



〔日〕加藤 順 主编

功 能 性 高 分 子 材 料

烃 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书结合高分子的结构,系统地介绍了功能高分子的特性、合成及功能化、高分子材料的加工及功能化。同时,结合实例,介绍了功能高分子材料的物理功能、物料分离功能、化学功能、医用功能以及其它功能。最后,对功能高分子材料的发展进行了预测。

本书可供从事高分子材料应用方面的科研人员、工程技术人员及大专院校有关专业的师生阅读参考。

機能性高分子材料

〔日〕加藤 顺

オーム 社

1985年 第一版

功能性高分子材料

〔日〕加藤 顺 主编

陈桂富 吴贵芬 译

金日崙

轻加工工業技術叢書

岡本印刷工業株式会社印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 14 1/2印张 323千字 印1—1503

1990年1月北京第1版 1990年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-067-7/TQ·052 定价: 5.90元

译 者 前 言

本书是由日本工业技术院在筑波的有关专家执笔，由化学技术研究所所长加藤顺先生主编而成。本书内容广泛，取材新颖，除高分子化学的基础理论之外，几乎涉及到化工、石油、机械、冶金、交通运输、航天、农业及医疗用品等各个领域。所介绍的产品多系刚投放市场或还处于开发阶段。在某种程度上，反映了当代世界先进水平。

功能性高分子材料工业，是近年来国内外发展最快的领域之一。我国也正积极进行开发研究。本书对我国高分子工业的科研、生产和应用等部门，将有一定的参考价值。

本书一～五章由北京化工学院吴贵芬同志翻译，六～十一章由陈桂富同志翻译。陈桂富同志对全书进行了整理。全书由北京化工学院金日光教授校阅。

本书最后附有书中常用缩略语表。在翻译过程中，难免存在错误或不当之处，恳请读者批评指正。

译者

1987年6月

作 者 的 话

由于尼龙的发明，使高分子工业得到了迅速地发展。再加上聚乙烯和聚氯乙烯等产品的出现，满足了衣料、日用品和工业用原材料的大量需求，经历了约半个世纪的时间后，高分子工业已承担起基础工业的任务。但是，日本发展高分子工业所需能源和资源还要靠进口，进入七十年代以后，由于几次石油危机造成原油价格的高涨，要想维持国际上的竞争能力，对日本的工业结构来说十分困难，高分子工业陷入了艰苦的处境。面对这一形势，通过采取发展知识密集型和附加价值高的新产品等措施，经过一番艰苦努力，才逐渐适应了形势。同时，高分子材料工业开始出现了技术革新的新动向。

在信息、电子和能源等尖端工业领域里，要求高分子材料具有迄今还不曾有过的高性能或新功能。所谓高性能，是经过技术革新极大地提高高分子物的原有性能而获得的新性能，在特性上要重视机械特性及耐热性。所谓新功能，是指对高分子材料预先设定需要达到的指标，进而赋予其新的功能，使高分子物具有本来没有的特性。这些功能包括物料分离功能，受到外界刺激发生化学或物理变化的功能等等。

特别是近几年来，生命科学有了惊人的发展。受其影响，为了在工程上利用生物功能，产生了新的高分子功能材料，这些材料包括本来的生物体、模拟生物体或修饰生物体的材料。对于这些材料，充分利用其与生物体的适应性、生物体

反应和生物膜功能等都很重要。

进入八十年代后，为了解决地球上面临的资源、能源、粮食和环境等问题，各国都寄希望于技术革新，在日本也提出了创造性的利用本国技术，实现技术立国的要求。通商产业省制定了下一代工业基础技术研究开发的规定，提出以新材料、生物工艺学和新功能元件三个领域为发展重点，其中功能高分子材料的开发占有重要地位，被置于技术革新的关键位置。

《功能性高分子材料》一书，就是在这种背景下筹划出版的。本书邀请了筑波科学城工业技术院有关研究所中直接从事研究开发功能高分子材料的第一线研究人员，以各专业的研究状况和成果为基础分别编写。即使对于不是有关高分子材料的专家，通过阅读本书，也可以对高分子材料的技术发展现状和将来动向，有个概要的充分的了解。

本书一至四章介绍了高分子材料的共同性质，可以说是基础篇。此篇系以高分子物的结构特性为基础，论述了热性质与力学特性间的关系；高分子物的各种合成方法和分子量分布与结构规整性的关系；对高分子物进行改性而赋予功能性的方法；加工高分子物，包括使其功能化的薄膜化，分子取向化的纺丝、制膜和成型的方法。第五章以后可以说是专论。第五章论述了高分子材料的物理功能，介绍了绝缘性、导电性、压电、热电性等电学功能、透光性、光电转换性等光学功能，力学功能、热功能以及随化学反应引起体积变化的力化学作用等。第六章作为物质分离功能的专论，介绍了气相、液相的膜分离功能及吸附分离功能，并且从分离功能的高效化出发，还涉及到分子识别功能。第七章为化学功能，概述了感光功能、催化功能和固定化酶、粘合功能、化

学反应功能。第八章为医用功能，介绍了生物体适应性、人工脏器和药理作用，第九章以后为其它功能以及将来的需要等内容。

本书各章还开列了数目可观的文献资料，因而可供专家学者以及科研人员作为工具书使用。对于初学者以及其它领域的读者，由于内容深入浅出，也是该领域里一本最理想的入门书。

1984年12月 1 日

加藤 顺

目 录

第一章 功能高分子材料概论	1
1.1 功能高分子的定义	1
1.2 功能高分子材料的特点	4
参考文献	4
第二章 高聚物结构与特性	5
2.1 高聚物的结构	5
2.2 高聚物的结构与热性质	21
2.3 高聚物结构与力学特性	32
参考文献	52
第三章 高聚物的合成及功能化	54
3.1 高聚物的合成	54
3.2 分子量和分子量分布	75
3.3 利用合成方法控制结构	80
3.4 高分子材料的改性	117
参考文献	160
第四章 高分子材料的加工与功能化	164
4.1 加工的基础	164
4.2 加工技术	184
参考文献	192
第五章 高分子材料的物理功能	193
5.1 电功能	193
5.2 光学功能	215

5.3	力学功能	228
5.4	热功能	245
5.5	力化学	256
	参考文献	261
第六章	高分子材料的物料分离功能	271
6.1	膜分离功能	271
6.2	吸附分离功能	310
6.3	分子识别的功能化(分离功能的高 效化)	327
	参考文献	336
第七章	高分子材料的化学功能	342
7.1	感光功能	342
7.2	催化功能	356
7.3	固定化酶	366
7.4	粘合功能	375
7.5	化学反应功能	383
	参考文献	388
第八章	医用功能	392
8.1	生物体适应性	392
8.2	生物体代替功能(人工脏器)	401
8.3	药理作用	407
	参考文献	413
第九章	其它功能	418
9.1	聚合物合金	418
9.2	功能性高分子材料的耐气候性	422
	参考文献	427
第十章	对功能性高分子材料提出的新要求	430

10.1	电子学方面的需求	430
10.2	信息处理上的需求	431
10.3	组成各种敏感元件的需求	432
10.4	医疗上的需求	434
10.5	运输工具上的需求	435
10.6	日常生活上的需求	437
10.7	工业上的需求	437
10.8	农业上的需求	439
10.9	能源开发上的需求	441
第十一章	功能性高分子材料展望	443
11.1	功能性高分子材料展望	443
11.2	开发功能性高分子材料的材料设计	444
	参考文献	452
附录	书中常用缩略语表	

第一章 功能高分子材料概论

1.1 功能高分子的定义

当人们注意到物质所具有的特性，并试图将这些特性加以有效利用时，才把“物质”看做“材料”。用纯科学的语言称为“物质的性质”，而从工程学或技术的角度则称为“材料的功能及性能”，或简单地称之为“材料的特性”。但是如后所述，由于各种名词的含义不同，所以经常产生混乱。虽然还没有可靠的根据把“材料的特性”区别为功能 (function) 和性能 (performance)，但一般可作如下定义：

(i) 所谓性能指的是对外部刺激（外力、热、光、电磁等物理刺激，或药品等化学刺激）的抵抗。

(ii) 所谓功能指的是对某物质输入信号时，物质因发生质和量的变化，或其中任何一种变化而产生的输出作用。

根据这个定义，强度、耐热性、透明度及耐化学药品性均属于性能；防震、热电、压电、分离及吸附等则属于功能。

我们对高聚物的特性作了以上定义，就可以进一步考虑以开发高性能及高功能材料为目标的研究计划，其中包括：

(i) 高聚物及其合成法（对功能高分子的研究，目前仅限于此）。

(ii) 有效利用合成高分子特性的加工方法。

(iii) 由混合两种以上原材料的复合化。

让我们按照年代的顺序，回顾一下人类注意高分子“材

料”的特性及利用高分子“材料”的历史。

第一代：将羊毛、兽皮、木材的韧皮纤维等进行原始手工加工的时代。

第二代：对上述天然产物设法用更高级的纺织技术和染色方法在审美上做出努力的时代。材料已涉及到纺纱、纺织及染色等方面，这可以看做是当时手艺人从经验知识中获得的技术精华，可称之为工艺上的“黑盒子”时代。

第三代：1870年发现橡皮能擦掉写在纸上的铅笔字，1839年发现了橡胶的硫化现象，但在1806年及1859年已经把橡胶弹性作为科学研究的对象。从化学发展史来看，当时正处于炼金术的末期，Kekule与Perkin带来了古典有机化学的黎明时期。当时的化学工作者在与现在不可比拟的、缺乏知识、缺乏供研究用的材料的条件下，确立了至今仍富有生命力的硝化纤维素、醋酸纤维素、粘胶纤维等加工方法，并实现了人工生产纤维。

第四代：从第二次世界大战前后至停战后的数年间，为开发合成性的代用品，化学界进入了总动员的时代。对日本来说，虽然是不幸的经验，但也可以说是化学技术实现飞跃发展的机会。从世界范围来看，有机化学界的高等教育的普及，在当时已经收到了很好成效。尼龙-66、聚酯、丙烯酸类纤维等相继问世，成为在现代合成纤维工业中占据一定地位的三大合成纤维。同一时期合成的聚乙烯，以其优良的电绝缘性能而受到重视，并用于通信设备及其它绝缘材料上。丙烯酸树脂以透明、轻量、难以破裂等特性而受到高度评价，用作飞机的挡风玻璃很受欢迎。这一切，扫除了人们过去往往认为合成高分子材料就等于粗劣品，等于代用品的坏印象。从那以后，合成高分子材料在市场中的地位日渐提高，

功能及性能也比以前突出，并合成了一些适于各种用途的材料，迎来了灵活使用的时代。这个时期主要的一点，是化学、物理及生物等所有基础学科之间的交流密切，相互间产生了良好的影响。

1920年以来，随着高分子科学领域的发展，除了对于包括橡胶弹性理论在内的细长链的链状分子组成的材料行为有了更深入的理解之外，研究对象已不限于合成化学本身，并确立了能控制立构规整性及分子量分布的高分子合成方法。在这之前，聚乙烯是在高温高压下合成的，由于齐格勒催化剂的出现，使得在常温常压下也能合成出高聚合度的聚乙烯。紧接着出现的纳塔催化剂，又使以前由于玻璃化转变温度过低而不能制成材料的聚丙烯，有可能聚合成为立构规整性的材料。这种催化剂的出现，立即冲击了许多与此有关的领域。在自然界存在着两种有用的橡胶，但人们提出了与天然橡胶相比几乎毫不逊色的立构规整性结构化合物的合成技术。同一时期还建立了用凝胶渗透色谱法快速测定高聚物分子量分布的方法。以前测试一个样品需要近一个月的时间，才能得到有关分子量分布的情况，现在只需要微量试样，几分钟时间就可迅速得出结果。差示扫描量热法及差热分析等热分析法的发展，对高分子科学与技术的进步带来了很大影响。

第五代：第二次世界大战后一段时期，社会上需求的衣用纤维有了发展，但以高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯及全同聚丙烯成型品前后在市场上出现为转折点，可与金属挑战的各种工程塑料制品已经普及。其它就功能高分子材料而言，有关“分子设计”及“材料设计”的科学及关键技术，也达到了相当成熟的境地，如：

(i) 已能创制许多具有新型原料特点的备用材料。

(ii) 已很好地了解到那些现成物质作为“材料”被利用的特点。

(iii) 已有了继续有效地开发利用材料的加工技术与应用技术。

这些成就相互影响,已构成了健全发展理想技术的环境。

1.2 功能高分子材料的特点

作为“材料”,具备可利用价值的特性是功能高分子材料必备的条件。从纯科学观点来研究高分子“物质”,与以工程开发研究为目标来研究功能高分子“材料”是不同的。也就是说,作为前者是合成新型高分子,可在研究人员所具备的知识范围内进行研究,并把获得预期的高分子功能和性能及其评价作为研究成果。相反,后者是从开发研究的立场进行探索,需要进行加工设计,直至包括复合材料的设计。

以上是就整个材料而言,但“材料的特性”或“材料的功能与性能”这一表征必须能承受多方面的考验。例如,透气性差的薄膜结构,另一方面又富于集气性,集气性好的膜又因欠缺热封性而不利于实用,所以可将富于热封性的高分子薄膜作成层制品。研究“功能”及“性能”时,应从不同的着眼点改变不同座标系来反复思考,才能可望有新的发现。柳田先生对此用“serendipity”(直译:偶然得到的珍品)来形容,如用一句谚语来说就是“意外碰到好运气”^[1],这句话是在材料开发研究中经常要牢记的。

参 考 文 献

- 1) 柳田博明,産業材料理論開発システムに關すち調査研究(昭和59年3月),第4章ヒテミツク分科会,80ページ,日本機械工業連合会,日本産業技術振興協会

第二章 高聚物结构与特征

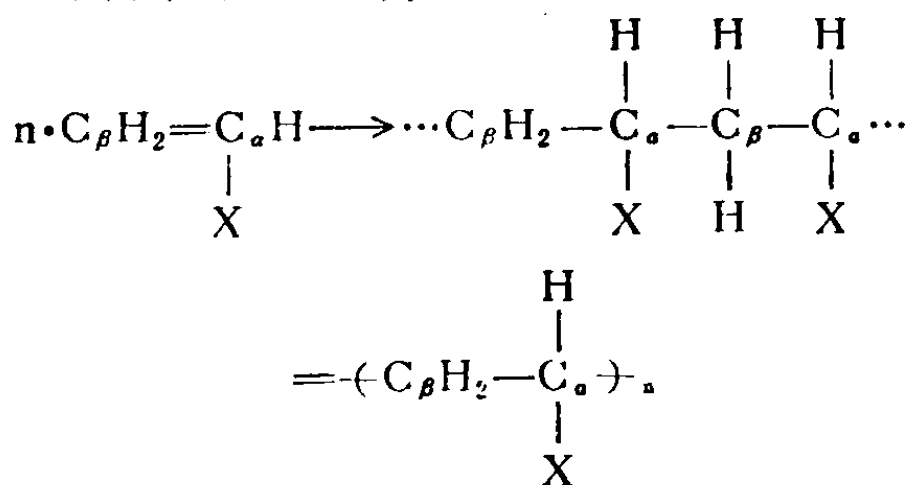
2.1 高聚物的结构

一、一级结构和功能

通常把分子量在 10^4 以上的分子叫做高分子，但这个界限并不很严格。高聚物的一级结构，即高分子主链，其特点是以 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}- \\ | \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \end{array}$ 等作为基本结构单元，通过共价键连结起长链结构。例如，乙烯类高聚物的

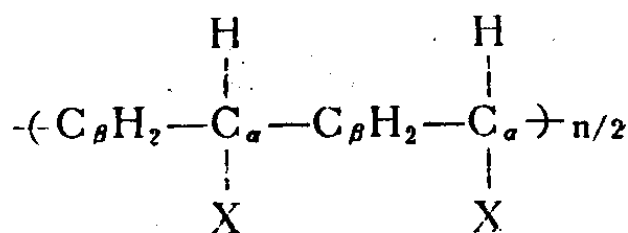
主链 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$ 的键能是 344kJ/mol 。以此为基准计算，破坏一根聚乙烯分子链所需的能量为 29.5GPa ，而以铁及铜为代表的金属键须晶断裂强度分别为 13.1GPa 及 2.94GPa 。相比之下，就可以了解到聚乙烯链的断裂强度是相当大的。

现以最简单的乙烯类高聚物为例，来研究一级结构。



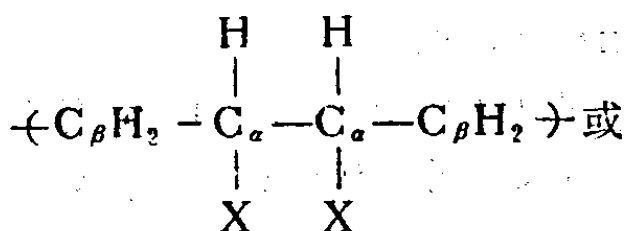
因为该单体以双键为中心，分子结构是非对称的，所以

把具有取代基 X 的 C_α 作为“头”，把另一端的 C_β 作为“尾”，则可写成：

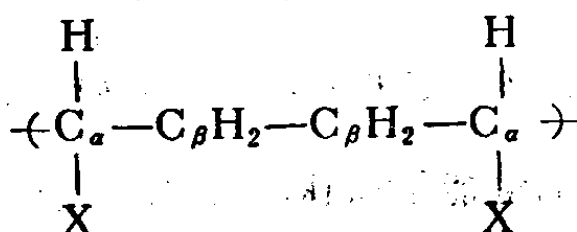


—尾—头—尾—头—

除此之外，有时可获得重复结构的高分子^[1]：

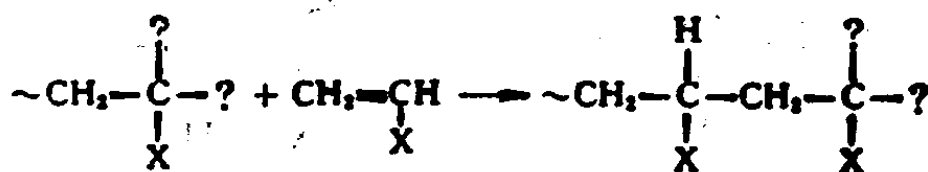


—尾—头—头—尾—

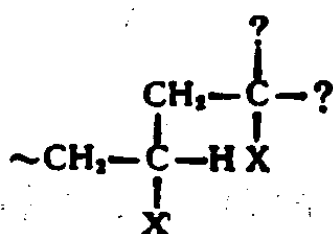


—头—尾—尾—头—

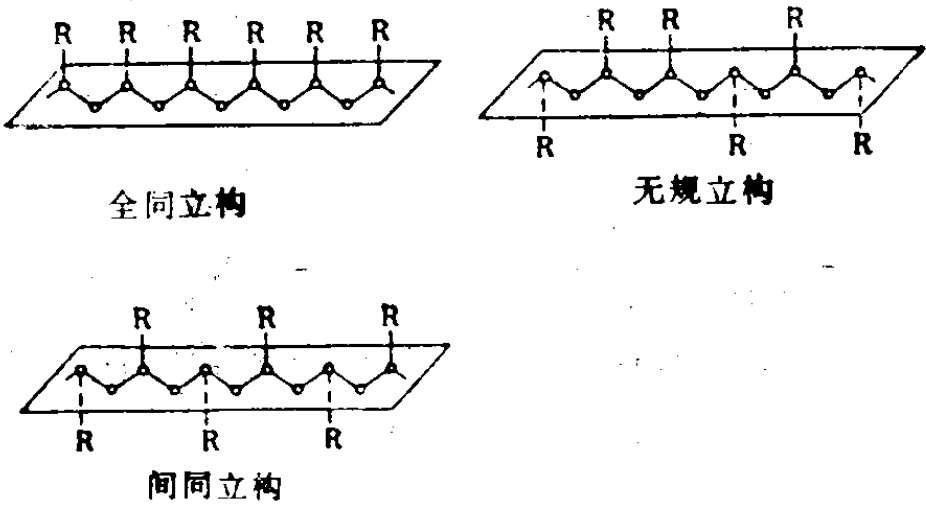
随聚合催化剂及聚合条件的不同，即使一头一尾一头一尾一的顺序相同，但最后的生成物也会因为 C_α 键上的取代基与下一个单位中 C_α 正四面体键上不同侧基的加成而不同，即：



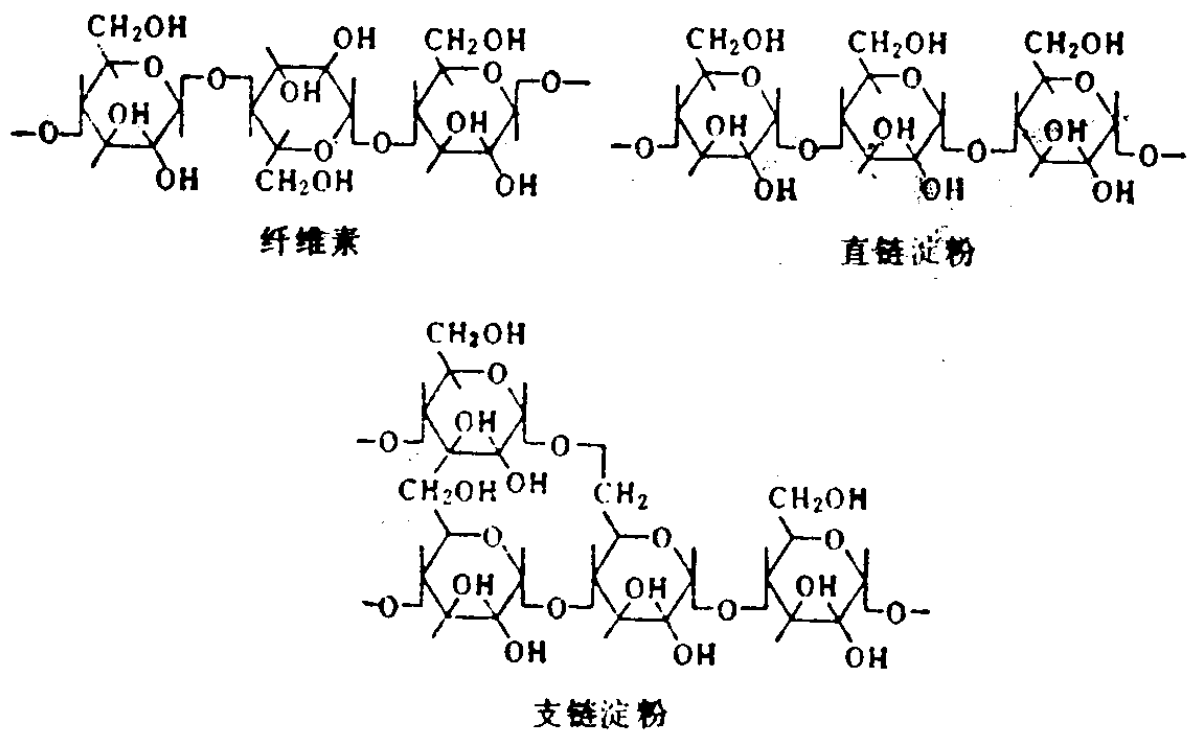
或



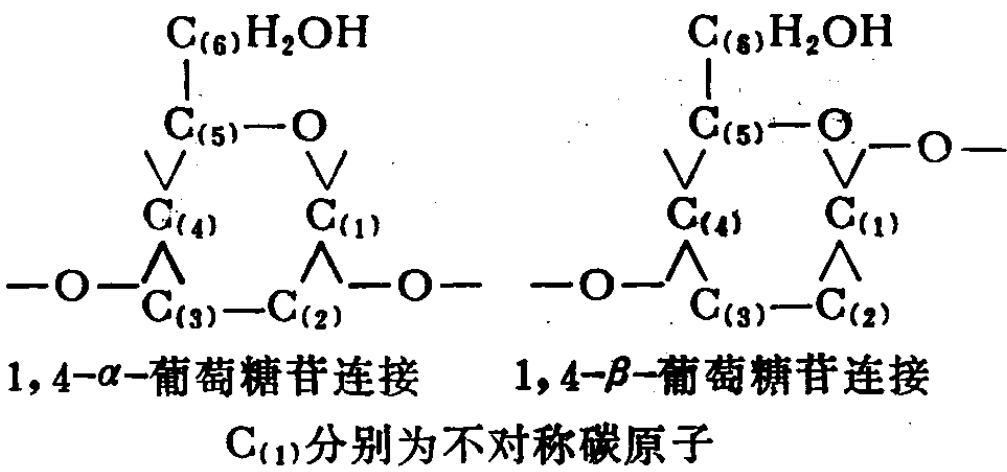
其结果就合成了立体规整性结构不同的三种高分子，大致分为全同立构、无规立构及间同立构（参照3.3节的立构规整性）。



在天然高分子中可发现与上述同样的关系，如直链淀粉和纤维素的一级结构之间进行对比时：



此处，D-葡萄糖单元在1,4-的位置上有二种连接形式，即 β 键连接（纤维素）或 α 键连接（直链淀粉），前者为纤维素，后者为淀粉。



我们知道，支链淀粉是糯米的主要成分，而且对于以 α -葡萄糖苷键连接起来的全同立构分子链，是通过 $C_{(6)}$ 形成支链结构的。

另一方面，在天然橡胶的一级结构中，也可以看到各种不同的立体构型，但它与上述型式有不同含义。天然橡胶与异戊二烯聚合而成的高分子组成相同，但这种天然橡胶中存在着98%以上由顺式-1,4加成而形成的弹性体和大部分为反式-1,4加成的称为古塔波胶的结晶性高分子。现在人们已经掌握了人工合成这些产品的技术。以异戊二烯为单体，通过选定适当催化剂及聚合条件，不但可选择性地合成1,4-顺式体及1,4-反式体，此外，还可以用上述异构体——1,2-及3,4-的连锁加成生成高分子。作为功能高分子的原材料应有的特征，是在每个分子链上具有高活性双键的重复结构单元，以便在主链或侧链上进行交联反应或引入官能团。