

神奇的形状记忆高分子

楼帅*, 蔡晶*

(华东师范大学化学系, 上海 200062)

摘要: 从介绍热致形状记忆高分子的记忆机理入手, 以具体形状记忆高分子作为研究对象, 对不同高分子进行特性分析。并着重介绍了该种材料在医疗、纺织等行业的具体应用。

关键词: 形状记忆高分子; 记忆机理; 材料特性; 医疗; 纺织

文章编号: 1005 - 6629(2009)02 - 0053 - 04

中图分类号: O63

文献标识码: E

材料、能源、信息分别是现代文明的三大支柱, 而材料是人类社会文明发展历史上里程碑式的阶段性标志。所谓的形状记忆材料听上去似乎有点玄乎, 给人一种具有生物智能特性的错觉。那么, 它究竟是不是真的如此神奇呢? 它的神奇之处在哪?

自1981年, 有人发现高分子材料聚乙烯具有独特形状记忆功能, 至1984年, 形状记忆高分子材料(Shape memory polymers, 简称SMP)的概念在日本提出。可以说, SMP是当代材料化学发展的产物。时至今日, 其功能已经得到了人们的广泛关注。

1 形状记忆高分子的“记忆”机理

形状记忆是指具有初始形状的制品, 经形变固定之后, 通过加热等外部条件刺激手段的处理, 又可使恢复初始形状的现象。研究最早也最为广泛的是热致形状记忆高分子(简称TSMP)。以此为例来阐述。

1.1 橡胶弹性理论对SMP形状记忆特性的解释^[1]

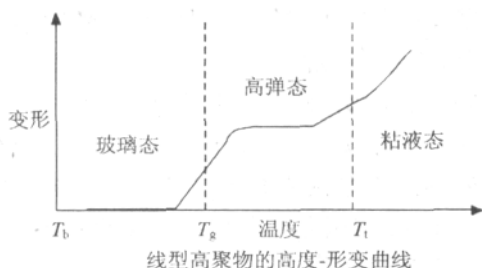


图1 线型高分子材料的温度与形变的关系图

如图, T_g 为玻璃化温度(材料达到玻璃态与橡胶态时的临界温度), T_i 是粘流温度。橡胶在室温下处于高弹态, 而塑料是玻璃态。这是由两者分子结构和相对分子质量等因素的不同造成的。如果材料的玻璃化温度高于室温, 则材料在室温下处于玻璃

态。如果材料的玻璃化温度低于室温, 在室温下它就处于高弹态。

橡胶在室温下就处于高弹态, 一根橡胶管在适当的外力作用下可伸长数倍而当外力解除之后便可回复到原长。但是, 如果把一个橡胶管放在液氮里, 它便会失去弹性, 拿出来以后进行敲打, 它也会像玻璃一样极易被打碎。把它放到室温下, 使其温度慢慢升到室温, 它仍会恢复为具有弹性的橡胶管。这便是所发现的橡胶的形状记忆功能: 橡胶的交联网络起到记忆其原来形状的作用, 而其玻璃态具有固定其形变的作用。

一般塑料的加工要先升温到粘流态, 吹塑后冷却为一定形状的制品, 也是一样的道理。

1.2 SMP的形状记忆机理

从分子结构及其相互作用的机理方面加以解释, 形状记忆高分子可看作是两相结构, 即由记忆起始形状的固定相和随温度变化能可逆的固化和软化的可逆相组成。

固定相的作用在于成形制品原始形状的记忆与回复, 而可逆相的作用则是形变的发生与固定。固定相可为聚合物的交联结构、部分结晶结构、超高分子链的缠绕等结构。可逆相可以是产生结晶与结晶熔融可逆变化的部分结晶相, 或发生玻璃态与橡胶态可逆转变的相结构。在形状记忆材料中, 由于聚合物分子链间的交联作用, 即材料中固定相的作用束缚了大分子的运动, 表现出材料形状记忆的特性。并且, 由于可逆相在转变温度 T_g 会发生软化-硬化可逆变化, 材料才可能在 T_g 以上变为软化状态, 当施加外力时分子链段取向改变, 使材料变形。当材料被冷却至 T_g 以下, 材料硬化、分子链段的微布朗运动被冻结、改变取向的分子链段被固定, 使得

*华东师大化学系硕士研究生

材料定型。当成形的材料再次被加热时,可逆相结晶熔融,材料发生软化,分子链段取向逐渐消除,材料又恢复到了原始形状。

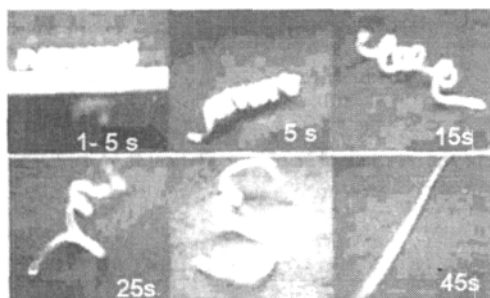


图2 图为形状记忆高分子在60℃下,45秒内回复原状^[4]

由高分子材料形状记忆原理可知,可逆相对形变特性影响较大,而固定相对于其形状恢复特性影响较大。从这个理论出发,就可以解释为什么凡是既具有固定相又具有可逆相结构的聚合高分子材料,都可显示出一定的形状记忆特性。

2 形状记忆高分子的“记忆”分类

形状记忆材料除了形状记忆高分子之外,还包括形状记忆合金(SMA)和形状记忆陶瓷(SMC)。相比较而言,前两者的应用更为广泛。

表1 热致形状记忆高分子的类型

TSMP分类 ^[5] (根据物质形态)		组成成分	应用特性
固态的 形状记忆 聚合物	交联聚 乙烯类	多为结晶性的高分子经物理辐射交联或过氧化物交联后制得,如聚乙烯(PE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)等	施加外力使其变形,冷却后,结晶复出,冻结应力;再加热到熔点以上,结晶熔化,应力释放,材料恢复到原来的赋型状态
	聚酯类	主链上含有羰基酯键的一类聚合物,通过调整羧酸和多元醇组分的比例可制得不同响应温度的聚酯。	较好的耐气候性、耐热性、耐油性和耐化学药品性,且透明性好,热收缩温度低、易加工,但耐热水性能不太好
	聚合物 凝胶	由交联的聚合物网络和填充其间的流体成分所构成	既有流体的运动性和流动性,又可以像固体那样能保持一定的形状;同其他形状记忆材料相比,凝胶能够对多种刺激发生响应,且响应幅度大

而与SMA相比,形状记忆高分子不仅形变量大、赋形容易、形状响应温度便于调整,而且具有保温、绝缘性能好、不锈蚀、易着色、可印刷、质轻价廉等特点。以前的研究着重于对热致形状记忆高分子的研究,笔者按具体的组成物质将其分类,

见表1。

随着研究发展的深入,除了热致形状记忆高分子,人们还发现了其他类型的形状记忆高分子。根据回复机理来定义的形状记忆高分子材料类型。具体见表2。

表2 形状记忆高分子的分类^[6]

材料类型 (根据回复机理)	回复特性	应用领域
热致形状 记忆高分子 ^[5]	在室温以上变形,并能在室温固定形变且可长期存放,当再升温至某一特定响应温度时,制件能很快回复初始形状的聚合物。	医疗卫生、体育运动、建筑、包装、汽车及科学实验等领域,如医用器械、泡沫塑料、座垫、光信息记录介质及报警器等。
电致形状 记忆高分子	热致形状记忆高分子与具有导电性能物质(如导电炭黑、金属粉末及导电高分子等)的复合材料,通过电流产生的热量使体系升温,形状回复;既具有导电性能,又具有良好的形状记忆功能。	电子通讯及仪器仪表等领域,如电子束管、电磁屏蔽材料等。
光致形状 记忆高分子	某些特定的光致变色基团(PCG)引入高分子链,在紫外光照射下,PCG发生光异构化反应,使分子链的状态发生显著变化,材料在宏观上表现为光致形变;光照停止,PCG发生可逆的光异构化反应,分子链状态回复。	印刷材料、光记录材料、“光驱动分子阀”和药物缓释剂等。
化学感应型 形状记忆高分子	利用材料周围介质性质的变化来激发材料变形及回复。常见的化学感应方式有pH值变化、平衡离子置换、螯合反应、相转变反应和氧化还原反应等。	蛋白质或酶的分离膜、“化学发动机”等特殊领域。

3 形状记忆高分子的具体应用解析

尽管只有短短27年的发展史,SMP的应用已涉及社会的很多领域。

3.1 SMP在医疗装备中的应用^[5]

首先,可以利用形状记忆聚合物的记忆特性,制作外科医疗器械或介入诊疗(介入诊断及治疗)器材。比如,美国利弗莫尔国家实验室将聚合物聚氨酯、聚降冰片烯或聚异戊二烯等注射成为螺旋形,加热后拉直再冷却定型,即制得血栓治疗仪中的关键部件——微驱动器。装配到治疗系统上后,利用光电控制系统加热,使其恢复到螺旋形可拉出血栓。这种方法快捷、彻底,没有毒副作用,是治疗血栓的有效途径之一。

其次,利用低温形状记忆特性的聚合物聚氨酯、聚异戊二烯、聚降冰片烯等可以制备用作矫形外科

器械或用作创伤部位的固定材料,比如代替传统的石膏绷带。利用聚氨酯塑料的生物降解性能,通过内窥镜可将由形状记忆聚合物制成的器件,如断骨的外套管、血管的内扩管、血液的过滤网等精确地定位植入人体。此类材料在体温的作用下能回复形状,达到治疗目的。这种治疗方法,不仅可以减小放置器件时所需的外切口,而且由于器件本身在人体中可以逐步地通过降解而消失,不需要为取出器件而进行第二次手术,大大降低了危险性。

美国麻省理工学院报道了用形状记忆材料来固定骨折部位的方法。将二次成型后的聚乳酸制件放入带有裂纹的骨髓腔内。利用消毒后的盐水对其进行加热,使骨髓腔内的形状记忆材料恢复到最初的形状,变得较厚,从而和骨髓腔的内表面紧密接触而不会滑移,固定作用良好。

另外,形状记忆高分子材料还在手术缝合,止血、药物释放体系、人工组织及器官以及抗原响应等许多新兴的高技术领域得到应用。

3.2 SMP在纺织工业中的应用

形状记忆聚氨酯在纺织品中的应用形式既可以进行纺丝以赋予纱线记忆功能,也可以作为织物涂层剂,或作为整理剂对织物进行功能性整理。利用它的透气性可受温度控制的特性,在室温下就可以改善织物的穿着舒适度。具有良好的防水透气、抗褶皱、耐磨性能。

3.2.1 在防水透气织物中的应用^[2]

形状记忆聚氨酯的透气性可受温度控制,在响应温度范围附近其透气性有明显的改变:将响应温度设定在室温,则涂层织物能在低温(低于响应温度)时因低透气性起到保暖作用;在高温(高于响应温度)时,因高透气性起到散热作用。聚氨酯的分子间隔随体温的升高或降低而扩张或收缩,正如人体皮肤根据体温张开或闭合毛孔一样,起到调温保暖的作用。薄膜的孔径远远小于水滴平均直径,因此还可起到防水效果,使织物在各种温度条件下都能保持良好的穿着舒适性。日本三菱重工公司已有相关聚氨酯涂层织物“Azekura”的报道。

3.2.2 在防皱整理中的应用^[6]

利用聚合物的形状记忆恢复功能,以此类织物纱线或经形状记忆整理的织物制成的服装,具有不同于传统意义上的防皱功能。当此类服装具有足够强的形状记忆功能时,服装在常温下形成的折皱可以通过升温来消除折痕,回复至原来的形状。我们甚至可以设计高分子并将响应温度调在室温或人体

温度范围内,从而可即刻消除形成的折皱。

3.3 在数码通讯产品中的应用

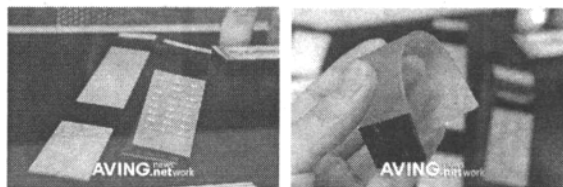


图3 概念手机

如图,这款手机的材料是具有形状记忆功能的聚乳酸复合物(PLA)。聚乳酸(PLA)可称为是一种生物塑料,无毒、无刺激,具有良好的生物相容性,可生物分解吸收,强度高,不污染环境,可塑性好,易于加工成型。应用聚乳酸材料制成的手机等设备不怕摔、挤、压,但是毕竟属于塑料制品,抗腐蚀性会受到一定局限,进一步研究后有待推出市场。

3.4 其他应用

3.4.1 “光驱动分子阀”

作为光能转变为力能的转换器,光致感应形状记忆高分子凝胶不能产生很大的感应力。但是如果在多孔质的聚乙烯醇薄膜上接枝光致变色分子的凝胶,经此处理过的聚乙烯醇薄膜固定后,根据水的透过速度测定光照效果后我们可以发现:光照前,由于凝胶的小孔堵塞,水的透过速度很小;光照时,由于凝胶膨胀,水的透过速度增大60倍;光照停止后,水的透过速度又减小。这就表明利用SMP材料的光照效应可制造可控启闭阀。

3.4.2 “光缓释剂”

高分子凝胶放入含有药物的水溶液内,药物则浸入凝胶中,然后取出凝胶。依据药物从凝胶向水溶液的释放速度受光照的影响情况来研究光照效果。结果表明,光的存在与否对药物的释放有显著的影响。利用此效应,药物以合适的速率和剂量放到人体病灶位置,可达到更好的医疗效果。

4 应用展望

随着SMP技术的愈加成熟,人们开始研制通过加温处理使汽车外壳、机壳和建筑物某些部件自动除去凹痕的制品;同时还萌生了用形状记忆聚合物制造机器人四肢的想法,设想用跳跃来代替机器人现在那种步履蹒跚的行走方式。环保方面,将热致感应形状记忆高分子材料应用于环保,利用其形状记忆特性回收电子产品的新思路也很有意义。设计用SMP材料替代电子产品的紧固件如螺钉、螺纹套管、夹子回收时通过加热的方法自行脱落。解决电子废弃物因体积较小、构造复杂而产生的处理困难

(下转第42页)

一次体验常见气体的一般检验方法。

4.4 归纳总结反思评价

在上述探究活动的基础上,引导学生对所获得的事实与证据进行归纳,阅读教材有关内容,师生共同归纳出实验结果:空气主要是:由能支持燃烧的气体(氧气)和不能支持燃烧的气体(氮气)组成。

在前面一系列探究活动的铺垫基础上,对比演示实验装置(下图左)与课本实验装置(下图右),深入思考总结反应原理——由于红磷燃烧消耗瓶内的氧气,导致容器内的气压减小,因而水倒流。用多媒体动画模拟演示加深学生的理解。通过深入思考、分析实验、归纳结论,将知识引向深入。



阅读课本第27页“拓展视野”,了解空气成分发现的历程,使学生感受进行科学研究必不可缺的严谨务实、耐心细致的科学态度。

通过交流“收获与质疑”,引导学生养成反思的意识,学会思考,能进行适度的自我评价。

4.5 比较归纳掌握概念

1. 学生通过观察表格信息,运用比较的方法,自主归纳出纯净物和混合物的概念。

物质分类	纯净物	混合物
举例	氧气、氮气、二氧化碳、红磷	空气、河水、矿泉水、雪碧饮料
分类依据		
定义		

2. 运用概念对以下物质正确分类,从而清晰掌握概念:

镁条、海水、铁丝、浓食盐水、二氧化硫、氧

化镁、金刚石、碳酸氢铵

通过本环节培养学生比较分析能力,体验科学探究过程,让学生学会归纳小结、整理知识。

4.6 布置作业巩固新知

教学评价要注意过程性评价和结果性评价并重。在重视学生在活动中对科学探究过程与方法的体验和学习态度、情感及价值观的发展进行评价的同时,仍要注重对科学知识的掌握和理解程度评价,强化评价的诊断和发展功能。

4.6.1 必做题

A组:(课本第32页第8题)列举出一些在生活中常用的混合物,试说出它们是由哪些物质组成的。

B组:课本第32页第4题。

4.6.2 拓展题。(可以任选一题,也可三题都做)

1. 在课本第32页第4题的基础上拓展:红磷不能用其他物质代替?请利用家里常见物品或废弃物设计实验装置,并动手做一做,试一试。

2. 想一想,比一比:用生活中的事例或设计实验来证明空气中的各气体成分真实存在。比一比,看谁找得方案多。

3. 请利用网络或到图书馆查阅资料等多种途径,了解更多的空气的相关知识。想一想:地球上如果没有空气会怎样呢?

通过必做题帮助学生更好地掌握应用本节课主干知识。拓展题是为学有余力的学生准备的,通过拓展题的设置,引导学生自觉地把课堂所学化学知识和方法延伸到课外,促使学生课后持续探究,学会利用废弃物进行科学探究设计,同时引导学生学会使用多种载体进行学习,增强其对事物认识的好奇心、求知欲。真正体现“使不同水平的学生都能在原有基础上得到良好的发展。”

(上接第55页)

的问题,同时实现回收利用,节约成本,减少电子废弃物的环境污染。

参考文献:

[1]杨青,郑百林等.形状记忆高分子材料记忆行为机理的理论分析[J].材料工程,2006年增刊1:492-494.

[2]胡金莲,杨卓鸿.形状记忆高分子材料的研究及应用[J].印染,2004, No. 3, 44-47.

[3]朱光明.形状记忆聚合物及其在生物医学工程中的应用[J].生物医学工程学杂志,2005,22(5):1082-1084.

[4]徐祖耀等.形状记忆高分子材料[M].上海:上海交通大学出版社,2002年:314-340.

[5]李志宏等.形状记忆高分子材料及其在医疗装备中的应用[J].医疗卫生装备,2007年9月第28卷第9期,26-28.

[6]韩永良等.热致感应型形状记忆高分子材料与纤维[J].合成纤维工业,2005,28.(1).