

国外动态

使用碳纳米管的导电性树脂的开发

大日精化工业(大日精化工業)株式会社最近和日机装(日機装)株式会社使用日机装公司生产的多层碳纳米管(CNT)共同开发了导电性纳米复合材料。虽然该复合材料中 CNT 的含量极少,但是却显示了充分的导电性。

日机装公司的 CNT 是根据该公司独有的流动气相法合成的,从进料使之蒸发到 CNT 的取出可以连续进行,所以可大量合成纤维直径一致的多层 CNT。一直以来,大日精化工业公司在各种工业用途领域销售以 CNT 为母体的导电性塑料,该公司根据多年积累的各种复合物、覆材与功能性浓色体等的特殊复合技术,通过将极难向介质分散的 CNT 均一分散到热塑性塑料中,开发了苯乙烯系树脂导电性纳米复合材料。

该复合材料和天然聚苯乙烯树脂相比,拉伸强度、热变形温度大致相同,但是伸展小,弯曲强度、弯曲弹性率大。其丁型模具挤出成型片材厚约 500 μm ,多层 CNT 质量分数小于 1%,同时,其具有体积电阻值约为 $10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 的导电性及低起尘性。该公司决定依次扩大开发丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)、聚丙烯(PP)、聚碳酸酯(PC)树脂等。

化学工業時報(日),2005(2578):3

有机薄膜电容器材料的开发

日本东京工业大学(東京工業大学)和日立制作所(日立製作所)以移动办公机器的半导体基板(多层布线板)面积小型化为目标,开发了一种新型有机薄膜电容器材料。该有机薄膜电容器材料是根据一种新开发的技术而实现的,即在高性能聚合物材料上以高密度分散钛酸钡纳米粒子。

半导体基板上安装的元件包括能动元件和受动元件,其中能动元件包括逻辑电路元件、内存元件、模拟元件等的大规模集成电路(LSI)。受动元件包括电容器、电感、电阻等元件。但事实上,受

动元件占布线板面积的 60%。为了推进机器的小型化,“单封装系统”备受瞩目,它是在基板上仅安装能动元件,将受动元件内置于基板内构成多层布线板。根据现有技术可以将电感和电阻安装于半导体基板内,但是由于陶瓷等无机材料难以被薄膜化、内置化,所以目前的电容器中一直采用在环氧树脂中掺杂碳酸钡等高介电常数粒子。为了提高介电常数,必须增加钛酸钡的含量,但如果钛酸钡的含量增加,则会损害环氧树脂的成型性、粘合性、耐热性等性能,所以钛酸钡的体积分数一般控制在 50% 左右。

新开发的有机薄膜电容器材料适合内置于多层布线板内,具有高容量密度。该有机薄膜电容器所涉及的技术特征有 3 个:①混合材料采用比以往的电容器混合材料粒径小 1 个数量级的纳米级(20~100 nm)钛酸钡粒子;②通过对钛酸钡进行表面处理,提高了其在基体树脂中的分散性能,钛酸钡的填充体积分数提高到 65%;③通过使用该大学合成的芳香族酰胺为基础聚合物材料,实现了电容器基体树脂的高介电常数化。

使用该新材料做成厚度为 0.5 μm 的薄膜,与以往相比电容器的容量密度提高 1 个数量级,达到 $1 \text{ nF}/\text{mm}^2$,可得到充分的电性能。多层布线板的耐热性在 260 $^{\circ}\text{C}$ 的支持器温度下负荷在 300 s 以上。化学工業時報(日),2005(2580):12

以分子水平连接 2 种不同的导体聚合物的新工艺

日本静岡(Shizuoka)大学电子研究所坂口教授领导的研究小组在世界范围内首次开发成功在同一底材上以分子水平将 2 种不同的导电聚合物连接在一起的技术,预计该新技术能在分子水平的线路制造和具有极细电极的电子元件的制造方面获得应用。

新工艺中,将放在含有噻吩(单体)的电解质溶液中的、用碘处理过的金属底材施加脉冲电压,使底材上长出聚噻吩细丝(分子电线)、在细丝中导电高聚物以同一方向连在一起。分子电线的长度只有几纳米、宽度为 0.3 nm。在同一底材上使用不同的噻吩单体,会生成不

同的分子电线,并能将 2 根分子电线连在一起。新工艺的主要优点是能将 2 种或更多的具有不同电气特性的导电聚合物装配、连接在一起,且用不同的噻吩可得到不同的电气特性。

导电高聚物(塑料)电线通常是用气相或液相沉积法生成的,但这些方法只限于生成一种材料的单根分子电线,而新工艺的突破源于运用了先进的电镀技术。JCW,2005,46(2344):3

用于硬盘驱动器的高磁性材料

日本富士通(Fujitsu)公司开发出一种用于磁头的高磁性材料,为提高硬盘驱动器(HDD)的存储容量开辟了道路。

现有磁头的饱和磁通密度约 2.4 T,材料用的是铁-钴合金膜。一般认为使用铁-钴合金材料是难以进一步提高磁通密度的。

Fujitsu 公司使用一种由铁、钴、钡制的新材料,其磁通密度达 2.57 T。该公司将继续测试和评价这种新材料,使其能实际应用于磁头和其他方面。

JCW,2005,46(2344):3

具有长期稳定性的发光纳米硅

日本东京电机(Denki)大学科学与工程学院的一个研究小组合成出一种具有长期稳定性的、能发出不同波长颜色光的纳米级硅,其共有 3 种状态:薄膜、液体和颗粒状。

该纳米硅的发光颜色与硅晶体的尺寸有关:2.5 nm 的硅晶体发出的光为红色;2.3 nm 的硅晶体发出的光为绿色;1.9 nm 的硅晶体发出的光为蓝色。从晶体辐射出的光在光线明亮的室内肉眼清晰可见,晶体的稳定性能保持 2 年。

研究人员还制作了模芯支持注射型电发光(EL)器件,并将其自行开发的薄硅晶体膜用于显示器上。该 EL 硅器件的特点是启动电压低,亮度高,发光时间长。该研究小组计划用新技术进一步制作高亮度、低成本的显示器。

在医学方面,也有可能将硅纳米颗粒注射到血管中,也许能使医生肉眼观察到血流情况。将硅纳米颗粒附着于癌细胞上,也许能够观察到癌细胞的生长

机制。当光线照射到硅上,硅的温度能升到约 150℃,这对人们用此机理杀死癌细胞有所启发。JCW,2005,46(2342):3

可完善地设计出人造蛋白质的新方法

日本理研(RIKEN)株式会社和东京工业研究所(TIT)的联合研究小组成功开发了一种可很完善地设计出具有特定三维结构的人造蛋白质的方法,此方法能改进氨基酸序列的设计方法,因此有可能按照设计结构合成出具有复杂结构的蛋白质。

该研究小组生产的人造蛋白质是 λ -噬菌体衍生的DNA与具有65个复杂折叠的氨基酸相结合的蛋白质,其中75%的氨基酸序列是经重新设计的。将这些经设计的氨基酸序列经重新制作合成的基因引入到主体生物体E-coli细菌中,就完成了整个合成过程。核磁共振(NMR)结果表明,人造蛋白质的结构与设计的结构是相同的。

先前,研究者曾合成过主链上带有稳定的、折叠结构的人造蛋白质,但没有很好确定其侧链结构的构型,因此很难用NMR和X射线结晶学测定其精确的三维结构。JCW,2005,46(2342):7

多孔无机人造细胞

德国Beilefeld大学Achim Müller等人制成细胞上的孔能关闭的人造细胞——球状纳米聚氧代钼酸盐簇,该细胞会在吸收钙离子(Ca^{2+})后关闭,此过程类似在生物细胞膜中控制钙通道的功能。每个细胞有20个 Mo_9O_9 孔,这些孔以非共价键与起“塞子”作用的质子化尿素离子相结合。

该研究组将 Ca^{2+} 加入到含有钼酸盐细胞的水溶液中,用X射线衍射测定沉淀物的结构。分析表明,不仅 Ca^{2+} 进入了细胞,而且尿素“塞子”在 Ca^{2+} 进入后关闭了孔。

Müller称,在高度带电的细胞附近或其表面上存在的大量添加的阳离子(如 Ca^{2+})会降低经过人工细胞膜的电化学梯度,进而降低了带正电荷的尿素客体的亲和力,于是客体就释放出来。

离子的吸收也会使细胞具有反应性,从某种意义上说,这是由于包封水/电解质的结构改变了。

该研究小组打算系统研究人造细胞与环境的相互作用、如何能通过改变细胞电荷与“内衣”而改变细胞的性能以及“塞子”在孔内相互作用的强度。此类研究能够得到在生理过程中的有关细胞膜钙通道功能的信息,并能洞察与病理学有关的反荷离子的输送。

C&EN,2005,83(48):10

催化还原二氧化碳的铜硼烷基配合物

美国麻省理工学院(MIT)报道了一种铜(I)硼配合物与N-杂环碳烯的配位体催化体系。此配合物能使 CO_2 快速脱出1个氧原子生成CO与硼配合物,后者能与双频哪醇二硼反应生成硼酸盐配合物;脱出的氧原子留在副产硼氧烷中。

该研究人员于高温下使每个铜原子的产出数达1000。如果使用较小的碳烯配位体,则形成的硼配合物不太稳定,在它分解前要快速使用,这种配位体于常温下1h内产出数为100。

研究人员称,双频哪醇二硼与来自 CO_2 的氧原子的反应是不可逆的,故缺乏实用性。如果能有一种氧接受剂,在接受氧后再用光化学法放出氧,则能获得消耗 CO_2 的能量转换循环的前半部分和后半部分,简便地催化还原是其中的前半部分。

此化学反应不能解决世界上的 CO_2 问题。与其他 CO_2 制CO还原体系不同,由于氧的脱出和催化剂的产出涉及特定的反应物和产品,研究人员想通过进一步研究找出更实用的路线。

C&EN,2005,83(48):10

水可以使蛋白质间的电子转移变得容易

水分子能使处于适当间距(既不接触,也不距离很远)的蛋白质间的电子转移变得容易,此发现能更好地了解生物氧化-还原过程,诸如光合作用与呼吸。

到目前为止,对水溶液中蛋白质间的电子转移的理论模式的设想是:当蛋

白质分子间距远时,其电子转移速率呈均匀的指数级降低,但是若干个研究小组得到的实验数据与此模式存在偏差。

现在,美国Duke大学化学教授Beratan等发现这些早期的理论模式只是在蛋白质分子之间距离较近或较远的情况下是正确的,而当蛋白质间的距离是中等时,蛋白质间的水分子成为有序的簇结构,这种结构大大方便电子的转移,且转移速率在此距离范围内变化很小。

Duke大学研究组是在研究2个氧化-还原酶b5细胞色素间电子转移动力学和量子机理时发现的,他们的分析阐明了一系列令人费解的生物电子转移动力学数据,其中包括水作为媒介的通道(量子机理)对电子转移动力学的作用。

C&EN,2005,83(48):11

声化学技术

英国Startup公司的C3技术公司推出一系列用于医药、食品和其他工业的声化学技术,从而能使该公司的销售额在今后5年从目前的数百万美元提高到5000万美元以上。

该声化学技术是用超声控制结晶过程,可以精确地连续生产高纯度的有机和无机微晶化学品,以工业规模生产中体和药物活性成分。此技术已通过GMP认证,并获得了专利。

该公司预期在氧化铝商品制造中可应用该声化学技术脱除杂质,这将会在近期销售额中占相当高的份额。该技术的应用还包括用于口香糖涂层装置,这是与一家未透露名称的糖果公司一起登记专利的。C3技术公司还计划将此技术用于药丸的涂层。

Chemical Week,2005,167(40):24

慢速光促进计算技术

美国IBM公司研究组在硅上钻出纳米孔网格,创造出一种瑞士奶酪式光子结晶线路。纳米孔可起到“刹车”作用,使光沿着晶格脉动产生不同的干扰。他们从硅的几何形状着手改变折射指数,将光速降低到原来的1/300,从而能提高光学计算的可能性。

虽然以前曾用称为“Einstein-Bose”条

件的特殊物质态将光速降低到步行的速度,但“Einstein-Bose”条件是与接近绝对零度的温度相关联的,而硅晶格只在室温下起作用。

目前,所有用光纤传输的计算机数据在它被转换成传送的光之前都要用路由器转换成电信号。降低光速能够使人理解并能发送这些计算机数据,而不必使用将光转换成电信号的昂贵的路由器。

Chemical and Industry, 2005(23):8

第一辆轮子会转的微型车

最近美国 Rice 大学科学家展示了一辆微型车,该微型车没有座位、发动机及制动装置,小得只有人头发的 2 万分之一。但它有用巴基球制作的功能轮及用烯炔制作的 4 nm 长的底板与轴箱。研究人员称,轮子很容易沿着轮子转动的方向拖动车子,说明轮子是能转动的,而以前轮子只会简单地在表面滑动。

英国曼彻斯特分子科学与技术中心(Manchester Centre for Mesoscience and Technology)的主任说,此项工作很重要,因为它能将分子很精确地排列。虽然此车目前还只在“概念论证”阶段,但它可能为以靶向“纳米发射”更好地输送药物奠定基础。该微型车创制者希望制作一种能运载化学物质的纳米卡车,他们也已于车创制出太阳能“发动机”。

Chemical and Industry, 2005(21):8

氨基甲酸酯生产时使用的 清洗剂

日本狮王(ライオン)公司开发出不含氯、氟等环保型树脂清洗剂“レオソルブU”,并从 2005 年 10 月开始上市,主要用于清洗生产氨基甲酸酯等材料的机器的混合部及流出部器件等。

氨基甲酸酯可用于汽车的薄板、冰箱、建筑用隔热材料等很多领域,是通过将多元醇和异氰酸酯 2 种材料在短时间内混合、发泡进行生产的。但发泡机的喷嘴部分附着的发泡体如果不迅速清洗,就无法实现连续生产。过去主要使用氯系溶剂(二氯甲烷)、氟等进行清洗,但由于这些溶剂含有破坏臭氧层物质、造成大气污染等,已被 PRTR 法等法规

管理、限制。狮王公司将具有不同亲水性和疏水性的酯和醚等多种化合物混合,开发出了对氨基甲酸酯有清洗力、同时又基本无异味的清洗剂。所开发的产品有以植物油为主要原料的レオソルブU1000 和以碳氢化合物为主要原料的レオソルブU1010(沸点均在 200℃左右),对从发泡到硬化过程的氨基甲酸酯有优良的清洗力,不属于 PRTR 法、劳动安全卫生法、大气污染防治法、水质污浊防治法、毒物及剧毒物取缔法等环境法令禁止的范围。

化学工業時報(日), 2005(2582):3

YAG 系列纳米粒子荧光体

近年发光二极管(LED)市场发展迅速,以该领域的材料开发为目的,日东电工(日東電工)技术公司和美国投资(ベンチャー)公司采用可进行批量生产的气相法成功研制了用于白色 LED 的 YAG 荧光体。

所研制的纳米 YAG 荧光体使用了该投资公司保有的纳米粒子生产技术,平均粒径 40 nm,而且可以和目前广泛用于白色 LED 的普通 YAG 荧光体相匹敌,具有 70% 的内量子效率。通过使用该技术,可以避免通常由纳米化产生的光转换效率下降的缺点,所生产的 YAG 荧光体光转换效率不降低,而且通过纳米化,使光散射程度减少、比表面积增大,从而有望使白色 LED 的发光效率提高。

过去广泛用于阴极射线管(CRT)、等离子显示器(PDP)、荧光灯、白色 LED 等的荧光体材料是通过将选定的原料粉末混合,再将于 1 000℃以上的高温下加压烧结的烧结体机械粉碎得到的。随着粒径微细化,表面缺陷的比例增加,导致发光效率下降。而且通过粉碎制造粒径微小的纳米粒子本身就很困难,所以通常使用粒径为微米级的粉末。新开发的纳米粒子直径虽为 40 nm,但其粒子表面缺陷被充分控制。使用该材料的产品的样品将于 2006 年春季出厂,预计 2008 年进行批量生产。

化学工業時報(日), 2005(2581):4

紫外线硬化胶板印刷墨上市

大日本油墨化学工业公司开发了一

般板纸用紫外线硬化型胶板印刷墨(UV 墨)的新产品“Daicure ABILIO”。

UV 墨是利用紫外线瞬间硬化形成膜,和自然干燥的油性墨相比,UV 墨具有生产性高、耐磨损、耐久性优良、不含挥发性有机化合物(VOC)等特点,是一种环境调和型油墨。由于具有上述特征,UV 印刷多用于对物性要求高的包装印刷中,近年来由于 UV 印刷的高生产性和高附加值性,在一般的商业印刷领域的应用也开始受到关注,可见市场需求将进一步扩大。

ABILIO 以用于 UV 印刷主流的包装印刷为目标,通过使用新开发的高分支、高软化点树脂和耐水性颜料,水幅比过去产品宽 20% 左右。由此可改善印刷时不稳定的水条件,使得印刷浓度流畅稳定,减少浓度调节的烦恼,同时还可能缩短准备时间、减少损失。另外,印刷时产生的不良气味也明显比过去产品小。包装印刷中,为了保护印刷面和赋予光泽常使用哑油和清漆,该公司在开发 ABILIO 的同时,也开发了低臭的“Daicure ABILIO OP 哑油”和“Daicure ABILIO OP 清漆 UV-1500A”。上述产品与 ABILIO 同时使用可以实现低臭印刷,而且可用于对气味敏感的化妆品和食品的包装印刷。该公司以包装印刷为中心扩大销售,预计 2006 年度销售额就可达 10 亿日元。

化学工業時報(日), 2005(2581):5

面向纤维状材料的高功能化和 新材开发的重大项目

日本新能源/产业技术综合开发机构(NEDO)计划从 2006 年开始实施以纤维状材料的高功能化、开发新材为目标的为期 5 年的开发项目。项目的题目是“具有全新功能的新构造纤维部材基础技术的开发”,项目总经费预计 56 亿日元,主要是通过纤维状材料进行微细的界面处理和复合化使其具有新功能。

该开发机构在最初 2~3 年主要进行极微细新构造纤维材料的稳定化形成技术和配向控制等领域的基础技术研究,随后将重点转向实用化研究,进行和功能性材料相关的产品开发。在实用化

研究阶段,计划让参加项目的企业负担费用的1/2。如进展顺利,2006年3月将开始公募。工業材料(日),2005,53(12):12

可在大气中使用的轻量而柔和的有机材料驱动装置

日本日立制作所(日立製作所)基础研究所开发了使用有机材料的、轻量而柔和的驱动装置。通过给混有碳纳米颗粒的导电性有机材料施加电信号,使其产生焦耳热,该有机材料驱动装置就是利用热膨胀产生的材料伸缩变形工作的,它可在大气中几伏到几十伏的低电压下工作。过去,在低电压下工作的驱动装置只能在溶液中使用,若在大气中使用必须施以高电压,从而使其很难在大范围内使用。

该驱动装置可用于医疗器械、微型机器人等很多领域。利用电信号产生力和位移的驱动装置已经被用于精密机械及产业用机器人等领域,但新开发的有机材料驱动装置除具有轻量、柔和的特征外,可以在低电压下工作,所以有望被用于医疗上能动导管、恢复治疗仪器及

微型机器人等。

工業材料(日),2005,53(12):12-13

掺有特殊纳米钛材料的光催化腈纶

日本 Exlan 工业公司开发出迄今为止无法实现的在多维空间上具有自清洁能力的光催化腈纶纤维。通过将纳米大小的特殊钛(尺寸只是过去作为光催化使用的氧化钛的1/10)掺入其中,这种腈纶纤维除了可消除四大恶臭和烟臭味以外,对苯、甲苯、二甲苯等用普通化学除臭法很难消除的挥发性有机化合物也有很强的除臭功能。由于该腈纶表面是由直径为数十纳米的微孔构成的多层构造,因此与过去使用的产品相比,其表面积大幅增加,因此能吸附更多的臭味、细菌、污物等有机物质。

工業材料(日),2005,53(12):13

光感应型重金属吸附/脱除材料

日本板硝子(板硝子)公司和东京电力(東京電気)大学工学部铃木副教授领导的研究小组共同开发了具有以下功能

的光感应型重金属吸附/脱除材料“C&R Checker”:通过光照射,可灵敏地吸附/脱除水溶液中的各种金属离子,而且可根据颜色的变化确认其状态。

一些能有效除去/回收工厂废水、废液中含有的金属离子、特别是重金属离子的方法,如药剂法、离子交换树脂法、中和凝集沉淀法、重金属捕集剂法等已经实用化,但这些方法存在下述问题:设备庞大、前处理复杂、处理时间长、处理成本高、安全操作需要掌握专门知识多及使用强酸、有机溶剂等造成环境污染的材料等。该公司注意到一种光致变色化合物,它根据有、无光照射产生颜色变化,而且对应于有、无可见光进行反应,吸附/脱除金属离子。将含有光致变色的高分子材料混入玻璃纸中,开发了只通过可见光照射就可以进行金属离子吸附/脱除的产品 C&R Checker。根据颜色变化(吸附时为黄色,脱除时为无色)通过目视就可以确认其状态,只用可见光就可以进行初期处理,不需使用强酸、有机溶剂等,而且耐久性优良,可反复使用。 化学工業時報(日),2005(2583):4

(上接第 69 页)

参考文献

- [1] 罗祥,伍青.环烯烃加成聚合[J].石油化工,2001,30(7):567-570.
- [2] 赵健,吕英莹,胡友良.环烯烃聚合物的合成和应用研究进展[J].化学进展,2001,13(1):48-55.
- [3] 刁中文,伍青.环烯烃加成聚合研究开发进展[J].高分子通报,2001(1):53-59.
- [4] 马海燕,黄吉玲,钱延龙.开环移位聚合研究进展[J].分子催化,1999,13(3):229-239.
- [5] Kaminsky W, Bark A, Steiger R. Stereospecific polymerization by metallocene/aluminoxane catalysts[J]. J Mol Catal, 1992, 74: 109-119.
- [6] Kaminsky W, Noll A. Copolymerization of norbornene and ethene with homogenous zirconocenes/methylaluminoxane catalysts [J]. Polymer Bull, 1993, 31: 175-182.
- [7] 王齐,翁建华,徐君庭.茂金属催化乙烯与降冰片烯共聚合研究[J].高分子学报,1998(2):154-159.
- [8] 朱银邦.负载化茂金属催化剂及催化丙烯聚合的研究[D].杭州:浙江大学,2002.
- [9] Peter Po-Jen Chu, Men-Hsung Cheng. Conformational conversion and local packing of cyclic olefin copolymers [J]. Macromolecules, 2000, 33: 9360-9366.
- [10] Kaminsky W. Polymerization catalysis [J]. Catalysis Today, 2000, 62: 23-24.
- [11] Wang Qi, Weng Jianhua, Fan Zhiqiang, et al. Influence of mixed aluminoxane systems on ethylenenorbornene copolymerization catalyzed by metallocene [J]. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 1101-1107.
- [12] Kaminsky W, Laban A. Metallocene catalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222: 47-61.
- [13] Land H J, Osan F, Wehrmeister T. New cycloolefin copolymers applying metallocene technology [J]. Polym Mater Sci Eng, 1997, 76: 22-23.
- [14] Ruchatz D, Fink G. Ethene-Norbornene copolymerization using homogeneous metallocene and half-sandwich catalysts: Kinetics and relationships between catalyst structure and polymer structure(2): Comparative study of different metallocene- and half-sandwich/ methylaluminoxane catalysts and analysis of the copolymers by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Macromolecules, 1998, 31: 4674-4680.
- [15] Nomura K, Tsubota M, Fujiki M. Efficient ethylene/norbornene copolymerization by (aryloxo)(indenyl)titanium(IV) complexes-MAO catalyst system [J]. Macromolecules, 2003, 36: 3797-3799.
- [16] Phu-Dennis T, Kaminsky W. Ethene/norbornene copolymerization by [Me₂Si(3-^{tert}BuCp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂/MAO-catalyst [J]. J Zhejiang University Science, 2003(4): 121-130.
- [17] Seung Y P, Kyu Y C, Kwang H S, et al. Kinetic modeling of ethylenenorbornene copolymerization using homogeneous metallocene catalysts [J]. Macromolecules, 2003, 36: 4216-4225. ■