

知识介绍

智能高分子材料

沈新元

(东华大学材料科学与工程学院,纤维材料改性国家重点实验室,上海 200051)

摘要:介绍了几种新型的智能高分子材料,指出合成新的聚合物、制造构造规则的高分子凝胶及增加材料的表面积与体积比是加快智能高分子材料响应速率的方法,同时指出仿生化和模糊化是智能高分子材料的发展方向。

关键词:智能高分子材料;发展趋势;响应速率

中图分类号:TQ317

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)03-0064-02

Intelligent polymer materials

SHEN Xin-yuan

(College Of Material Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Several types of intelligent polymer materials were introduced. It was pointed out that synthesis of new polymers, production of polymer gels with regular conformation and increasing the ratios between surface area and volume are methods of accelerating response rate of intelligent polymer materials, and biomimetic materials and fuzzy materials were development trends of intelligent polymer materials.

Key words: intelligent polymer materials; development trend; response rate

材料的发展经历着结构材料→功能材料→智能材料→模糊材料的过程^[1]。智能化是指材料的作用和功能可随外界条件的变化而有意识地调节、修饰和修复^[2]。从 20 世纪 90 年代开始发展的智能材料在包含以往材料的物性和功能性两方面的基础上加入了信息学科的内容,能模糊地解决人和机器在精确性方面存在的极大差别,所以比功能材料更优越。

智能材料的分类方法有很多种。根据材料的来源,智能材料包括智能金属材料、智能无机非金属材料以及智能高分子材料。智能高分子材料的品种多,范围广,智能凝胶、智能膜、智能纤维和智能粘合剂等均属于智能高分子材料的范畴。由于高分子材料与具有传感、处理和执行功能的生物体有着极其相似的化学结构,较适合制造智能材料并组成系统,向生物体功能逼近,因此其研究和开发尤其受到关注。

1 新型智能高分子材料的种类

1.1 本征导电智能高分子材料

本征导电聚合物是经化学或电化学方法合成的

以共轭双键为主链的聚合物,如聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺和聚乙炔等。它在化学掺杂或电化学掺杂过程中性质发生可逆变化,是一种潜在的智能材料,有望实现或部分实现传感、处理和执行功能,适于制成电机执行器、智能窗、化学分离与释放体系、传感器和非线性光学器件等。

1.2 双重响应智能高分子材料

近年来已有一些通过共聚将 pH 值响应性聚合物和温度响应性聚合物组合在一起报道。例如,由 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和甲基丙烯酸(MAA)或丙烯酸(AA)形成的接枝共聚物、梳型共聚物和嵌段共聚物,在 31~32℃、pH 值 5.5 左右时均可对温度和 pH 值产生响应,这类双重响应体系在药物释放系统(DDS)方面已开展应用研究。

1.3 智能复合材料

人类肌肉被认为是一种天然智能复合材料,具有高度的自适应性。通过慎重地选择组分和加工技术,可以合成具有多功能的智能复合材料。正在研究之中的几类具有特殊性能的复合材料有:①由凝胶纤维或分散在凝胶、非凝胶基质中的凝胶纤维组

成的复合材料;②在凝胶基质中的非凝胶纤维;③分散在一种基质中的凝胶或非凝胶纳米粒子;④由凝胶/凝胶和凝胶/非凝胶薄膜混合组成的分层薄片。

分散在凝胶基质中的导电纤维(例如碳纤维)是智能复合材料之一,当纤维的临界体积分数较大时,体系是导电的;当对外界刺激响应使基质溶胀时,纤维的有效体积分数减小,纤维之间不再保持足够的接触,导致导电性突然降低。

光学纤维传感器因为体积极小,质量轻,抗腐蚀和疲劳,对电干扰免疫,几乎不能引火或引爆,并且与复合材料具有较好的相容性^[3],因此将成为复合材料理想的“神经”。

2 加快智能高分子材料响应速率的方法

目前,智能高分子材料对刺激响应还不够快。例如,块状的高分子凝胶的强力与肌肉的强力数量级相同,然而响应太慢,收缩/溶胀时间长达一个多月。这样就使这些材料在工程上(例如在机器人或医学领域希望像肌肉一样轻而高效的执行器)不能使用,通过以下途径提高高分子凝胶的响应速率已取得较大的进展。

2.1 合成新型的聚合物

通过设计高分子链结构和控制合成反应,可以制备新型的聚合物,并可改变智能高分子材料的凝聚态结构,从而加快智能高分子材料的响应速率。例如,Yoshida等^[4]制备了梳型接枝的聚(N-异丙基丙烯酰胺,PNIPAAm)凝胶,PNIPAAm支链在低温下是伸展的亲水构象,随着温度升高变成紧密的疏水构象,从而使交联网络迅速脱水而收缩,收缩时间由均聚PNIPAAm水凝胶的30多天缩短到20 min。

2.2 制备构造规则的高分子凝胶

一般来说,人工合成的高分子凝胶的构造没有规则,对外部环境刺激的反应迟钝,没有协同性。与此相反,许多生物高分子材料(细胞、肌肉等)既含有水分又具有很巧妙的构造秩序,对外部的刺激反应快、效率高。

人工制备构造规则的凝胶是赋予凝胶智能的基础。在侧链上导入具有结晶能力的官能团(如长链脂肪酸),可以得到具有规则构造的凝胶。这样的凝胶在溶剂、温度、pH值变化下产生可逆的有序-无序构造变化,由于这种变化是相变过程,因此反应快、效率高。

以AA与硬脂酰丙烯酸酯(SA)的共聚合凝胶为例^[5],这种凝胶因为有亲水性的部分(AA),所以可

以吸收水分;同时它有疏水性的部分(SA),可以在水中形成结晶构造。当共聚合成分比 $F = c(\text{SA})/[c(\text{SA}) + c(\text{AA})] < 0.1$ 时,凝胶在水溶液中呈无定形状态;当 $F > 0.15$ 时,它可以形成结晶结构,结晶温度为45℃,熔融温度为49℃。随着温度的变化,产生的结晶与非结晶之间的相变导致凝胶的杨氏弹性模量发生约几百倍的变化。也就是说,这种凝胶在相变温度以下时坚硬得像塑料,当温度上升到相变温度以上时软得像海绵。

岸良一等利用液晶高分子在电场下易于取向的特性,以液晶单体和交联剂在甲苯/二甲基亚砷中聚合制得液晶凝胶。液晶弹性体与未交联的液晶高分子相比,形成温度范围较小,但仍在40~100℃形成液晶。此弹性体以低分子质量的液晶浸渍,在100℃下加热溶胀,增重达5倍,并达到平衡溶胀,降温可得液晶凝胶,其各向同性的向列型液晶转变温度为77.8℃。将透明玻璃电极置于液晶池中,向液晶凝胶施加0.2~0.4 kV/mm直流电场,可观察到其发生弯曲变形,响应时间为300 μs^[6]。

2.3 增加智能高分子材料的表面积与体积比

2.3.1 材料的低维化

一些研究者认为,通过智能高分子材料的微型化,可以增加其表面积与体积比。将凝胶由三维的块状制成二维的薄膜状、一维的纤维状和准零维的纳米粒子状可望达到这一目的。例如,Hirasa等^[7]制备的温敏聚乙烯基甲醚凝胶纤维平均直径为200 μm,可逆收缩和伸长的响应时间为1秒级;Omemoto S等^[8]制备的氧化聚丙烯腈纤维直径为22.5 μm,可逆收缩和伸长的响应时间约为2 s。

2.3.2 结构的微孔化

在凝胶中引入微孔结构,可提高材料的表面积与体积比。例如,Suzuki等通过重复的冻结和解冻,在乙烯醇-丙烯酸共聚物凝胶中形成了微孔结构,通过微孔结构本身的溶胀和收缩,使响应时间大幅度缩短。他们还通过给聚乙烯醇水凝胶膜开许多20 μm × 220 μm的切口状微孔,使响应时间缩短至低于2 s。这种方法有望能够实现材料的高响应速率,因为即使将许多膜堆起来,水凝胶之间仍保持着间隔,因此材料的表面积与体积比很大。

笔者研制的超高相对分子量聚丙烯腈基多孔中空凝胶纤维,尽管其母体纤维的尺寸(外径为400 μm)比Matsumura等采用的纤维(外径为25 μm)大得多,但由于纤维中存在微孔,因此其响应速率仍然较快。

(下转第71页)

出结果,从而可测定腐蚀速率和分布。

Chemical Engineering, 2003, 99(12):13

旭化成将使生物柴油 新工艺推向工业化

日本新能源和工业技术开发组织(NEDO)是日本经济贸易和工业省的分支机构,从事替代燃料和能源的工艺开发。NEDO委托旭化成公司(Asahi Chemical Industry Co. Ltd.)将京都大学(Kyoto University)开发的工艺推向工业化,该工艺通过废油和脂肪酸与超临界甲醇反应生产脂肪酸甲酯,可用作车用生物柴油燃料,并且可作为表面活性剂用高级醇的中间体。

旭化成公司将与京都大学和丰田东西公司合作,进行市场开发和试验装置建设,NEDO在3年内提供7500万美元资金。根据研究结果,将建设1万t/a工业化装置,预定2006年投产。

目前,脂肪酸甲酯由甲醇与植物油在碱催化剂存在下制得,但是,该工艺会生成皂化副产物,它们必须在生产过程最后除去。而使用超临界甲醇生产脂肪酸甲酯无需采用催化剂,可大大降低生产成本,提高产品质量。

日本住友化学公司(Sumitomo Corpo-

ration)也于2002年开发了与此相类似的工艺过程,并将进行技术转让。

Chemical Week, 2003, 165(40):26

可使电子纸成视频图像 的电增湿技术

研究人员研究开发可靠的电子纸一直进行了相当长的时间,但是直到现在,电子纸所成图像特别是彩色图像一直模糊不清。电泳显示中的像素的反应速度也很缓慢,使得视频内容和动画显现缓慢。

荷兰 Philips 研究公司的 Robert Hayes 和 Johan Feenstra 开发的一种电增湿法提高了显示速度,能形成比电泳显示速度快得多的反射显示。此显示系统贴近白色基质有一层彩色的油膜,此油膜可由直流电压控制法可逆地加以控制,所得到的彩色亮度为反射液晶显示器亮度的4倍,为其他新显示技术亮度的2倍。

二维微流体运动的显示利用一装入光学叠层系统中的白色反射器。该反射器成型加工成带有锡氧化物电极层和一个氟聚合物绝缘体的白色聚合物箔片。Hayes 和 Feenstra 说:“将一个黑色的或透明的聚合物薄片(一般厚 50 μm)用激光

切割,以提供所需的像素尺寸和图案;然后将其粘在用低黏度的双组分环氧粘合剂绝缘体覆盖的底板上。计量加入液体,试验用的容器用锡氧化物覆盖的玻璃片密封。” Materials World, 2003, 11(11):8

应用于连接孔电路的 多层碳纳米管

日本富士通研究所与富士通公司共同开发成功将多层碳纳米管(MWNT)应用于大规模连接孔集成电路(LSI)的新技术。此新技术由选择性催化剂金属的无电解电镀技术和生长 MWNT 的长度规格齐全的研磨技术组成。以往技术存在催化剂金属易失活和连接电阻不能降低的问题,所开发的技术可将 MWNT 用于连接孔电路。LSI 的多层电路也可以高可靠、低电阻、微细化地连接。富士通公司正在研究此项技术,以期将其在 6~7 年内实用化。该技术的开发是日本国家经济开发机构(NEDO)开展的纳米碳应用制品创造技术项目中的一个环节。此科研项目是世界首次研究热传导率比铜高 3 个数量级、性能比铜高 1 个数量级碳纳米管并将其应用于 LSI 中,因此该新技术引人注目。

工业材料(日), 2003, 51(11):10

(上接第 65 页)

2.3.3 表面的异形化

Suzuki 等还尝试了另一种方法,将聚乙烯醇水凝胶的表面加工成波谱状,在膜厚为 50 μm 处,平均齿距以及沟的深度大约为 5 μm 。结果使响应时间缩短至 10 s 以下。

3 材料的仿生化及模糊化

3.1 材料的仿生化

智能是生物体所特有的现象,生物体的最大特点是对环境的适应。细胞是生物体的基础,可视为具有传感、处理和执行 3 种功能的融合材料,人们可以用仿生学的原理,以细胞作为智能材料的蓝本,开发出向生物体的多重功能逼近、功能上接近甚至超过生物体组织的智能高分子材料。

3.2 材料的模糊化

有人预计,功能高分子材料在 21 世纪将向模糊高分子材料发展^[1]。所谓模糊高分子材料,其刺激

响应性不限于一一对应,而是材料本身能进行判断并依次发挥其调节功能,像动物脑那样能记忆和判断。

参考文献

- [1] 马如璋,蒋民华,徐祖雄.功能材料学概论[M].北京:冶金工业出版社,1999.
- [2] 中国科学院.2002 高新技术发展报告[M].北京:科学出版社,2002.
- [3] Ramond M. [J]. Optical Engineering, 1992, 3(1):34-37.
- [4] Yoshida B, Uchida K, Kaneko Y, et al. [J]. Nature, 1995, 374(3):240-242.
- [5] 贡长生,张克立.新型功能材料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [6] 马建标.功能高分子材料[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [7] Hirasa O, Yamauchi A, Fujishige S, et al. Thermoresponsive Polymer Hydrogels [A]. In: Polymer Gels [M]. New York: Plenum Press, 1991. 247-256.
- [8] Omemoto S, Okui N, Saikai T. Contraction Behavior of Poly(acrylonitrile) gel fibres [A]. In: Polymer Gels [M]. New York: Plenum Press, 1991. 257-270. ■