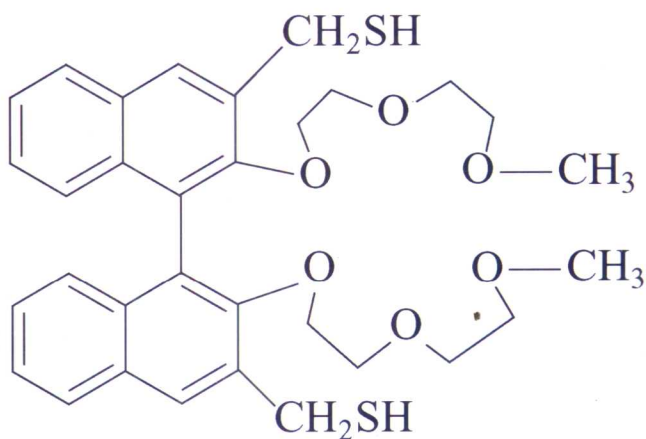




现代化学基础丛书 10

功能高分子

潘才元 编著



内 容 简 介

功能高分子是高分子学科中的一个重要分支,它强调的是高分子的功能。本书论述了功能高分子的各个领域,包括高分子催化剂;吸附分离功能高分子;高分子分离功能膜;高分子试剂;生物医用高分子;光敏高分子;液晶高分子和能量转换高分子等的制备、表征、功能和应用。对功能高分子的设计思想和研究课题作了探讨。本书比较系统地论述了功能高分子的基础理论知识,同时也介绍了最新研究成果。

本书可作为高分子专业硕士研究生的教学用书或参考书,对于从事高分子研究的高年级本科生和博士生也可以参考阅读。对于从事功能高分子研究和开发的科技人员具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

功能高分子/潘才元编著. —北京:科学出版社,2006

(现代化学基础丛书 10/朱清时主编)

ISBN 7-03-017303-1

I. 功… II. 潘… III. 功能高聚物 IV. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 054086 号

责任编辑:周巧龙 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

西 源 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

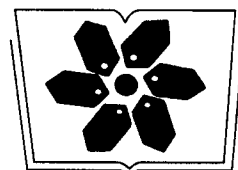
2006 年 8 月 第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006 年 8 月第一次印刷 印张:23 1/4

印数:1—3 000 字数:435 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)



中国科学院科学出版基金资助出版

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把 1687 年牛顿发表“自然哲学的数学原理”的那一天作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长:知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以至人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

2005 年 2 月

前 言

对于我校的高分子化学与物理专业,“功能高分子”是硕士研究生的一门重要课程。作者从事这门课程的教学已有十几年的时间,积累了较为丰富的资料,曾一直想将其整理成书。在学校有关部门的鼓励下,在科学出版社周巧龙编辑的支持和帮助下,终于实现了这个愿望。

“功能高分子”是研究内容十分丰富、发展十分迅速的一门学科。为了在有限的篇幅内论述清楚功能高分子的各个方面,本书着重介绍功能高分子各领域的基础理论和基本知识,对于已经发表的许多研究成果,尽量加以系统地归纳和总结,以增加这门学科的系统性和科学性,便于读者理解和掌握。本书采用的资料,主要为发表在国内外杂志上的、相关领域的综述性论文,因为它们系统地、较为全面地总结了某一领域的研究成果,反映了该领域的发展方向;其次是发表在各类杂志上的研究论文。在书中,较为详细地引用论文中的研究思想和主要结果,而不是具体的数据。为了论述的系统性,也参阅了有关的专著和相应的教科书。在此,向这些作者们表示深深的谢意。

本书共有八章,第1章主要论述功能高分子设计思想和研究课题,基本上沿用了日本大阪大学的竹本喜一教授在我校所作“功能高分子”讲座的思路,不过对原有的内容作了大量的补充和修改,着重论述了仿生。第2章为高分子催化剂,包括聚电解质、高分子金属络合物、相转移催化剂和高分子固定化酶催化剂。系统地讨论了高分子骨架的各种因素、高分子金属络合物的结构对催化剂活性和选择性的影响;对高分子催化剂的各种效应作了介绍。第3章讨论了吸附功能高分子,包括吸附分离树脂、离子交换树脂、螯合树脂、亲和吸附和清除树脂等。虽然离子交换树脂研究得比较成熟,目前已有几本中外文专著出版。但是由于它在工业上已得到了广泛的应用,对于它的合成、性能和应用,仍有了解、熟悉的必要。除了离子交换树脂外,对螯合树脂、亲和吸附和清除树脂正在进行广泛的研究,并发现了它们的广泛应用。高分子分离功能膜在第4章中讨论。第4章主要论述了各类膜,如密度膜;多孔膜,包括微滤膜、超滤膜和超细滤膜;离子交换膜;能动输送膜;液体膜等的制备、分离物质的基本原理和应用。对膜的驱动力、描述膜性质的物理量也作了详细的介绍。第5章论述了在有机合成、多肽制备等领域广泛使用的高分子试剂。含磷和含硫高分子是在高分子试剂中使用最多的高分子载体,可以用来制备各种功能的高分子试剂,所以首先叙述。然后介绍不含磷和硫的高分子试剂,包括缩合、氧化还原、卤化和酰化试剂。固相合成不仅用于多肽的合成,而且可用于复

杂化合物的合成和有机反应机理的鉴别,在本章中也作了较为详细的讨论。第6章为生物医用高分子,从医用高分子材料和高分子药物这两方面进行讨论。作为医用材料,首先要考虑它的生物相容性、血液相容性和生物降解性。本书对具有这样功能的高分子材料的结构作了详细的讨论,并介绍了这类材料在各方面的应用。高分子药物包括负载型药用高分子和高分子药物。对药物的释放方式,如缓释放、脉冲式释放的基本原理,高分子结构与释放机理的关系作了较为系统的论述。第7章论述的是光敏高分子,包括感光树脂、光致变色高分子、酸敏变色高分子、光降解高分子和高分子光稳定剂。由于感光高分子研究得比较成熟,应用也较为广泛,因此用了较多的篇幅进行论述。内容集中在制备各类感光高分子的基本原理和方法。由于收集到的能量转换用高分子的资料较少,所以与液晶高分子一起组成第8章论述。液晶高分子内容很多,本书着重论述液晶高分子的结构与液晶相和相转变的关系,对液晶相的表征和判别仅稍作介绍。对光能转变成化学能、机械能和电能的原理,所用高分子材料的结构进行了讨论,并列举了几个例子说明力化学体系的基本原理。

“功能高分子”涉及众多的领域,需要化学和物理、材料等多方面的知识。由于本人的知识面有限,书中难免会有不当之处,敬请读者批评指正。

作 者

2006年3月于中国科学技术大学

目 录

《现代化学基础丛书》序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 功能高分子的定义和特点	1
1.1.1 定义	1
1.1.2 特点	1
1.2 功能高分子材料的设计思想	3
1.2.1 仿生是功能高分子材料的重要设计思想	3
1.2.2 研究已知功能化合物的结构和功能是功能高分子的设计基础	12
1.3 功能高分子的研究课题	15
1.3.1 聚合物结构与功能间的关系	15
1.3.2 高分子骨架与高分子链效应	16
第 2 章 高分子催化剂	20
2.1 高分子聚电解质	21
2.1.1 聚电解质的合成	22
2.1.2 聚电解质的催化反应	29
2.1.3 催化效应	39
2.2 高分子金属络合物	48
2.2.1 高分子金属络合物的合成方法	48
2.2.2 高分子金属络合物的催化反应	53
2.3 高分子金属络合物结构与催化活性	60
2.3.1 催化活性基的活性不等同性	60
2.3.2 多配位基团效应	61
2.3.3 局部介质效应(Local Medium Effect)	62
2.3.4 高分子链效应(Polymer Chain Effect)	65
2.3.5 高分子催化剂的固定化	68
2.4 不对称合成	69
2.4.1 旋光性高分子作催化剂	69
2.4.2 旋光性高分子金属络合物作催化剂	71
2.4.3 不对称选择性反应	73

2.4.4 外消旋体的拆分	73
2.5 相转移催化剂	75
2.5.1 基本概念	75
2.5.2 高分子相转移催化剂	75
2.5.3 固液相转移催化反应	79
2.6 固定化酶	80
2.6.1 酶的结构和分类	80
2.6.2 酶的固定方法及其活性	80
2.6.3 固定化酶的应用	87
第3章 吸附分离功能高分子	92
3.1 吸附分离功能高分子的分类和合成	92
3.1.1 吸附分离功能高分子的分类	92
3.1.2 吸附分离功能高分子的合成	94
3.2 离子交换树脂	97
3.2.1 离子交换树脂的结构、特点和分类	97
3.2.2 离子交换树脂的合成	98
3.2.3 离子交换树脂的基本性能	110
3.2.4 离子交换树脂的应用	119
3.3 螯合树脂	122
3.3.1 简述	122
3.3.2 金属螯合物化学	123
3.3.3 螯合树脂的合成	124
3.3.4 螯合树脂的应用	135
3.4 吸附树脂	136
3.4.1 物理吸附树脂的合成及应用	137
3.4.2 亲和吸附树脂的合成和应用	139
3.4.3 清除树脂	140
第4章 高分子分离功能膜	143
4.1 高分子分离膜概述	143
4.1.1 高分子功能膜的发展和现状	143
4.1.2 膜分离原理	143
4.1.3 膜分离驱动力	144
4.2 描述分离膜特性的物理量	148
4.2.1 透过性	148
4.2.2 选择性分离系数	149

4.2.3 膜电位	150
4.2.4 反渗透压	151
4.3 高分子分离膜的分类和制备	151
4.3.1 高分子分离膜的分类	151
4.3.2 高分子分离膜的制备	153
4.4 特殊吸附分离高分子膜	158
4.4.1 光活性高分子膜	158
4.4.2 能动输送膜	158
4.4.3 液体膜	160
4.5 高分子分离膜的应用	161
4.5.1 高分子气体分离膜	161
4.5.2 电透析膜的应用	165
4.5.3 微滤、超滤和纳滤膜在水处理方面的应用	167
4.5.4 有机液混合体系的分离	169
第5章 高分子试剂	172
5.1 概述	172
5.1.1 高分子试剂的作用	172
5.1.2 高分子试剂的反应类型	175
5.2 高分子试剂的制备及其应用	177
5.2.1 含磷高分子试剂	177
5.2.2 含硫高分子试剂	183
5.2.3 高分子缩合试剂	188
5.2.4 高分子氧化还原试剂	191
5.2.5 高分子卤代试剂	200
5.2.6 高分子氟代试剂	204
5.2.7 酰化试剂	205
5.2.8 复杂结构有机化合物的合成	207
5.3 固相合成	208
5.3.1 高分子试剂与保护试剂	208
5.3.2 高分子保护基团	208
5.3.3 烷基化反应	213
5.3.4 Michael 反应	214
5.3.5 环化反应	215
5.3.6 多肽的合成	217
5.3.7 不对称合成	219

第 6 章 生物医用高分子	221
6.1 医用高分子材料	221
6.1.1 对医用高分子材料的要求	221
6.1.2 生物相容性高分子材料	221
6.1.3 高分子材料的血液相容性	226
6.1.4 高分子材料的生物降解性	236
6.1.5 其他医用高分子材料	237
6.2 负载型药用高分子	241
6.2.1 负载型高分子药物的缓释放	241
6.2.2 聚合物的生物降解及高分子药物的缓释放	243
6.2.3 脉冲式药物释放系统	253
6.3 高分子药物	257
6.3.1 血液增量剂	257
6.3.2 干扰素	259
6.3.3 聚氨基酸	259
6.3.4 聚离子化合物	259
6.3.5 克矽平	261
6.4 高分子药物的分子设计	261
第 7 章 光敏高分子	264
7.1 感光高分子	264
7.1.1 感光性化合物与高分子组成的体系	266
7.1.2 具有感光侧基的高分子	280
7.1.3 光聚合组成型	292
7.1.4 描述感光高分子的物理量	295
7.2 光致变色高分子及酸敏变色	297
7.2.1 光致变色	297
7.2.2 酸敏变色	304
7.3 光降解高分子	305
7.3.1 光降解高分子	306
7.3.2 聚合物中加光促进剂	309
7.4 高分子光稳定剂	310
7.4.1 紫外光稳定剂的作用原理	310
7.4.2 光稳定剂的种类	311
7.4.3 聚合物型光稳定剂	312

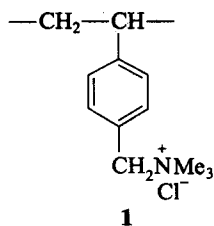
第 8 章 液晶高分子及能量转换高分子	315
8.1 液晶高分子	315
8.1.1 液晶简述	315
8.1.2 液晶高分子的结构	317
8.1.3 侧链液晶高分子的分子设计和合成	320
8.1.4 主链型液晶高分子的合成	333
8.1.5 高分子液晶的结构和相变	338
8.1.6 液晶高分子的应用	340
8.2 光能转换用高分子材料	341
8.2.1 光能转换成化学能	341
8.2.2 光能转换成机械能	343
8.2.3 光能转变成电能	347
8.3 力化学体系	351
8.3.1 肌肉伸缩机理	351
8.3.2 力化学体系	351

第 1 章 绪 论

1.1 功能高分子的定义和特点

1.1.1 定义

为满足人们日常生活需要发展起来的塑料、人造纤维、橡胶、油漆涂料和高分子黏合剂等,我们称为通用高分子。随着经济和科学技术的发展,人们对高分子材料不断提出新的要求,如要求材料具有导电性、透水性和催化性能等。这就促使人们对高分子材料的功能,如电、光、磁和生物活性等进行广泛、深入的研究,设计并合成了具有特殊性质或功能的高分子材料,形成了所谓“功能高分子”。尽管人们对功能高分子的理解不一,对它的定义和研究范围也不尽相同,但“功能高分子”这一概念已被高分子科学工作者普遍接受。本书介绍的“功能高分子”是指在高分子的主链或侧链上具有反应性官能团,因而具有特定功能的高分子。例如阴离子交换树脂 **1** 是在高分子侧基上含有可交换的阴离子基团,是功能高分子的一种。

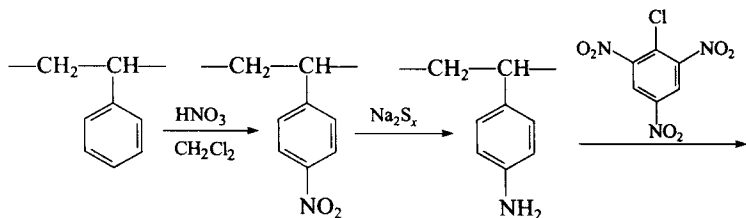


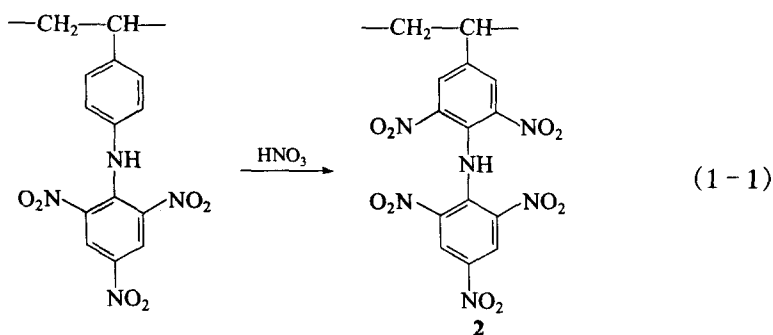
1.1.2 特点

与通用高分子相比,功能高分子的特点如下:

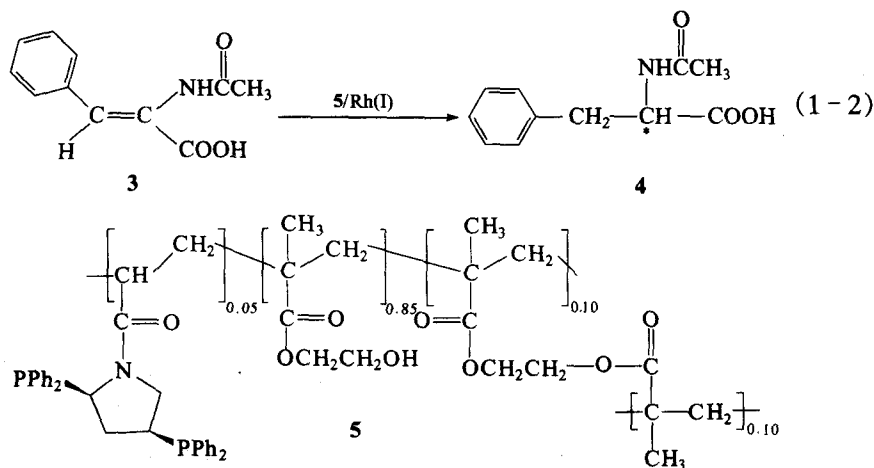
(1) 用量少、品种多。通常,功能高分子是为满足某一特定的需要而制备的,它的用量少,品种多。例如离子交换树脂,它可以从溶液中吸附金属和有机离子,每一种离子交换树脂又只适用于某一特定场合,应用范围的局限性造成了它的用量少;应用对象的多样性,又决定了它的品种多这一特点。例如催化各种反应需要不同种类的高分子催化剂;分离不同对象如气体、液体和离子等需要多种高分子分离膜等。

(2) 专一性强。对于某一功能高分子只具有某一特定的功能,例如,通过反应式(1-1)所示的方法得到的螯合树脂 **2**,能从海水中选择性地吸附钾离子,对其他离子基本不吸附,具有很高的选择性,因此说它的专一性很强。

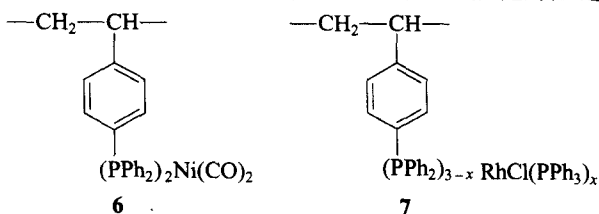




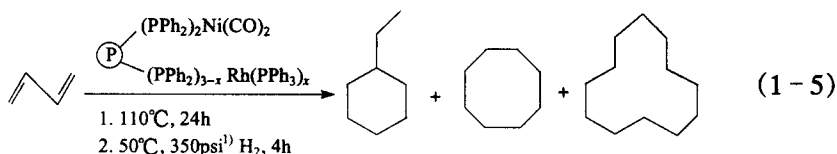
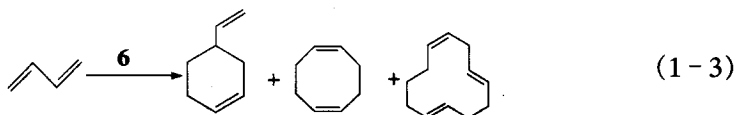
再如,化合物 **3** 进行不对称加氢反应以制备具有光学活性的化合物 **4** 时[见反应式 (1-2)],需要用高分子配位体 **5** 与 Rh(I) 络合物作催化剂,得到产物 **4** 的光学收率可达91%。若用一般催化剂仅得到外消旋化合物。说明 **5**/Rh(I)形成的催化剂具有很高的选择性。



(3) 可以通过多种途径增加或增强功能高分子的功能。高分子合成化学的发展为增加或增强功能高分子的功能提供了多种手段。例如,在同一高分子上连接不同的功能基团,通过它们之间的相互作用来加强它们的功能;也可以通过共聚方法制备含有两种或两种以上功能基团的高分子材料。催化剂 **6** 可以催化丁二烯进行环化反应,生成不同的环烯烃[见反应式 (1-3)];而催化剂 **7** 可催化烯烃进行加氢反应[见



反应式(1-4)]。因此,通过反应式(1-3)和(1-4)两步反应可实现从丁二烯合成饱和和环烷烃,这不仅操作麻烦,还影响产率。如果把这两种催化功能基团合成在同一高分子支持体上,可在同一反应釜中完成环化和加氢反应[见反应式(1-5)]。不仅节约了反应设备,而且简化了操作,提高了效率,在工业上是十分有意义的探索。



正因为功能高分子材料有以上特点,近几十年来,国内外对功能高分子的基础理论以及新型功能高分子材料的开发和应用投入了越来越多的人力和物力,已成为高分子学科的重要研究方向之一。

1.2 功能高分子材料的设计思想

1.2.1 仿生是功能高分子材料的重要设计思想

为解决国民经济发展提出来的问题,遵循什么样的原则去设计和合成预定结构和性能的功能高分子,一直是高分子科学家们思考的问题。在众多的设计思想中,仿生是功能高分子的一种重要设计思想。生物体是由生物高分子构成的,它的功能性强,专性好。例如生物体内有许许多多的酶,它们具有很高的催化活性和选择性,至今在工业上和实验室内仍合成不出来。所以观察生物高分子的功能,研究其结构和功能的关系,对于指导我们设计功能高分子是十分重要的。从哪几方面进行仿生呢?

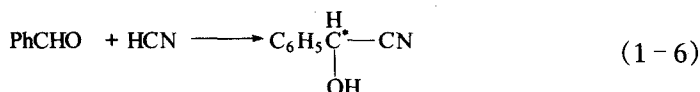
1. 从合成化学角度仿生

生物体内进行的化学反应很多,它们的特点如下:

(1) 生物体内进行的所有化学反应都是在常温、常压下进行的,且转化率很

1) 非法定单位。1psi = 6.894 76 × 10³Pa。

高。例如醇腈(醛化)酶(oxynitrilase)催化反应式(1-6)时,转化率和光学产率均为100%。这在实验室是很难做到的。工业上进行的许多反应,几乎没有一种催化剂有如此高的活性和选择性。



(2) 无公害。生物体内的反应是循环进行的,不会产生对环境有害的物质。即使反应生成了有害的副产物,也能转化成无害的产物或起始原料。例如,在消化过程中产生的过氧化氢,长期积累会使生物体中毒。幸运的是生物体内有过氧化氢酶,它不断地催化分解 H_2O_2 生成水和氧。而在化工厂生产过程中,很难避免副产物的生成,生成的副产物也没有充分循环利用,形成了废物。

(3) 生物体合成的高分子具有非统计性,即所得聚合物的相对分子质量单一,结构规整,结构单元排列次序一定。用自由基聚合方法合成的聚合物,其相对分子

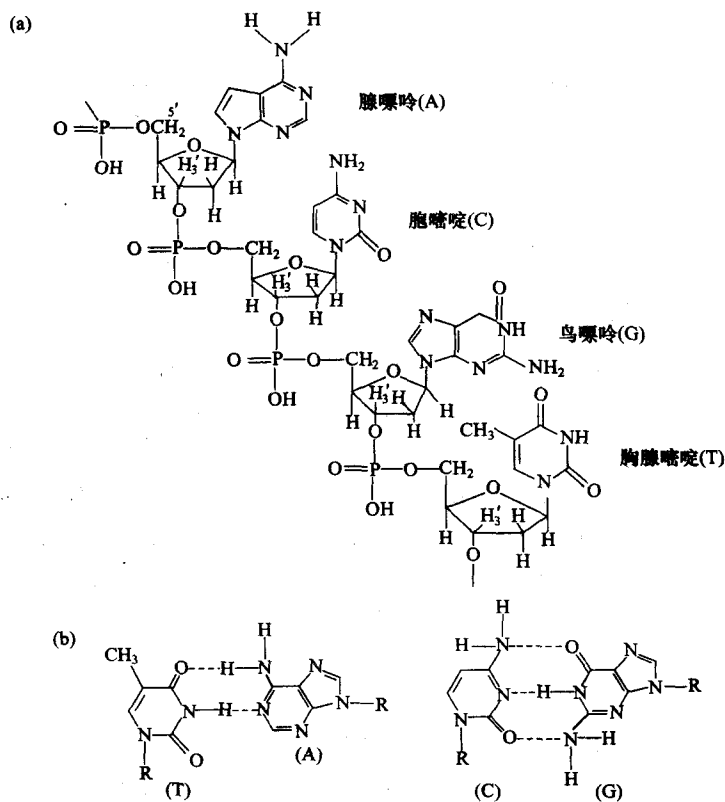
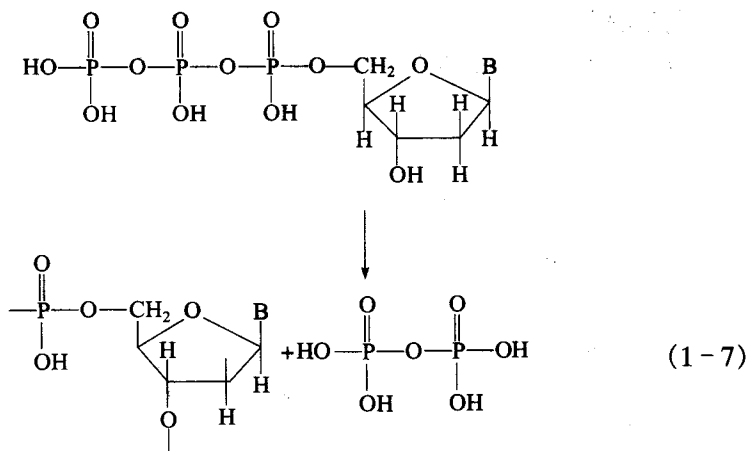


图 1-1 聚脱氧核糖核苷酸结构(a)和核酸碱基键相互作用(b)

质量有一定的分布,得不到相对分子质量单一的聚合物。即使用阴离子活性聚合方法也只能得到相对分子质量分布较窄、而得不到相对分子质量单一的聚合物,可是生物合成可以做到。例如由脱氧核糖核酸(DNA)聚合酶合成的DNA,其相对分子质量单一、结构单元排列次序一定。DNA具有磷酸和糖交替结合的主链结构。在糖单元上连接着腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和胸腺嘧啶四种有机碱[见图1-1(a)]。

DNA是由两条多核苷酸链组成的双螺旋(double helix)结构。两个链上的核酸碱基之间形成氢键,使双螺旋结构稳定化。这里最显著的特点是能形成氢键的一对碱基搭配是严格固定的,腺嘌呤(A)只能和胸腺嘧啶(T),鸟嘌呤(G)只能和胞嘧啶(C)搭配形成氢键[见图1-1(b)]。DNA的相对分子质量很大,一般在 $10^7 \sim 10^9$ 之间。DNA的合成也可通过相应的单体核苷三磷酸进行缩聚反应来实现[见反应式(1-7)]。



催化剂为DNA多聚酶。它的催化聚合反应机理可能是这样的:首先,作为模板的DNA有一部分双螺旋结构被解开,成为一条单链;然后在单链的碱基上特异性地结合了带有其互补性的碱基单体。排列在DNA链上的单体就进行如反应式(1-7)所示的缩聚反应,生成新的DNA链。这样生成了与原来DNA的相对分子质量、结构相同的DNA双重链(见图1-2)。

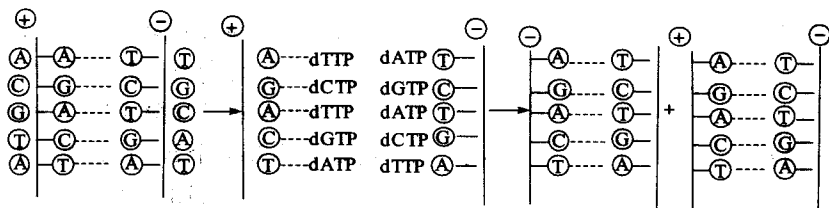


图1-2 DNA复制示意图