

GAOFENZI CAILIAO
JIEGOU XINGNENG YANJIU

高分子材料

结构性能研究

余红涛 等著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

高分子材料

结构性能研究

余红涛 胡 劲 于开平 李 军 关 平 刘建平 著



中国水利水电出版社

www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书对高分子材料的结构性能进行了研究,主要包括吸附分离功能高分子材料、反应型功能高分子材料、物理功能高分子材料、生物医用功能高分子材料、高分子共混材料与复合材料、新型高分子材料等。本书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,是一本值得学习研究的著作,可供从事高分子材料生产、加工、应用及研究的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料结构性能研究 / 余红涛等著. — 北京 :
中国水利水电出版社, 2016. 6
ISBN 978-7-5170-4292-1

I. ①高… II. ①余… III. ①高分子材料—结构性能
—研究 IV. ①TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第088783号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:陈 洁 封面设计:崔 蕾

书 名	高分子材料结构性能研究
作 者	余红涛 等著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京厚诚则铭印刷科技有限公司
印 刷	三河市佳星印装有限公司
规 格	170mm×240mm 16开本 17.25印张 224千字
版 次	2016年6月第1版 2016年6月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	52.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

材料是人类文明的象征,材料的发展史就是人类文明的发展史。它是国民经济、社会进步和国家安全的基础与先导,材料技术已成为现代工业、国防和高新技术发展的共性基础技术,是当前最重要、发展最快的科学技术领域之一。

高分子材料是材料学的一个重要分支,也是一门研究内容十分丰富、发展相当迅速的学科,尤其是近年来,高分子材料的研究取得了相当大的成就,其正在向功能化、智能化、精细化方向发展。高分子材料的应用已渗透到了人类生活的各个方面,并起到了至关重要的作用,现代生活中几乎所有事物都能直接或间接与高分子材料联系起来。

本书从系统性、权威性、新颖性、实用性和可操作性原则出发,按由浅入深、循序渐进的原则撰写,力求做到理论严谨、内容丰富、重点突出、层次清晰。全书共6章,主要内容包括吸附分离功能高分子材料、反应型功能高分子材料、物理功能高分子材料、生物医用功能高分子材料、高分子共混材料与复合材料、新型高分子材料等。

全书由余红涛、胡劲、于开平、李军、关平、刘建平撰写,具体分工如下:余红涛撰写第一章、第二章,胡劲撰写第三章、第四章,于开平撰写第五章,李军撰写第六章,关平、刘建平两人合作撰写第七章。

本书在撰写过程中,参考了大量有价值的文献与资料,吸取了许多人的宝贵经验,在此向这些文献的作者表示敬意。此外,本书的撰写还得到了中国水利水电出版社领导和编辑的鼎力支持和帮助,同时也得到了学校领导的支持和鼓励,在此一并表示感谢。

由于高分子材料是一门迅速发展的学科,加之作者自身水平有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

作 者

2016 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 吸附分离功能高分子材料	1
1.1 吸附树脂	1
1.2 螯合树脂	18
1.3 离子交换树脂	28
1.4 高吸水性树脂	35
1.5 高吸油性树脂	43
第 2 章 反应型功能高分子材料	45
2.1 反应型功能高分子概述	45
2.2 高分子化学反应试剂	46
2.3 高分子催化剂	59
第 3 章 物理功能高分子材料	70
3.1 光功能高分子材料	70
3.2 电功能高分子材料	89
3.3 磁功能高分子材料	108
3.4 液晶高分子材料	113
3.5 高分子分离膜材料	130
第 4 章 生物医用功能高分子材料	140
4.1 概述	140
4.2 生物降解性高分子材料	151

4.3	生物惰性高分子材料	163
4.4	人工器官用高分子材料	182
4.5	修复性医用高分子材料	189
4.6	药用高分子材料	195
第5章	高分子共混材料与复合材料	203
5.1	高分子共混材料	203
5.2	功能复合材料	216
5.3	聚合物基复合材料	231
第6章	新型高分子材料	237
6.1	形状记忆高分子材料	237
6.2	智能高分子材料	247
6.3	未来材料	265
参考文献		269

第 1 章 吸附分离功能高分子材料

1.1 吸附树脂

1.1.1 吸附树脂的类型

按照吸附树脂的高分子主链的化学结构,吸附树脂主要有聚苯乙烯型、聚丙烯酸酯型以及其他的各类树脂。

1. 聚苯乙烯型吸附树脂

80%以上的吸附树脂是聚苯乙烯型的吸附树脂,它们主要是以苯乙烯为主要的合成单体,以二乙烯苯作为交联单体制备的。聚苯乙烯是最早工业化的塑料品种之一,其苯环上的邻、对位具有一定的活性,便于与其他的化合物反应,引入各种化学基团,实现对聚苯乙烯的改性,同时将之作为吸附树脂使用时,为了提高其稳定性,还需对它进行一定的交联。聚苯乙烯的主要缺点在于,机械强度不高,抗冲击性和耐热性较差。

在水溶液中悬浮聚合得到的聚苯乙烯型吸附树脂其外观是白色或浅黄色,直径不同的多孔球粒。通过选择不同的引发剂,苯乙烯可以实现光引发、热引发聚合,利用所加入的交联剂如二乙烯苯的用量来调节其交联度。同时聚苯乙烯上的活性点为其改性提供了条件,可以引入各种极性基团,甚至可以引入配位结构形成螯合树脂或引入离子型基团得到离子交换树脂。有关聚苯乙烯型吸附树脂的制备及改性如图 1-1 所示。

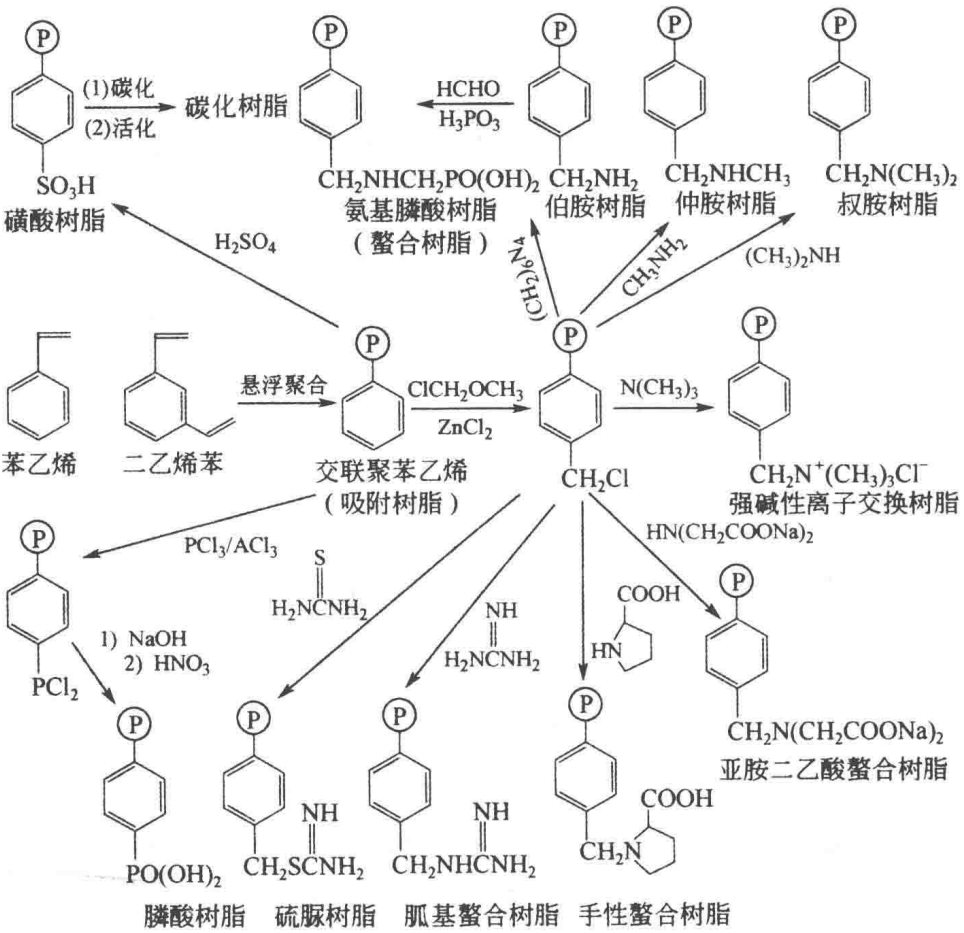


图 1-1 聚苯乙烯型吸附树脂的制备及改性

2. 聚丙烯酸酯型吸附树脂

除聚苯乙烯外,聚甲基丙烯酸酯树脂也是吸附树脂重要的品种之一,它通常以双甲基丙烯酸乙二酯作为交联剂,因在其结构存在着酯基,因此是一种中极性吸附树脂。这种树脂具有较好的耐热性,软化点在 150℃ 以上。这一类树脂极性适中,与被吸附物质中的疏水性基团和亲水性基团都可以发生作用,因此能从水溶液中吸附亲脂性物质,也可以在有机溶液中吸附亲水性物质。在其上也可以通过改性引入强极性基团,如将其中的酯键部分水解,可以制备含羧基的树脂,这是一种弱酸性的离子交换树脂。

其制备反应方程式如图 1-2 所示。

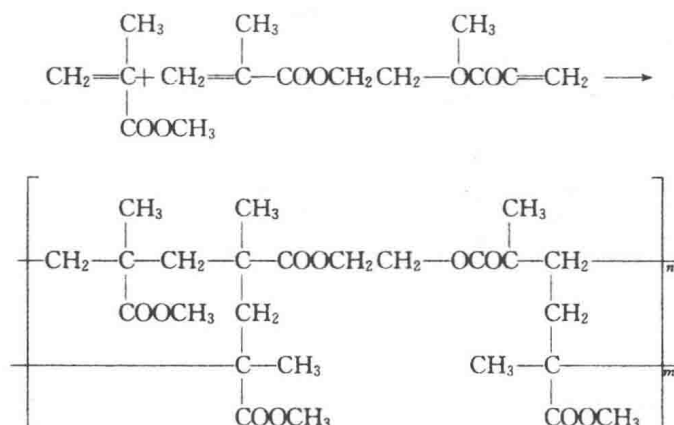


图 1-2 聚甲基丙烯酸-双甲基丙烯酸乙二酯吸附树脂

3. 其他

除了上述的两种类型外,聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚乙烯亚胺、纤维素衍生物等也可作为吸附树脂使用,它们在实际应用中同样需进行一定程度的交联,所用的交联剂仍以二乙烯苯为主。它们都是色谱分析中常用的高分子吸附剂。根据这些聚合物的骨架特征和所带基团的性质不同,上述吸附树脂的吸附性能和应用领域也不尽相同。

1.1.2 吸附树脂的合成方法

吸附树脂的合成方法有悬浮聚合法和后交联法等。

1. 悬浮聚合法

最普通的非极性吸附树脂是用二乙烯苯在惰性溶剂的存在下经悬浮聚合制成的,Amberlite XAD-2, XAD-4、X-5 及大多数市售吸附树脂均属此类。

吸附树脂的实验室合成是在玻璃三口瓶中进行的,装置如图 1-3 所示。例如,先将二乙烯苯、甲苯和 200 号汽油按 1 : 1.5 : 0.5

的比例混合,再加入 0.01 份的过氧化苯甲酰,搅拌使其溶解,此混合物称为油相。在三口瓶中事先加入 5 倍于油相体积的纯水,并在水中加入 1%(质量)的明胶,搅拌并加温至 45℃使其溶解。将油相投入水相中,调整搅拌的转速使油相分散成合适的液珠。然后加温至 80℃,并在此温度保持 2 h。在此期间液珠逐渐聚合、成型。然后再缓慢升温至 90℃,使珠体固化,4 h 后再升温至 95℃,使二乙烯苯聚合完全。之后,将聚合球体滤出,用水洗净,装入玻璃柱中,用乙醇淋洗,除去甲苯和汽油,便可得到多孔聚合物。用湿筛的方法可得到粒径合适的球体。用此法合成的多孔树脂,比表面积在 600 m²/g 左右,是一种性能良好的非极性吸附树脂。

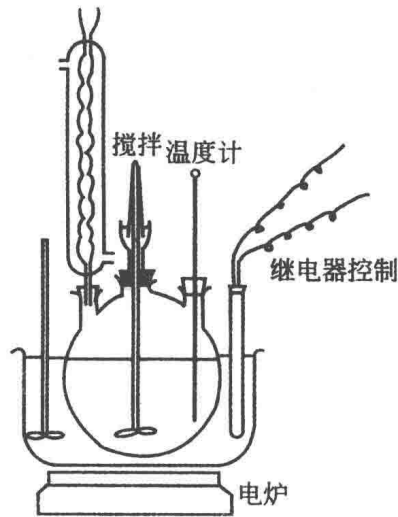


图 1-3 聚合装置

在以上合成过程中,油相珠体中发生了一些关键性的变化。

开始时的液珠包含着按比例配制的单体(二乙烯苯)、致孔剂(甲苯、200#汽油)和引发剂(过氧化苯甲酰),是一个互溶的均相体系(油相)。

升温以后,二乙烯基苯开始聚合,分子链逐步加长,并且不同分子链之间互相交联,形成三维网状结构,到一定程度后,聚合物链在油相中不能溶解而析出,发生相分离。此时聚合物为固相,致孔剂和剩余的单体为液相。聚合完成后,形成球状固体聚合

物,而致孔剂分散在球体之中。

用乙醇洗去致孔剂,原致孔剂所占据的空间即成为球内的孔,这些孔是互相连通的。

能用作制孔剂的惰性溶剂有汽油、煤油、石蜡、烷烃、甲苯、脂肪醇、脂肪酸等。这些溶剂单独或以不同比例混合使用可在很大的范围内调节所制备的多孔共聚物孔结构。

以丙烯酸酯类为单体,用二乙烯基苯或甲基丙烯酸甘油酯作交联剂,用悬浮聚合法亦可制得中极性吸附树脂。Amberlite XAD-7,8 等即属此类。

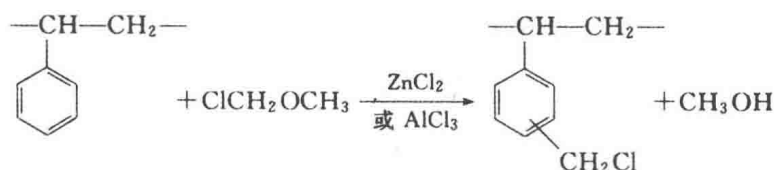
2. 后交联法

二乙烯基苯工业品的实际含量一般在 50%~55% 之间,用悬浮合法制备吸附树脂时,交联度(单体中 DVB 的含量)对孔结构的影响是很大的。用 50% 的工业 DVB 制成的吸附树脂,比表面积只有 500 m²/g 左右。用高含量的二乙烯基苯(大于 60%)制备的吸附树脂,比表面积可达 700 m²/g。更高比表面积吸附树脂的制备必须采用特殊的方法。

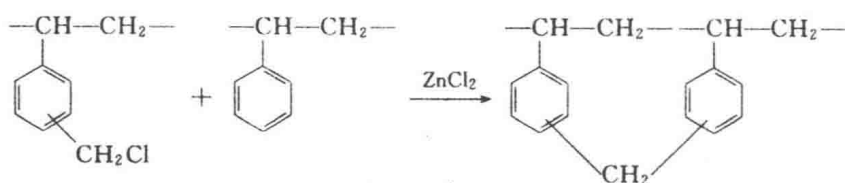
后交联法可以制成比表面积达 1 000 m²/g 以上的吸附树脂。我国已实现了工业化生产,制成了多种高比表面积的吸附树脂。

(1) 自交联法

该方法是先用苯乙烯和少量 DVB 以悬浮聚合制成凝胶(不加致孔剂)或多孔性(比表面积不大)的低交联(0.5%~6%)的共聚物,再用氯甲醚进行氯甲基化反应(弗里德尔-克拉夫茨反应):



引入的氯甲基在较高的温度下,可与邻近的苯环进一步发生弗里德尔-克拉夫茨反应:



上述反应使分属两个高分子链上的苯环通过亚甲基实现了交联。因未用另外的交联剂,又是在聚合之后实现的,故称“自交联”或“后交联”。

用凝胶型聚合物制成的后交联树脂,比表面积可达 $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$ 。

用交联度为 6 的多孔聚苯乙烯,先用氯甲醚进行氯甲基化,滤出树脂,再在硝基苯中进行后交联,得到比表面较高的多孔树脂。

(2) 双官能团交联剂后交联法

这类交联剂包括二氯甲基联苯、二氯甲基苯和含双酰氯的芳香化合物等。此类交联剂可使线型或低交联聚苯乙烯进行后交联,得到交联桥分布均匀、网孔较大的多孔树脂,比表面积可达 $500\sim 1\,000\text{ m}^2/\text{g}$ 。

由以上叙述可知,用后交联法制备的吸附树脂也属于非极性树脂。此类树脂的特点是比表面积大,吸附能力强,但孔径较小,吸附与解吸速度较慢。

(3) 极性吸附树脂的合成方法

极性吸附树脂依极性基团的不同可由多种方法合成。

①含氰基的吸附树脂。可由悬浮聚合法合成。如将 DVB 与丙烯腈共聚,得到含氰基的树脂。

②含砷基的吸附树脂。用低交联度聚苯乙烯,以二氯亚砷为后交联剂,在无水三氯化铝催化下于 80°C 下反应 15 h,制得含砷基的吸附树脂,比表面在 $136\text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

③含酰氨基的吸附树脂。将含氰基的吸附树脂用乙二胺胺解,或将含仲氨基的交联大孔聚苯乙烯树脂用乙酸酐酰化,都可得到含酰氨基的吸附树脂。

④含氨基的强极性吸附树脂。像阴离子交换树脂的合成一样,将大孔吸附树脂与氯甲醚反应,引入氯甲基— CH_2Cl ,再用不同的胺胺化,便可得到不同氨基的吸附树脂。这类树脂的氨基含量必须适当控制,否则会因氨基含量过高而使其比表面积大幅度下降。

1.1.3 吸附树脂的性能

1. 吸附平衡

吸附剂既可以吸附气体,也可以从溶液中吸附溶质。但是两种吸附情况是有区别的。在吸附气体时,由于气态分子处于自由运动状态,吸附剂对气体物质的吸附量只与气体的压力 p 有关,并且吸附可以是多分子层的,即吸附一层分子后仍可继续吸附第 2 层,第 3 层……。但是各个吸附位置的吸附层数不一定相同。在一定的压力下,经过足够长的时间之后,吸附量达到一个定值,不再增加,从微观上说,此时是达到了动态吸附平衡,被吸附的分子还可以脱附,重新跑回气相中成为自由的分子,气相中的分子也可以再被吸附。当吸附和脱附的量大体相等时,就是达成了动态平衡。BET 公式就是在动态平衡的基础上推导出来的,因而适用于气体吸附的情况。当压力增大时,吸附会继续进行;而当压力降低时,部分被吸附的分子就会脱附出来。经过足够长的时间又会按照变化了的压力达成新的平衡。但是不管压力如何变化,在达到吸附平衡时总是遵循 BET 公式

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

式中, p 为达到吸附平衡时的吸附质的压力; p_0 为吸附质的饱和蒸气压; V 为吸附量; V_m 为单分子层饱和吸附量; C 为 BET 方程系数,和温度、吸附热、冷凝热有关。

在从溶液中吸附某种物质时,情况就有所不同。因为溶液中的溶质通常是被溶剂化了的,这就是说,存在着溶剂与溶质的相

互作用,存在着吸附剂对溶质的吸附与溶剂使被吸附物质脱附之间的竞争。因而吸附剂对溶质的吸附量既与溶质的浓度有关,也会受到溶剂性质的影响。但不管在什么溶剂中,也同样存在吸附平衡。只是溶剂不同,吸附平衡点也不同,即吸附剂对某一物质的吸附量不同。溶液吸附的另一特点是多为单分子层吸附,其吸附规律往往符合朗缪尔(Langmuir)公式

$$V = \frac{V_m a C}{1 + a C}$$

式中, C 为溶质的浓度; a 为朗缪尔(Langmuir)常数。

如果在达到吸附平衡时,被吸附物质在吸附剂中的浓度以 $\bar{c}$ 表示,残留在溶液中的物质浓度以 c 表示,则

$$\alpha = \frac{\bar{c}}{c}$$

式中, α 称为分配系数。

若吸附剂和溶液的体积分别为 $\bar{V}$ 和 V , 则

$$\alpha' = \frac{\bar{c}\bar{V}}{cV}$$

式中, α' 称为分配比。 α 和 α' 与吸附平衡点有关,从其值的大小可以看出物质被吸附的难易程度。

2. 吸附等温线

吸附剂的吸附量除与被吸附物质的压力或在溶液中的浓度有关,还会受温度的影响。一般来说,温度升高吸附量降低。尤其是吸附剂对气体物质的物理吸附更是如此。在溶液吸附时,有时会出现相反的情况,如用活性炭从水溶液中吸附正丁醇,由于升高温度使正丁醇的溶解度降低,反而会使吸附量增大。因此,必须在恒温下研究吸附剂的吸附性能和吸附机理。将在恒温下测得的吸附量与压力或浓度的关系画成曲线,这便是吸附等温线。研究证明气体吸附等温线有五种基本类型(图 1-4)。

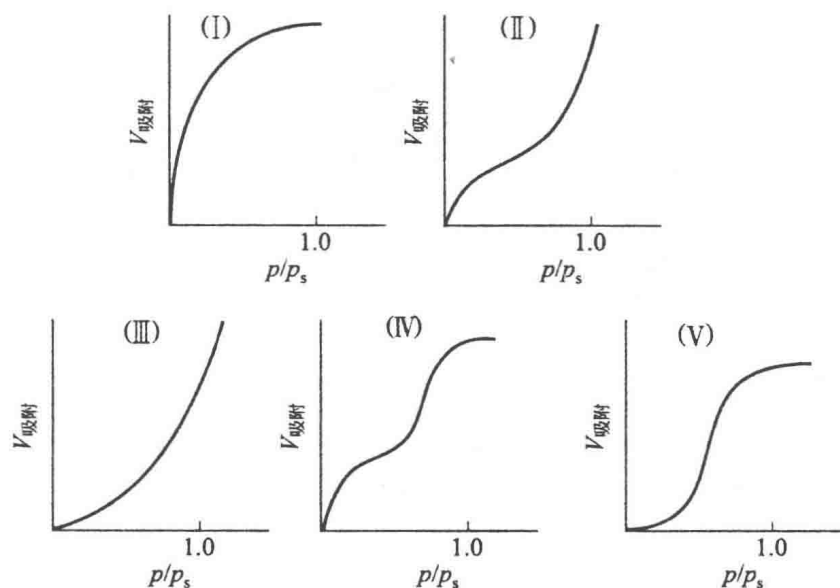


图 1-4 气体吸附等温线

3. 吸附动力学

(1) 膜扩散

在吸附为膜扩散所控制时, 吸附的饱和度 $F(t)$ 与时间 t 的关系遵循下列方程

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{3Dct}{r_0\bar{c}}\right)$$

式中, D 为被吸附分子在溶液中的扩散系数; c 和 $\bar{c}$ 分别为分子在溶液中和吸附剂中的浓度; r_0 为吸附剂的颗粒半径; δ 为液膜的厚度, 一般为 10^{-3} 数量级。

(2) 粒(内)扩散

如果被吸附分子从溶液中越过液膜进入吸附剂表面之后, 在吸附剂内的运动(扩散)速度较慢, 则吸附速度就被粒内扩散所控制。这时吸附的饱和度 $F(t)$ 与时间 t 的关系符合下面公式

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}t\pi^2 n^2}{r_0^2}\right)$$

式中, D 为粒(内)扩散系数。

图 1-5 为粒扩散控制和膜扩散控制吸附过程比较。

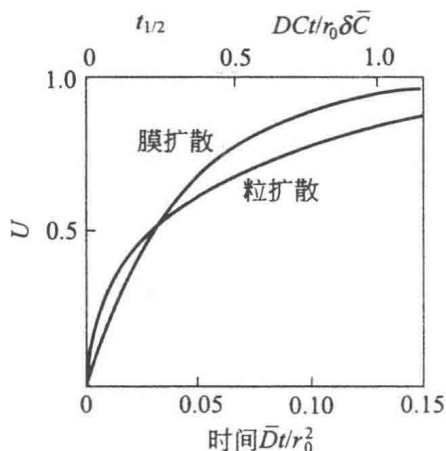


图 1-5 粒扩散和膜扩散情况的比较

4. 吸附选择性

吸附树脂的品种很多,对不同物质的选择性也有差别。但下列原则是普遍存在的。

①水溶性不大的有机化合物易被吸附,且在水中的溶解度越小越易被吸附。

②无机化合物酸、碱、盐不能被吸附树脂吸附。

③在水中难溶的有机物一般易溶于有机溶剂,一般吸附树脂不能从有机溶剂中吸附这些有机物,如溶于水中的苯酚可被吸附,但将苯酚溶于乙醇或丙酮中就不能被吸附,只有当苯酚的浓度很大时才可能有少量苯酚被吸附。

④当吸附树脂与有机物能形成氢键时,可增加吸附量和吸附选择性,并且还可以从非极性溶剂中进行吸附。

5. 脱附

前面已经提到温度和溶剂对吸附的影响。在吸附气体时,必须将温度降到临界温度以下,如在一 195°C 吸附树脂可以吸附氮气。但将温度升高时,被吸附的氮气会全部跑出来,这就是脱附。在从水溶液中吸附时,温度的影响没这么大,升高温度只能使吸附量减少,不能使被吸物质完全脱附。因此,往往选用一种有机