

国外动态

制取纳米管纤维的酸法工艺

对于工业应用上所需浓度的单壁碳纳米管(SWNT)而言,硫酸超强酸是极好的分散介质。美国 Rice 大学研究人员的这一发现可使碳纳米管用于使分散体加工成可校正的连续化纤维中,这些纤维可制取具有显著电、热和机械性能的超轻的、超强度的材料。

由化学工程助教授 Pasquali M. 和化学与物理教授 Smalley R. E 率领的小组发现这类酸可用质子层来包覆单壁碳纳米管。这一现象可使该研究组克服单壁碳纳米管易结块的倾向,并且可制备出含 SWNT 质量分数为 10% 的溶液,该质量分数比以前任何方法制备的分散体质量分数要高出 10 倍以上。在如此高的质量分数及液晶状态下,SWNT 呈自校正方式,类似于制备纤维 B 所用的聚合物。使用太稀的分散体难以去除去垢剂和聚合物添加剂,并且用于工业目的不切实际。 C&EN, 2003, 81(50):9

用于苛刻条件下数据存储的卟啉分子

美国加利福尼亚大学(University of California)的化学教授 Bocian D. F. 称,用于数据存储的卟啉分子十分稳定,可在高温下应用,可达到目前基于硅技术所需的几万亿次的读写循环量。

分子计算可望补充或替代半导体技术。半导体技术受硅的物理性质限制,并将很快达到紧凑性和效率极限。

Bocian 与北卡罗莱纳州州立大学(North Carolina State University)化学家 Lindsoy J. S. 等人合作,开发出含有硅的单层和多层 2 种卟啉分子,这类卟啉的存储性能已在数据存储中得以验证。在本质上,例如,细胞色素卟啉形成阳离子基团的电势相对较低,故呈多重稳定的氧化还原态,这使之可加快分子内外的信息流传递。这类卟啉由于其多位信息储存的能力及较低的动力消耗,使其用于计算机存储器芯片颇具吸引力。

首要的问题是,任何一种计算机芯片制造装置都要求其在高温下具有稳定性。Bocian 等人开发的卟啉可以在

400℃下使用 1 h,并且工作后的卟啉性能仍能像加热前的一样,而绝大多数有机分子都不能承受如此高温。此外,这些科学家也使卟啉通过了耐久性电池试验。他们通过氧化(为了满足存储和清除需要)使这些分子进行循环使用,循环次数高达 1 万亿次也不会降解。

耐久性试验表明,卟啉基存储器芯片可望在像硅设施一样的制造装置中组装应用,这是一种良好的过渡性技术,其用途之一是有望用于混合式半导体-分子计算机存储器中。 C&EN, 2003, 81(48):11

聚合物受力改变颜色

美国 Case Western Reserve 大学的一位聚合物科学家说,能对应力和变形作出响应而变更其颜色的发光聚合物共混物具有巨大的应用前景,如用作传感器和包装用的防过度装填的薄膜。

Christoph Weder 助教授和研究生 Brent R. Crenshaw 用普通的聚合物如线型低密度聚乙烯和一系列的荧光染料制备了许多共混物。Weder 说,染料的作用相当于传感器,可以根据染料的荧光特性(如从红色变为绿色)来跟踪材料的机械变形,这种效应在紫外线照射下很快能被肉眼看到。

此现象与聚合物基体中氘-低聚(对-亚苯基亚乙烯基)染料分子的小聚集体的相分离有关。共混物相的行为可以通过染料结构、共混物组分和加工条件的变化来控制。

分散的“孤立”的染料分子具有“单体发散”特性。当分子集合成聚集集体时,它们在聚合物基体中呈现出“激态分子发散”现象,从而呈现不同的荧光颜色。

Weder 说,他们的工作表明颜色的变化需要有无数的、极小的、包埋在聚合物基体中的染料分子,只有这种结构体系才能使聚合物基体的机械变形有效地破坏染料的聚集集体,使染料分子分散和分离。

他们目前正将此概念应用于其他的聚合物体系,如弹性体,在弹性体中这种效应是可逆的,他们也在扩大使用其他的刺激源,如温度的变化。 C&EN, 2003, 81(51):10

只需少量实验的新的 高效筛选法

日本 NEC 公司和 Tanabe Seiyaku 公司共同开发出在所谓“数据提取法”的基础上用计算机有效筛选新的候选药物的基本技术。NEC 打算用一年时间将其进行商业化。

此技术能够发现一种规律,这种规律可以只通过少量实验而最大可能地预测出新的候选药物,甚至在可能的候选药物与化合物总数之比很低的情况下也能应用。

使用此方法筛选目标候选药物只要用 40~50 000 次实验,而通常的方法则要用 200 000 次实验。此外,新的筛选法预测的准确率高达 90%。这意味着制药公司发现一个预期的候选药物的实验次数有可能只是普通方法的 1/5~1/4,而效果却如同是将其自己所拥有的和外购的所有化合物都进行过实验一样。

为了发现药物,必须寻找一种能与特定的致病蛋白相结合并且阻断其致病行为的化合物,为此必须要筛选成千上万甚至上百万种物质。

高通量筛选是一种高速度的、用机器人对各种各样化合物进行“实质性”实验的先进方法。然而这种方法涉及到要采购许多种化合物,因此要耗费大量的时间和费用,且需要有大规模的实验装置。为了解决这些问题,研究者致力于开发一种高效的筛选体系,但是迄今尚需要花很多的时间和费用从事这项开发。 Japan Chemical Week, 2003, 44(2250):10

新型氟聚合物涂料

美国 Peach 国家实验室开发出一种专利的、商标为“Sartech”的氟聚合物基涂料。这种涂料很方便用户使用,也很容易涂覆多种商品,增强其表面性能并提高其寿命。这种涂料涂覆于任何一种产品的外表面上,都会产生一层防护阻隔层,从而能高度防沾污;它能排斥许多种液体,如血、机油和红酒等。

Peach 国家实验室首席执行官 Rick Sargent 说,Sartech 在各种生产工艺和后加工表面涂覆方面的应用实际上是没有限制的,该涂料能使被涂覆的材料保持透气,抗体液的污染,防止有害化学品的渗透,有望用于医学和军用织物上。该

涂料毒性很低,与人和动物接触时是安全的。

Peach 实验室称 Sartech 材料是一种高密度、高分子质量的氟聚合物复合物,这种材料根据温度高低可在 2 min 内交联和干燥。与之相竞争的产品如 Teflon 或 ScotchCard 喷涂液要 3 天时间才能固化,而且对每一种材料要有单独的配方。该公司说已经有不少用户将此种材料用于医用织物和木制品上。

Chemical Week, 2003-12-24

加压再成形的嵌段共聚物

美国麻省理工学院(MIT)的科学家称他们能将特定的嵌段共聚物在常温下加压再成形。向《自然》杂志投稿的研究人员说,这种称为“气压塑料”的嵌段共聚物有望在生产和加工中降低能耗,减少添加剂用量,提高回收利用能力,能够替代当前使用的热塑性弹性体、橡胶改性塑料和半结晶聚合物。

该特定的嵌段共聚物在压力和远高于玻璃化转变温度(T_g)下显示出类似熔化现象, T_g 是指聚合物从固态转变为柔软态时的温度。麻省理工学院研究人员发现将一种高 T_g 的组分与一种低 T_g 的组分相混合就会发生明显的、仍保持高 T_g 相的半固态部分混合反应。鉴于这种情况,研究人员使用具有高 T_g 的聚苯乙烯与聚(丙烯酸正丁酯)或是聚(丙烯酸 2-乙基己酯)混合。

MIT 材料科学与工程系教授 Ann Mayes 说,通过使用标准的压塑设备可以将嵌段共聚物加工成固态透明制品。嵌段共聚物可以粉碎与再加工多达 10 次仍无明显的性能降解。相比之下,常用的高温熔融加工法能导致聚合物和诸如阻燃剂及防紫外线稳定剂等添加剂的明显降解。

Mayes 说,该气压塑料的半固态加工工艺开拓了混有高 T_g 结晶性或无机组分的塑料低温模塑的前景,能省去树脂加热设备和模具冷却设备;只需用压力的该加工工艺既能节省能耗又能节省生产时间,而且避免了塑料回收的热氧化降解。Mayes 说,因为此工作比较新,已有一些公司对此工艺感兴趣,但尚处于商讨的初始阶段。

Chemical Week, 2003-12-24

新一代煤利用工艺

由于煤中含有大量的灰和其他杂质,迄今尚不能将其直接用于汽轮机,这就使热效率难以超过 38%~43%。日本新能源和工业技术开发组织(NEDO)已委托日本 Kobe 钢铁公司和其他 2 家研究所开发超级煤(HPC)技术,使将来在汽轮机电厂直接烧煤成为可能。

HPC 工艺是先将粉化后的煤于 360°C 温度和 1 MPa 压力下,用溶剂(例如苯)进行抽提,约有质量分数为 60%~70% 的煤被抽提进入溶剂中,将留在沉降槽中的固体残留物送往烧煤的电厂。抽提过的煤(HPC)送往以离子交换树脂填充的脱碱塔脱除碱离子,然后在喷雾干燥器中进行闪蒸分出 HPC,溶剂进行回收和循环再利用。所得 HPC 的热值比原煤高约 10%,灰分质量分数低于 2×10^{-4} ,碱金属质量分数约为 5×10^{-7} 。

此项目的目标是将 HPC 直接在联产(煤气和蒸汽)汽轮机中燃烧(燃烧温度 1350°C)发电。与发同样电量的一般烧煤电厂相比,预计 HPC 燃烧系统的热效率可达到 48%,二氧化碳排放量减少 20%。该组织称,HPC 的生产成本约 9~18 美元/t,此费用预计可因热效率的提高而抵消。Kobe 钢铁公司在 2003 年底开动 1 座 60~70 kg/d 的 HPC 中试装置,研究项目将继续到 2007 年。

Chemical Engineering, 2003, 110(12): 15

从聚碳酸酯废料中回收双酚 A 的工艺

日本 Victor 公司(Victor Co. of Japan)、日本先进工业技术国家实验室(National Institute of Advanced Industrial Technology)和日本净化中心(Clean Japan Center)正在合作开发一项从废光盘(如 CD, CD-ROM 和 DVD 等)中回收高纯度双酚 A 的技术。

此项新技术是将聚碳酸酯(PC)树脂在 200°C 温度下、2 MPa 压力的氮气中,以溶于环己醇的碳酸氢钠为催化剂进行分解。60 min 后,约有 78% (质量分数)的 PC 转化成粗双酚 A(有少量其他的酚类)。用 4 步精馏将双酚 A 精制成 99.9% 的纯度:第一步除去溶剂;第二步除去低沸点酚类;第三步除去有机碳酸酯;第四步从重油状残留物中分出双酚

A。此技术已在小型高压釜中进行过试验。日本净化中心完成的模拟试验表明,纯度达 99.9% 的双酚 A 收率可达 80%。Victor 公司等正在研究向现有的双酚 A 生产工厂的精制装置加入粗双酚 A 的可能性。

Chemical Engineering, 2003, 110(12): 15

开辟氟的两相体系商业化道路的新催化剂

氟的两相体系(FBS)是一种化学合成方法,这种方法使用 2 种不相混的溶剂(1 种氟碳化合物和 1 种碳氢化合物),这 2 种溶剂在高温下激烈搅拌时可形成均匀的乳液,但静置时仍要分相。因为催化剂固定在氟碳化合物相上,不必用其他的分离操作就能将其从产品中回收。虽然 FBS 概念早在 1994 年就已经被提出,而且已经在实验室合成中应用,但由于没有获得高活性催化剂而没能在工业上应用。

日本 Noguchi 研究所与 Asahi Kasei 公司合作开发出一种新催化体系[镱-双(全氟烷基磺酰)胺配合物],并将其应用于环己醇与乙酸酐酯化反应的连续化 FBS 操作过程中。这项操作是先将溶在氟碳化合物溶剂如全氟(甲基环己烷)的催化剂加入反应器,再将环己醇与乙酸酐的甲苯溶液加到反应器中,将混合液于 30°C 下激烈搅拌。反应完毕将乳液加到滗析器中,乳液在滗析器中分成 2 相:上层含有产物乙酸环己酯的液相进行回收,下层含有催化剂的液相返回到反应器。此反应可连续操作 500 h 以上,而且催化剂几乎能 100% 回收。乙酸环己酯的得率达到 90%。

锡基配合物催化剂也被开发成功,且已用于拜耳-维利格氧化反应(用质量分数为 35% 的双氧水)将环酮类氧化成相应的内酯。反应于 50°C 下进行,根据所用的酮和反应时间的不同,选择性可达到 91%~99%,转化率为 36%~96%。迄今催化剂还只在 500 mL 的反应体系中进行试验,现在该研究所正在寻找合作伙伴,使此 FBS 技术能进行工业化。

Chemical Engineering, 2003, 110(12): 16

管路自动转换系统

日本东洋工程公司(Toyo Engineering Corp.)开发成一种新的 XY 路由器,这种

路由器能解决多批次操作中的全部液体的流向问题。称为“piXY”的系统能使许多管路自动地将原来的流动方向改变成相反方向,这可以因不需手工转换而节省操作时间。该公司说,由于该路由器不需分支就能形成连续的流动路径,故从根本上消除了交叉污染,减少了产品损失。

当连接器装在每一根上游管道上时,可以有选择地用变速装置将连接器沿 X 轴移动,而当连接器接到下游管道上时就沿 Y 轴移动。为了满足处理黏性流体日益增长的需要,该系统有一个气动的管线,能将流体从上游槽的底部经过管道输送到下游槽中,然后回到起始地。

该公司说,这种系统适用于医药、保健和饮料等的多批次生产工厂。

Chemical Engineering, 2003, 110(12): 17

生产低硫汽油的纤维膜法 新工艺

美国埃克森美孚研究工程公司 (Exxon Mobil Research and Engineering Co., EMRE) 与梅里化学 (MeriChem) 化学品和炼厂服务公司联合开发成功从选择性加氢处理的流化床催化裂化 (FCC) 汽油中抽提出高分子质量硫醇的工艺,这些硫醇在 FCC 汽油加氢处理时经再组合反应生成,利用常规的碱处理方法不能使其抽提出去,另外由于用氢气使烯烃饱和,故在提高加氢处理负荷的同时还导致汽油辛烷值损失。

在称为 Exomer 的新工艺中,汽油与不相互溶的专用抽提溶液进入梅里化学公司生产的纤维膜接触器,接触器中填充无数根金属纤维,通过循环抽提剂的连续流动,借助毛细管作用,在金属纤维上形成薄膜接触面。随着烃类沿着纤维的向下流动,硫化物在有很大表面积的界面上被抽提出来。在接触器底部,液体分成两相,一相为低硫汽油,另一相为含硫的抽提剂,抽提剂被再生循环至接触器。

该工艺使汽油中硫质量分数从 5×10^{-5} 减小到 1×10^{-5} ,故可应用于炼油厂的精制过程中,以满足未来燃料规范要求。新建 Exomer 装置的投资费用为大多数增设加氢处理装置所需费用的 35% ~ 50%,操作费用比常规加氢处理

装置低 60% ~ 70%。Exomer 工艺的第一次工业化应用将设置在罗马尼亚鲁克石油 (Petrotel, Lukoil) 公司 Ploiesti 炼油厂,并将用于 EMRE 公司 SCANfining I 工艺的汽油脱硫过程中。使用 Exomer 工艺的第二套工业化装置已计划应用于东亚某炼油厂。

Chemical Engineering, 2003, 110(12): 13

用于测量管内物流流量 和组成的声纳

美国 CiDRA 公司商业化推出一种新型流量计,该流量计使用专利的、基于声纳的矩阵处理技术,可解析管内紊流流动产生的压力场。与常规流量计如涡流流量计、孔板流量计、流动-喷嘴流量计不同,该流量计在流路中引入障碍物,从而产生了固有的压降。这种“SONAR-trac”流量计夹持在管子外侧,因此避免了压力损失和可能引起的阻塞。

管内紊流可自发形成旋涡结构(紊流的涡流),即使管径减小,对不同管径均能保持连贯性。新流量计使用成熟的声纳矩阵处理技术,当物流通过传感器的矩阵时,会跟踪紊流的涡流速度。体积流率通过采用基于雷诺数的标定程序进行测定,该标定程序基于连贯的紊流结构,测定精度可达 99.5%。除测量流率外,该技术也可用相同的硬件,通过检测管内流体的声速来测定单相和多相流体的组成。

这类流量计适用于管径 1 ~ 60 inch (1 inch = 25.4 mm)、流率为 0.6 ~ 600 m/s 的工况,在许多应用中,其设施、能耗和其他操作费用可在几个月内就能收回。若同时测量流率和组成,适用的物流包括:含空气的纸浆、聚合物淤浆、湿式饱和蒸汽、油气生产中的油-水混合物以及空气中携带的颗粒。

Chemical Engineering, 2003, 110(12): 13

可用于检测膜表面粘附问题的 涂覆类脂化合物的小球珠

很多重要的细胞处理过程都在膜表面上进行,另外,许多药品和有传染性的疾病媒介目标也是细胞膜上的蛋白质。对这些现象有了一定的研究,则处理过程会变得较容易。现在,已经有了可检测发生在膜表面上的粘附问题的新技术。

美国加利福尼亚大学 (University of

California) 化学副教授 Groves J. T. 开发的方法依赖于用 2 层磷脂包覆的微小的二氧化硅球珠。由小球珠支撑的双分子层物质的流动性可模拟天然细胞膜的流动,并且它可简单地完全嵌入功能性配基或蛋白质授体内。

当这些涂覆薄膜的小球珠分散在水中时,会自发地形成二维胶态结晶。然而,当将在膜上键合配基的蛋白质授体投入溶液中时,这些小球珠的次序就会被破坏,这一动态过程在常规光学显微镜下就可以观察到。

但是无需直接观察该过程,研究人员使用统计方法就可跟踪小球珠空间次序的变化过程。研究人员正在采用合适方法进行高通量筛选,用于确定膜表面上蛋白质与配基的相互作用。

德国 Uurzburg 大学生物化学家 Bayerl T. M. 已开始进行相关研究,他指出, Groves 法可灵敏而精确地检测膜表面上分子间的相互作用,并且该法与其他方法不同,不需要荧光标记物或复杂的技术,且新方法具有通用性。

C&EN, 2004, 82(2): 9

将记忆储存在塑料中的存储器

美国普林斯顿大学 (Princeton University) 科学家们在《自然》杂志上报道,他们已开发出将工业上适用的导电聚合物与硅相结合的存储器设施,该设施无需重写,但可用于廉价的永久性数字信息存储系统中。

通过施加电压,该聚合物就可变换为非导体物质。数据可在类似栅极的矩阵中通过变换独立的像素而被写入。

Chemical Week, 2003 - 12 - 24

腐蚀检测新方法

英国 Sheffield Hallam 大学与 Uniscan 仪表公司的研究人员开发了一种检测管道和贮罐的钢铁或其他金属的局部腐蚀的新方法,该法基于扫描振动电极技术 (SEVT)。现有的一些方法假设腐蚀行为一律发生在表面上,而该大学腐蚀技术中心的主任 Robert Akid 说腐蚀行为并不总是如此。

将被测试的材料浸入类似于腐蚀性液体的溶液中,振动的铂电极在整个表面上进行扫描,结果表明局部的腐蚀行为在电极中产生电场,然后通过绘图给

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. ■