

特种与功能 高分子材料

王国建 刘琳 编著



中国石化出版社

特种与功能高分子材料

王国建 刘 琳 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

作者根据长期从事教学和科研工作所得的科研成果和心得体会,以及大量国内外文献资料,阐述了 20 世纪下半叶以来特种和功能高分子领域的研究和应用成果。以通俗简洁的语言对研究较为深入、应用较为广泛的离子交换树脂和吸附树脂、高分子分离膜与膜分离技术、导电高分子、感光性高分子、高吸液性树脂、智能高分子与高分子凝胶、医用高分子、药用高分子、环境可降解高分子和高分子液晶等十大类特种与功能高分子材料的发展历史、基本原理、制备技术、主要应用和发展方向作了较为全面而系统的介绍。内容翔实丰富,科学性强。

本书可作为高等院校高分子材料及相关专业本科生和研究生的教材,也可供从事特种与功能高分子材料研究、应用的工程技术人员参考之用。

图书在版编目(CIP)数据

特种与功能高分子材料/王国建,刘琳编著.
—北京:中国石化出版社,2004
ISBN 7-80164-632-0

I. 特… II. ①王… ②刘… III. 高分子材料
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 090658 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 23.25 印张 589 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月第 1 次印刷

定价:46.00 元

前 言

特种和功能高分子材料是高分子材料中研究、开发和应用最活跃的领域之一。它们所包括的品种繁多,功能各异,应用广泛,在经济建设、科学研究和日常生活中发挥着极其重要的作用。

特种高分子与功能高分子是两类性能和功能不同的材料,但又有着千丝万缕的联系。传统的高分子材料在应用中主要利用其机械性能,而特种高分子材料强调的是其某一方面特别的性能,如耐热高分子的高耐热性、生物降解高分子的生物降解性、高分子液晶由于其独特结构带来的独特性能等等。功能高分子展示在人们面前的则是其某种特殊功能,如离子交换性、导电性、光学性能、高吸水性、催化作用和医疗作用等等。但特种高分子材料往往同时又可作为功能高分子使用。例如具有生物降解能力的高分子经常用作医用和药用材料、高分子液晶用作显示材料和信息贮存介质等等。正因为如此,本书尝试将这两部分材料合并在一起介绍,以便了解它们之间的区别与联系。

自从 20 世纪 20 年代高分子科学建立以来,特种与功能高分子就随之发展起来,至今成为高分子科学中的一个重要领域。尤其是 20 世纪下半叶以来,高分子化学中的许多重要发现和发明使得高分子材料的设计越来越得心应手,大大促进了特种与功能高分子的发展。因此高等院校高分子材料类专业的学生了解和掌握一些特种与功能高分子材料方面的知识是十分必要的。国内已有许多院校的高分子材料类专业开设了相关的课程。据了解,目前国内外介绍特种或功能高分子的书籍虽然很多,但适合作为教材的却并不多见。作者在从事特种与功能高分子材料的教学过程中,深感缺乏一本高质量的教材的不便。1996 年,作者曾根据长期教学和科研经验编写了《功能高分子》一书,受到广大教师、学生和工程技术人员的好评,被许多学校相关专业选为教材。但现在看来,这本书的有些内容已经老化,也有些内容有了新的发展,因此,重新编写一本这方面的教材已经十分必要。

作者是在长期从事特种与功能高分子材料的教学、科研工作中取得的经验基础上,参阅了大量国内外有关专著和文献资料后编写了本书。全书对研究已经较为深入且应用较为广泛的离子交换树脂、功能性分离膜、导电高分子、感光性高分子、高吸水性树脂、高分子凝胶与智能高分子、医用高分子、药用高分子、环境可降解性高分子和高分子液晶等十大类特种与功能高分子材料作了

较为全面系统的介绍。编著过程中力图以通俗简洁的语言介绍各种新技术的发展历史、基本原理、主要应用和发展方向，做到理论联系实际，尽可能反映这些领域的最新研究和应用情况。对部分应用尚不普遍，未形成体系的特种与功能高分子材料，本书暂不编入，待以后有机会再补充。

本书在编写过程中，重点参考了何天白、胡汉杰编著的《功能高分子与新技术》，马建标、李晨曦编著的《功能高分子材料》，赵文元、王亦军编著的《功能高分子材料化学》，郭卫红、汪济奎编著的《现代功能材料及其应用》和马光辉、苏志国编著的《新型高分子材料》等著作，从中受到不少启发和教益，在此一并感谢。

本书可作为高等院校高分子材料及相关专业本科生和研究生的教材，也可供从事特种与功能高分子材料研究、应用的工程技术人员参考之用。

本书的第一、二、八、九、十、十一、十二章由王国建编写，第三、四、五、六、七章由刘琳编写。全书由王国建审校定稿。

由于本书涉及的内容较为广泛，信息量较大，加上作者本人才疏学浅，尽管作者在编著过程中力图正确和准确，但书中一定有不少疏漏和谬误，敬请读者不吝指正。

王国建
2004年5月于同济大学

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 功能高分子材料和特种高分子材料的概念	(1)
1.2 特种高分子材料的内容	(2)
1.2.1 特种高分子材料的分类	(2)
1.2.2 特种和功能高分子材料简介	(3)
1.3 特种与功能高分子材料的发展与展望	(14)
1.3.1 特种与功能高分子发展的背景	(14)
1.3.2 特种与功能高分子的发展历程与展望	(15)
思考题	(17)
参考文献	(17)
第二章 特种与功能高分子的制备	(18)
2.1 概述	(18)
2.2 高分子合成新技术	(18)
2.2.1 活性与可控聚合的概念	(18)
2.2.2 阴离子活性聚合	(19)
2.2.3 阳离子活性聚合	(21)
2.2.4 活性离子型开环聚合	(24)
2.2.5 基团转移聚合	(24)
2.2.6 活性自由基聚合	(27)
2.3 高分子的化学反应	(36)
2.3.1 高分子化学反应的类型	(36)
2.3.2 高分子的反应活性及其影响因素	(36)
2.3.3 高分子的相似转变	(38)
2.3.4 高分子聚合度变大的转变	(39)
2.4 特种与功能高分子的制备技术	(42)
2.4.1 功能性小分子材料的高分子化	(43)
2.4.2 通过物理方法制备功能高分子	(49)
2.4.3 功能高分子材料的其他制备技术	(50)
思考题	(51)
参考文献	(52)

第三章 离子交换树脂及吸附树脂	(53)
3.1 概述	(53)
3.1.1 离子交换树脂的结构	(53)
3.1.2 离子交换树脂的分类	(53)
3.1.3 离子交换树脂的命名	(54)
3.2 离子交换树脂的制备方法	(55)
3.2.1 凝胶型离子交换树脂	(55)
3.2.2 大孔型离子交换树脂	(59)
3.2.3 其他类型的离子交换树脂	(59)
3.3 离子交换树脂及吸附树脂的功能	(65)
3.3.1 离子交换功能	(65)
3.3.2 吸附功能	(66)
3.3.3 脱水功能	(66)
3.3.4 催化功能	(66)
3.4 离子交换树脂和吸附树脂的应用	(67)
3.4.1 离子交换树脂的应用	(67)
3.4.2 吸附树脂的应用	(69)
3.4.3 氧化还原树脂的应用	(70)
思考题	(71)
参考文献	(71)

第四章 高分子分离膜与膜分离技术	(72)
4.1 概述	(72)
4.1.1 膜分离技术发展简史	(72)
4.1.2 功能膜的分类	(73)
4.2 膜分离机理	(74)
4.2.1 膜分离过程的类型	(74)
4.2.2 气体分离膜的分离机理	(75)
4.2.3 分离膜分离溶液的机理	(77)
4.3 膜材料及膜的制备	(78)
4.3.1 膜材料	(78)
4.3.2 膜的制备	(81)
4.4 膜的结构	(83)
4.4.1 膜的形态	(83)
4.4.2 膜的结晶态	(84)
4.4.3 膜的分子态结构	(84)
4.5 典型的分离膜技术及应用领域	(84)

4.5.1 微孔膜(MF)	(85)
4.5.2 超滤膜(UF)	(85)
4.5.3 反渗透膜(RO)	(86)
4.5.4 纳滤膜(NF)	(86)
4.5.5 渗析膜(D).....	(87)
4.5.6 电渗析膜(ED)	(87)
4.5.7 液膜(LM)	(87)
4.5.8 渗透蒸发膜(PV)	(88)
4.5.9 气体分离膜	(88)
4.6 膜技术的应用	(88)
4.6.1 我国膜技术的应用现状	(88)
4.6.2 膜分离技术在化工中的应用	(88)
4.6.3 膜分离技术在环保中的应用	(89)
4.6.4 膜分离技术在海水和苦咸水淡化、软化中的应用	(89)
4.6.5 膜分离技术在电子工业和发电锅炉用水中的应用	(90)
4.6.6 膜分离技术在生物技术及医药行业中的应用	(90)
4.6.7 膜分离技术在食品工业中的应用	(90)
思考题.....	(90)
参考文献.....	(91)

第五章 导电高分子

(92)

5.1 概述	(92)
5.1.1 导电高分子的基本概念	(92)
5.1.2 导电高分子的特征	(92)
5.1.3 材料导电性的表征	(93)
5.1.4 导电高分子的类型	(94)
5.2 结构型导电高分子	(95)
5.2.1 高分子电解质的离子导电	(96)
5.2.2 共轲聚合物的电子导电	(99)
5.2.3 电荷转移型聚合物的导电	(108)
5.2.4 金属有机聚合物的导电	(115)
5.3 复合型导电高分子	(119)
5.3.1 复合型导电高分子的基本概念	(119)
5.3.2 复合型导电高分子的导电机理	(120)
5.3.3 含炭黑聚合物的导电性	(122)
5.3.4 含金属粉末聚合物的导电性	(125)
5.4 光导电性高分子	(128)

5.4.1 光导电的基本概念	(128)
5.4.2 导电性高分子的结构与光导电	(129)
5.5 超导电高分子	(132)
5.5.1 超导态和超导理论的基本概念	(132)
5.5.2 超导高分子的 Little 模型	(134)
思考题	(135)
参考文献	(135)
第六章 感光性高分子	(137)
6.1 概述	(137)
6.2 光化学反应的基础知识	(138)
6.2.1 光的性质和光的能量	(138)
6.2.2 光的吸收	(139)
6.2.3 光化学定律	(139)
6.2.4 分子的光活化过程	(140)
6.2.5 分子间的能量传递	(145)
6.2.6 光化学反应与增感剂	(148)
6.3 感光性高分子材料	(149)
6.3.1 感光性高分子的分类	(149)
6.3.2 重要的感光性高分子	(149)
思考题	(175)
参考文献	(175)
第七章 高吸液性树脂	(176)
7.1 概述	(176)
7.1.1 高吸水性树脂	(176)
7.1.2 高吸油性树脂	(177)
7.2 高吸水性树脂的类型和制备方法	(177)
7.2.1 高吸水性树脂的类型	(177)
7.2.2 高吸水性树脂的制备方法	(178)
7.3 高吸水性树脂的吸水机理	(182)
7.3.1 化学组成和分子结构对树脂吸水性能的影响	(182)
7.3.2 似晶格模型溶液理论和高弹性统计理论	(184)
7.4 高吸水性树脂的基本特性及影响因素	(186)
7.4.1 高吸水性	(188)
7.4.2 加压保水性	(188)
7.4.3 吸氨性	(189)

7.4.4 增稠性	(189)
7.5 高吸水性树脂的应用	(190)
7.5.1 在日常生活中的应用	(190)
7.5.2 农用保水剂	(191)
7.5.3 在工业中的应用	(191)
7.5.4 用作医疗卫生材料	(193)
7.5.5 在食品工业中的应用	(194)
7.5.6 在其他方面的应用	(194)
7.6 高吸油性树脂	(195)
7.6.1 高吸油性树脂的吸油机理	(195)
7.6.2 高吸油性树脂的种类	(195)
7.6.3 高吸油性树脂的合成	(195)
7.6.4 影响高吸油性树脂性能的主要因素	(197)
思考题	(198)
参考文献	(198)

第八章 智能高分子与高分子凝胶

(200)

8.1 概述	(200)
8.1.1 智能材料	(200)
8.1.2 智能高分子的概念	(200)
8.2 智能高分子凝胶	(202)
8.2.1 高分子凝胶的体积相转变	(202)
8.2.2 高分子凝胶的溶胀与刺激响应	(203)
8.2.3 高分子凝胶溶胀动力学	(210)
8.3 智能高分子凝胶的应用	(213)
8.3.1 智能药物释放系统	(213)
8.3.2 人工肌肉系统	(214)
8.3.3 智能高分子分离材料	(215)
8.3.4 组织工程材料	(219)
8.4 表面响应性敏感高分子	(220)
思考题	(220)
参考文献	(221)

第九章 医用高分子材料

(222)

9.1 概述	(222)
9.1.1 医用高分子的概念及其发展简史	(222)
9.1.2 医用高分子材料的分类	(224)

9.1.3 对医用高分子材料的基本要求	(226)
9.2 高分子材料的生物相容性	(229)
9.2.1 高分子材料的组织相容性	(229)
9.2.2 高分子材料的血液相容性	(231)
9.3 生物吸收性高分子材料	(235)
9.3.1 生物吸收性高分子材料的设计原理	(236)
9.3.2 生物吸收性天然高分子材料	(237)
9.3.3 生物吸收性合成高分子材料	(239)
9.4 高分子材料在医学领域的应用	(242)
9.4.1 高分子人工脏器及部件的应用现状	(242)
9.4.2 医用高分子材料的应用	(243)
9.5 医用高分子的发展方向	(256)
思考题	(257)
参考文献	(257)

第十章 药用高分子

10.1 概述	(259)
10.1.1 药用高分子的由来与发展	(259)
10.1.2 药用高分子的类型和基本性能	(260)
10.2 高分子药物	(262)
10.2.1 低分子药物高分子化的优点	(262)
10.2.2 低分子药物与高分子的结合方式	(263)
10.2.3 高分子载体药物的研究和应用	(263)
10.3 药理活性高分子药物	(272)
10.3.1 药理活性高分子药物的特点	(272)
10.3.2 药理活性高分子药物的研究和应用	(272)
10.4 药物微胶囊	(276)
10.4.1 微胶囊和药物微胶囊的基本概念	(276)
10.4.2 用作药物微胶囊膜的高分子材料	(278)
10.4.3 药物微胶囊的制备方法	(278)
10.4.4 药物微胶囊的应用	(279)
10.5 药用高分子辅助材料	(281)
10.5.1 高分子辅助材料在药剂制备过程中的应用	(281)
10.5.2 高分子辅助材料在药物和药剂中的应用	(281)
10.5.3 高分子辅助材料与药物的复合形式	(282)
10.5.4 高分子辅助材料在药物制剂中的应用形式	(284)
10.5.5 天然药物高分子辅助材料	(288)

10.5.6 合成药物高分子辅助材料	(308)
思考题	(313)
参考文献	(313)
第十一章 环境可降解高分子材料	(315)
11.1 概述	(315)
11.1.1 环境可降解高分子材料的概念和发展背景	(315)
11.1.2 生物降解高分子材料的分类	(316)
11.2 高分子的生物降解机理和生物降解高分子的结构设计	(316)
11.2.1 高分子的生物降解机理	(316)
11.2.2 影响高分子材料生物降解的因素	(318)
11.2.3 生物降解高分子材料的结构设计	(320)
11.2.4 高分子材料生物降解的表征与评价	(322)
11.3 生物降解高分子的制备及其性能	(323)
11.3.1 生物破坏型高分子材料	(323)
11.3.2 全生物降解高分子材料	(326)
思考题	(333)
参考文献	(334)
第十二章 高分子液晶	(335)
12.1 概述	(335)
12.1.1 液晶的基本概念	(335)
12.1.2 高分子液晶及其分类	(337)
12.1.3 高分子液晶的热力学本质	(339)
12.1.4 高分子液晶的表征	(339)
12.2 高分子液晶的分子结构特征	(343)
12.2.1 高分子液晶的化学结构	(343)
12.2.2 影响高分子液晶形态和性能的因素	(343)
12.3 高分子液晶的合成及相行为	(344)
12.3.1 主链型高分子液晶的合成及相行为	(344)
12.3.2 侧链型高分子液晶的合成和相行为	(348)
12.4 高分子液晶的发展和应用	(352)
12.4.1 功能性高分子液晶	(352)
12.4.2 高分子液晶的应用及发展前景	(355)
思考题	(356)
参考文献	(357)

第一章 绪 论

1.1 功能高分子材料和特种高分子材料的概念

功能高分子材料,简称功能高分子(Functional Polymers),有人又称它为特种高分子(Specialty Polymers)或精细高分子(Fine Polymers)。但要对它下一个定义,特别是下一个严格的、科学的定义却并不容易。

性能和功能,这两个词的科学概念,在中文中没有十分明确的界限。但英语中的 Performance 与 Function 和德语中的 Eigenschaft 与 Funktion 其含义则有较严格的区分。一般说来,性能是指材料对外部作用的抵抗特性。例如,对外力的抵抗表现为材料的强度、模量等;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。功能则是指从外部向材料输入信号时,材料内部发生质和量的变化而产生输出的特性。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,如压电性、药物缓释性等,都属于“功能”的范畴。由此可见,功能高分子材料和高性能高分子材料并不是一回事,但它们都应该算入特种高分子的范畴。

特种高分子的概念是相对于通用高分子而言的。长期以来,人们对高分子材料的认识为:分子是由许多重复单元组成的,相对分子质量很大(一般大于 10^4),而且没有确定值,只有一定的相对分子质量分布范围。其特点为难以形成完整的晶体,没有明显的熔点,在常规溶剂中溶解困难或缓慢,不导电,一般情况下为化学惰性。应用中面广量大,价格较低。根据其性质和用途可分为五个大类:化学纤维、塑料、橡胶、油漆涂料、粘合剂。这些高分子材料被称为通用高分子材料。然而随着科技的进步以及人们在生产和生活中对具有特殊性能或功能的高分子材料的需求,近年来人们开发出了众多的有着不同于以上特征,带有特殊物理、力学、化学性质和功能的高分子材料,其性能和特征都大大超出了原有通用高分子材料的范畴,这些高分子材料通常被称为特种高分子材料。更进一步,特种高分子材料又可细分为功能高分子和高性能高分子两类。前者为具有某些特殊功能的高分子,例如感光高分子、导电高分子、光电转换高分子、医用高分子、高分子药物、高分子催化剂、高分子试剂等等;后者则为具有超越常规的物理、化学、力学、热学、电学等性能的高分子,例如耐高温高分子、生物降解高分子、高吸水性高分子、高分子液晶等等。

从实用角度来看,对功能材料来说,人们着眼于它们所具有的独特的功能;而对高性能材料而言,人们关心的是它与通用材料在性能上的差异。

特种和功能高分子是高分子学科中发展最快、研究最活跃的新领域。其研究的主要目标和内容包括新材料的制备方法、物理化学性能表征、结构与性能之间的关系、应用开发研究等几个方面。其中结构与性能之间的关系研究建立起聚合物结构与性能或功能之间的关系理论,以此理论可指导开发性能更好、功能更强的,或具有全新功能的高分子材料。与其他材料一样,特种与功能高分子材料的性能和功能与其化学组成、分子结构和聚集状态存在密切

关系,即构效关系。例如,导电高分子的导电能力依赖大分子中的线型共轭结构;高分子化学试剂的反应能力不仅与分子中的反应性官能团有关,而且与其相连接的高分子骨架相关;感光高分子材料的光吸收和能量转移性质也都与官能团的结构和聚合物骨架存在对应关系;而耐高温高分子的耐高温特性强烈取决于其独特的分子链结构和聚集排列形式。至今为止,人们对特种高分子和功能高分子的认识还仅仅停留在十分肤浅的程度上,有待进行更深入的研究。

1.2 特种高分子材料的内容

1.2.1 特种高分子材料的分类

通常,我们可以将特种高分子材料划分为高性能高分子材料和功能高分子材料,后者又可分为物理功能高分子、化学功能高分子和生物功能高分子。

日本著名功能高分子专家中村茂夫教授认为,功能高分子可以从以下几个方面来分类。

(1) 力学功能材料

1) 强化功能材料,如超高强材料、高结晶材料等;

2) 弹性功能材料,如热塑性弹性体等。

(2) 化学功能材料

1) 分离功能材料,如分离膜、离子交换树脂、高分子络合物等;

2) 反应功能材料,如高分子催化剂、高分子试剂等;

3) 生物功能材料,如固定化酶、生物反应器等。

(3) 物理化学功能材料

1) 耐高温高分子,高分子液晶等;

2) 电学功能材料,如导电性高分子、超导性高分子、感电子性高分子等;

3) 光学功能材料,如感光性高分子、导光性高分子、光敏性高分子等;

4) 能量转换功能材料,如压电性高分子、热电性高分子等。

(4) 生物化学功能材料

1) 人工脏器用材料,如人工肾、人工心肺等;

2) 高分子药物,如药物活性高分子、缓释性高分子药物、高分子农药等;

3) 生物分解材料,如可降解性高分子材料等。

从上述分类方法不难看出,它的内容实际上已包含了特种高分子的全部内容。

国内对特种和功能高分子的分类方法比上述方法要简单得多,但更直观,实用性更强。通常人们对特种和功能高分子材料的划分普遍采用按其性质、功能或实际用途划分的方法,可以将其划分为8种类型。

1) 反应性高分子材料,包括高分子试剂、高分子催化剂和高分子染料,特别是高分子固相合成试剂和固定化酶试剂等。

2) 光敏型高分子,包括各种光稳定剂、光刻胶、感光材料、非线性光学材料、光导材料和光致变色材料等。

3) 电性能高分子材料,包括导电聚合物、能量转换型聚合物、电致发光和电致变色材

料以及其他电敏感性材料等。

4) 高分子分离材料, 包括各种分离膜、缓释膜和其他半透性膜材料、离子交换树脂、高分子螯合剂、高分子絮凝剂等。

5) 高分子吸附材料, 包括高分子吸附性树脂、高吸水性高分子等。

6) 高分子智能材料, 包括高分子记忆材料、信息存储材料和光、磁、pH、压力感应材料等。

7) 医药用高分子材料, 包括医用高分子材料、药用高分子材料和医药用辅助材料等。

8) 高性能工程材料, 如高分子液晶材料、耐高温高分子材料、高强高模量高分子材料、阻燃性高分子材料 and 功能纤维材料、生物降解高分子等。

在实际应用中, 对特种和功能高分子材料的分类更着眼于高分子材料的实际用途, 因此可划分为更多的类型, 至今尚无权威的定论。本书中将按照人们习惯的分类方法, 即按特种高分子材料的实际用途介绍重要的特种和功能高分子材料。

1.2.2 特种和功能高分子材料简介

1.2.2.1 具有选择分离功能的高分子材料

这类功能高分子材料发展最早, 也发展最快。离子交换树脂是其中最老的品种, 于 20 世纪 30 年代开始发展, 60 年代出现了离子交换膜, 70 年代问世了分离功能膜, 80 年代发展了高分子吸附剂和生物分离介质。分离功能高分子材料的出现适应了治理环境和高科技发展的迫切需要。

离子交换树脂属于离子型高分子材料, 这是一类最早开发应用的功能高分子材料。根据键合到高分子骨架上的离子基团的性质不同, 离子交换树脂可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类。前者的交换基团如磺酸基、羧酸基等酸性基团, 具有交换金属阳离子的能力; 后者的交换基团如季铵盐基, 具有交换溶液中酸根等阴离子的作用。在分析化学、有机合成、环境保护等方面有广泛的用途, 对废水净化、海水淡化、海水提铀、回收贵金属等均有重要贡献, 是目前功能高分子材料中应用最广泛的工业化产品之一。

高分子分离膜是以天然的或合成的高分子为基材, 经过特殊工艺制备的膜材料。由于材料本身的物理、化学性质和膜的微观结构特征, 具有对某些小分子物质选择性透过的能力, 因此可对多组分气体、液体进行有选择的分离, 并可进行能量转化。根据膜结构和分离机理的不同, 高分子分离膜可分为微滤膜、超滤膜、反渗透膜、透析膜、气体分离膜、离子交换膜、渗透蒸发膜和液膜等。从外观形式上区分, 高分子分离膜可分为平面膜、管状膜和中空纤维三种类型。与其他常规分离方法相比, 膜分离方法具有简便、快捷、节约能源的特点。高分子分离膜材料的这些独特性质, 已经在气体分离、海水和苦咸水淡化、污水净化、食品保鲜、血液透析和液态物质消毒等方面得到广泛应用。近年来高分子分离膜在医学和药学方面的应用研究也取得了较大进展。膜材料的生产和膜分离装置的制备方面都已经实现大规模工业化。用于海水淡化的膜分离装置已达到超过 10 万吨/日的水平, 使缺水地区的淡水问题获得缓解。

高分子吸附剂又称吸附树脂, 可对药物进行提取、分离和脱色, 对工业废水进行分离净化。生物分离介质则是生命科学研究中不可缺少的材料, 如用于分离干扰素等。

1.2.2.2 光敏功能高分子

光敏功能高分子又称感光高分子,是指在光照作用下能发生交联、分解或官能团变化等光化学反应,从而引起材料的物理性质和化学性质变化的高分子材料。感光高分子在当前的微电子工业中已成为必不可少的关键材料。在 1mm^2 的硅片上集装上万个元件的集成块,离开了光刻胶是不可想像的;印刷工业中采用感光高分子进行照相排版,改革了千年来的制版工艺。此外,导光性高分子、光致变色高分子等都属于感光高分子范畴。

(1) 光能转换用材料

这类材料在光能转换过程中能够直接参与光能吸收、储存和转换过程,用于光能转换。

太阳能是最重要的、清洁的和可再生的能源,利用光能转换装置可以将太阳能转换成热能、化学能、电能、机械能等几种常见能源。一般来说光照引起的光激发可以使某些光敏分子发生物理变化,跃迁到高能态的激发态。激发态分子释放出电子产生电能。太阳能也可以引起光敏分子发生化学变化,生成化学能态较高的分子;在特定高分子催化剂存在下,该分子可以可逆地回到原来状态,并放出热能。还有一种情况是在特定高分子催化剂作用下,光照可以将溶液中的氢质子转化成可作为燃料的氢气,以化学能的形式储存。以上三种过程均称为光能转换过程。用某些光敏高分子材料制成的多层表面修饰电极在光照下可以直接产生光电流。

(2) 光刻用光敏树脂和光敏涂料

光刻胶是一种在光照射下可以发生光分解或光交联反应的高分子材料,反应后溶解性能发生较大变化,对于特定溶剂,从不溶性变为可溶性(光分解反应)或者从可溶性变为不溶性(光交联反应)。对于用光刻胶保护的底材(单晶硅或者印刷版),可以用选择性光照的方式进行区域性脱保护,为下一步刻蚀准备条件。光刻胶是大规模集成电路、印刷电路板和激光制版技术中的关键材料。可以发生光聚合反应的光敏高分子材料还是光固化涂料中的主要成分,采用光固化涂料可以减少溶剂的使用量,保护环境。

(3) 光致变色聚合材料

这种高分子材料在光照条件下聚合物内部结构发生变化,导致聚合物对光的最大吸收波长发生变化,从而产生颜色改变。分子吸收光能后产生的化学结构变化主要有以下几种类型,一种是顺反异构变化,如偶氮苯结构在光照后从顺式变成反式,最大吸收波长发生变化;取消光照后反式结构可以可逆地再变回顺式构型。另外一种为光照引起开环或关环反应,具有这种能力的有含硫卡巴腓络合物和含螺苯并吡喃结构的功能高分子材料。此外,某些具有光氧化还原能力的聚合物,如含硫羧和噻嗪结构的高分子材料,也具有光致变色性能。变色机理是它们在不同氧化态时最大吸收波长不同。这种材料可用于变色太阳镜、智能窗等需要在光照下改变颜色的器件生产。

(4) 光导电高分子材料

光导电高分子材料是指那些在无光照下材料基本上是绝缘的,而当被光照射后其导电能力则大幅度提高。引起导电能力大幅度提高的原因是光照激发过程大量产生电子型载流子。

具有光导电能力的高分子材料其结构需要满足以下条件:首先是材料的最大吸收波长应该在可见光或者照射用光的波长范围之内,并且具有较大的消光系数,以保证光能的最大吸收;其次是生成的激发态电子应该有一定的稳定性和寿命,以提供数量足够多的载流子。此

外, 高分子材料还要提供载流子定向迁移的必要通道。光导电功能高分子根据其结构主要可以分成这样几类: 线型共轭导电高分子, 如聚吡咯和聚苯胺等; 含有特定金属络合物结构的高分子; 含有大芳香杂环结构的聚合物, 如聚吡啶等。

除了上述光敏高分子材料之外, 比较重要的光敏高分子材料还包括非线性型高分子材料、光-力学性质高分子材料和高分子光稳定剂等。其中非线性型高分子材料是指那些能够以不同于入射波长(倍频或多倍频)折射的高分子材料, 也称为光频调制材料。光-力学性质高分子材料是指在光参数作用下材料外形尺寸发生变化, 进而产生机械运动的高分子材料。而光稳定剂则是指能够将有害的紫外和可见光吸收, 并且以无害的方式耗散, 以防止光降解、光氧化等老化过程的高分子材料。

1.2.2.3 导电高分子和电活性高分子

高分子材料通常为绝缘体, 这一性质已经在许多领域里得到了应用。然而近几十年来, 已经发现了不少高分子材料具有半导体性、导电性甚至超导电性, 如聚乙炔、聚乙烯基吡啶等。理论上预计, 高分子材料可在室温时具有超导电性。如果能合成出这种材料, 则对人类的贡献将是不可估量的。此外, 对压电性高分子、光电性高分子、热电性高分子等导电高分子材料的研究和应用都已有很大的发展。例如, 导电橡胶既具有普通橡胶的弹性, 还具有理想的导电性, 应用到各种电子仪器的按键上, 可以消除机械噪音, 增加接触的可靠性。导电纤维使纤维的柔性与导电性结合, 可以生产抗静电织物。导电高分子材料作为电池的电极材料, 可以增加电池的能量密度, 并减轻电池的质量。将离子导电聚合物与电子导电聚合物相结合, 可以构成没有金属部件、没有液体电解质的全固态聚合物电池等等。

导电高分子材料根据其结构组成可以分成由普通高分子材料与导电材料粉末复合构成的复合型导电高分子材料和分子本身具有导电性质的本征导电高分子材料两类。其中后者根据导电方式, 还可以分成三种类型: 电子导电型聚合物、离子导电型聚合物以及氧化还原型导电聚合物。电子导电型聚合物分子结构的特征是: 具有能使价电子相对移动的线型 π 电子共轭结构。离子导电型聚合物的结构需要能保证体积相对较大的离子能在其内部相对迁移, 并借助于溶剂化作用使正负离子分离。氧化还原型导电聚合物在其分子结构内部需要具有能够进行可逆氧化-还原反应的官能团, 其导电机理是通过氧化还原反应中的电子依次传递完成的。这类导电高分子常称为电活性高分子材料, 在用途上有别于上两种导电聚合物, 它是利用聚合物中某些基团在氧化还原反应中得到或失去电子, 造成电子转移产生电流。

电活性高分子材料是指那些在电场参量作用下能够显示特殊物理化学性质的高分子材料。如上所述, 很多氧化还原型导电聚合物的结构特点是高分子骨架上接有或骨架本身具有特殊的氧化还原基团, 这种基团通常具有可逆的氧化还原化学特性和特定的氧化还原电位。这样在施加电场时发生氧化还原反应, 从而显示出特定物理化学性质, 如导电性能突然变化等。具有线型共轭结构的高分子在电场作用下可以发生电化学掺杂反应, 将其电导率提高7个数量级以上, 从非导电状态进入导电状态。此外这种氧化还原基团在不同的电极电位下常表现出外观变化, 如电致变色、电致发光等变化, 可以满足多方面应用的需要。电致变色也是利用了电氧化还原过程, 发生氧化还原反应之后, 高分子材料的光吸收特性发生较大变化, 显示出与原来不同的颜色。电致发光是在电场作用下, 从正负电极注入的电子和空穴在聚合物内部复合并放出可见光辐射的过程。具有线型或芳香共轭结构的高分子材料可以显示上述性质。利用这些功能可以制备出各种敏感元件、光电显示器件、有机分子半导体器件