2	配位体置换反应	146
3.5.3	氧化还原反应	151
3.5.4	反应速度的测定	160
3.6	催化作用	165
3.6.1	前言	165
3.6.2	高分子络合物的催化特性	165
3.6.3	过氧化氢的分解	170
3.6.4	氧化反应	173
3.6.5	氧化聚合	180
3.6.6	不对称合成	186
3.6.7	反应基元过程的光谱解析	190
第四章	配位高分子	199
4.1	配位高分子化合物	199
4.2	通过金属原子形成的高分子链	199
4.2.1	前言	199
4.2.2	由羧酸衍生物所得的配位高分子	199
4.2.3	2,5-二羟基对苯二甲醛的配位高分子	202
4.2.4	2,5-二羟基对苯二甲醛肟的配位高分子	203
4.3	金属离子在 高分子链上的配位	204
4.3.1	前言	204
4.3.2	螯合配位 Schiff 碱	204
4.3.3	四氮杂吡吩聚合物(酞花青类似结构)	208
4.3.4	四氮杂二芳撑二异吡啶啉(半紫菜啉)聚合物	222
第五章	氧化还原树脂	230
5.1	绪言	230
5.2	缩聚和聚加成反应应用单体的合成	232

5.3	烯类单体的合成	236
5.4	聚合	239
5.5	氧化还原反应	243
第六章	具有催化作用的高分子	254
6.1	绪言	254
6.2	催化作用的解析方法	255
6.2.1	前言	255
6.2.2	均相催化体系的处理	255
6.2.3	非均相催化体系的处理	262
6.3	水解反应催化剂	263
6.3.1	催化剂的合成	263
6.3.2	水解实验方法	268
6.3.3	动力学解析	273
6.3.4	动力学解析上的问题	278
6.4	高分子电解质催化剂所引致的离子反应	282
6.4.1	前言	282
6.4.2	静电场效应	283
6.4.3	实验上的注意事项	284
6.4.4	水解反应	285
6.4.5	一般有机反应	285
6.4.6	取代反应	286
6.4.7	络合物的电子转移反应	291
6.4.8	荧光的猝灭反应	296
6.4.9	其它	299
6.4.10	阻缓体系	299
6.4.11	表面活性剂的催化作用	299
6.5	使用旋光性高分子催化剂的不对称合成	300
6.5.1	前言	300
6.5.2	不对称反应实验的注意事项	302
6.5.3	使用旋光性合成高分子催化剂的不对称加成反应	303
6.5.4	使用旋光性高分子-金属络合物的不对称合成	308
6.5.5	使用旋光性高分子催化剂的不对称选择反应	310

6.5.6	使用旋光性离子交换树脂拆分外消旋化合物	312
6.6	高分子的电子转移反应	314
6.6.1	前言	314
6.6.2	电子转移相互作用的鉴定、定量方法	315
6.6.3	基于电子转移相互作用的反应	321
6.6.4	导电性高分子络合物	339
6.6.5	具有离子交换能力的电子转移型高分子络合物	346
6.6.6	高分子电子转移络合物在柱色谱法上的应用	347
6.7	氧化还原反应	352
6.7.1	前言	352
6.7.2	氧化还原聚合物的种类	353
6.7.3	氧化还原活性的表示方法	360
6.7.4	氧化还原交换量、氧化还原电位的测定方法	360
6.7.5	氧化还原聚合物的氧化还原电位、氧化还原量	365
6.7.6	聚合物氧化还原试剂	367
6.8	固定化酶	378
6.8.1	前言	378
6.8.2	一般注意事项, 固定化酶的性质	379
6.8.3	酶的固定化方法及其活性	381
6.8.4	固定化酶的应用	400
第七章	导电性高分子	420
7.1	绪言	420
7.2	高分子电解质与离子传导	420
7.2.1	高分子聚阳离子的合成	421
7.2.2	高分子聚阴离子的合成	431
7.2.3	离子传导与电子传导	433
7.2.4	高分子电解质的离子传导与相对湿度	434
7.3	低分子离子盐及其导电性	436
7.3.1	低分子离子盐的合成	436
7.3.2	低分子阳离子-TCNQ 络合物的电学性质	438
7.3.3	低分子阳离子-TCNQ 络合物的晶体结构	452
7.4	高分子离子盐及其导电性	454

7.4.1	高分子-TCNQ 电子转移络合物	454
7.4.2	高分子聚阳离子-TCNQ 盐型络合物	457
7.5	光导电性高分子	478
7.5.1	光导电性高分子的合成	478
7.5.2	光导电性的测定	481
7.5.3	测定值的评价	486
7.6	其它	493
7.6.1	超导电现象	493
7.6.2	Little 模型及其展开	496
7.6.3	Ginzburg 模型及其展开	501
7.6.4	Perlstein 模型	504
7.6.5	导电性 TCNQ 络合物	505
第八章	高分子复合物	515
8.1	绪言	515
8.2	高分子复合物的形成和鉴定	516
8.2.1	以库仑引力形成的复合物	516
8.2.2	以氢键形成的复合物	533
8.2.3	以范德华力形成的复合物	541
8.2.4	利用复合物分离蛋白质	544
8.2.5	有核酸碱参与的高分子复合物	547
8.3	生成高分子复合物的聚合反应	552
8.3.1	前言	552
8.3.2	模板聚合的特异性	553
8.3.3	使用模板的聚合反应	557
8.3.4	模板对聚合基元反应的影响	575
8.4	高分子复合物的结构与特征	578
8.4.1	高分子复合物的结构	578
8.4.2	高分子复合物的性质	581
8.4.3	高分子复合物的应用	588
8.4.4	高分子复合物的形态学	592
第九章	力化学反应	602
9.1	绪言	602

9.2	质子转移而导致的能量转化体系	603
9.2.1	化学能转化为机械能.....	603
9.2.2	机械能转化为化学能.....	607
9.3	离子交换及溶解度差异而导致的能量转化体系 ...	610
9.4	螯合反应而导致的能量转化体系	614
9.5	氧化还原反应而导致的能量转化体系	617
9.6	相转变而导致的能量转化体系	620
9.7	分子内转移反应而导致的能量转化体系	624
9.8	肌肉收缩机制与力化学体系	627
9.9	能量转化的热力学	632

第一章 离子交换树脂

1.1 绪 言

最近, 随着对环境污染、公害的认识, 离子交换树脂也有了惊人的发展. 树脂的种类也日益增加, 目前已经合成出了多种多样性能优秀的树脂, 并应用于实际上. 本节拟介绍这些离子交换树脂的合成方法.

1.2 离子交换树脂的种类

离子交换树脂的有机合成并非什么新颖事情, 早在 1935 年就有了 Adams、Holmes 等的报告^[1]. 从那时以来虽已提出很多制备方法, 但从化学结构上看来, 都不外是在如图 1.1 的微细网状结构高分子的基体上引入离子交换基团. 按照这些交换基团的种类、作用, 通常可将离子交换树脂的种类分类于下:

强酸性阳离子交换树脂——以 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基作为离子交换基团的树脂.

弱酸性阳离子交换树脂——以 $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_2\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{SeO}_3\text{H}$ 基等作为离子交换基团的树脂.

强碱性阴离子交换树脂——以 $\equiv\text{N}^\ominus\text{X}^\ominus$, $\equiv\text{P}^\ominus\text{X}^\ominus$, $\equiv\text{S}^\ominus\text{X}^\ominus$ 基作为离子交换基团的树脂.

弱碱性阴离子交换树脂——以第三胺基以下的胺基作为离子交换基团的树脂.

特殊的离子交换树脂——螯合树脂, 两性离子交换树脂(蛇笼树脂), 耐热性离子交换树脂, 氧化还原树脂, 其它.