

[Review]

www.whxb.pku.edu.cn

智能高分子及水凝胶的响应性及其应用

金淑萍^{1,2} 柳明珠^{1,*} 陈世兰¹ 卞凤玲¹ 陈勇¹
王斌¹ 詹发禄¹ 刘守信³

(¹兰州大学化学化工学院, 功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州 730000;

²河西学院化学系, 甘肃 张掖 734000; ³陕西师范大学化学系, 西安 710062)

摘要: 结合一些范例综述了智能水凝胶的基本概念、种类以及智能高分子响应环境温度、pH 值和光信号刺激的相转变行为, 简要介绍了该类高分子在农林业、卫生等领域中的应用, 并对其发展前景作了展望。

关键词: 智能高分子; 智能水凝胶; 相转变; 形状记忆

中图分类号: O645

Responsive Properties and Applications of the Intelligent Polymers and Hydrogels

JIN Shu-Ping^{1,2} LIU Ming-Zhu^{1,*} CHEN Shi-Lan¹ BIAN Feng-Ling¹
CHEN Yong¹ WANG Bin¹ ZHAN Fa-Lu¹ LIU Shou-Xin³

(¹State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China; ²Department of Chemistry, Hexi University, Zhangye 734000, Gansu Province, P. R. China;

³Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)

Abstract: The basic concepts and species of the intelligent hydrogel and the responsive behaviors of the intelligent polymers to the changes of surrounding temperature, pH, and light signal were introduced in this paper on the basis of some successful samples. The applications of the intelligent polymers were described in the fields of farming-forest and sanitation, and the future development for these materials was prospected.

Key Words: Intelligent polymers; Intelligent hydrogels; Phase transition; Shape memory

科学技术的发展, 要求材料本身变得很“聪明”, 以适应复杂环境的变化. 20 世纪 70 年代, 美国麻省理工大学田中丰一及其同事在研究因吸收了大量溶剂而溶胀的聚丙烯凝胶时, 发现一块透明凝胶在冷却过程中凝胶内部会逐渐雾化模糊, 直至完全不透明, 温度恢复时凝胶又恢复透明状态. 这一相转变现象的发现开辟了一个全新的研究领域^[1]. 80 年代末 90 年代初, 高木俊宜^[2]将信息科学融合于材料的物性和功能, 提出了智能材料(intelligent materials)的概念,

指出智能材料是对环境具有可感知、可响应, 并具有功能发现能力的新型材料. 此后 Newnham 等^[3]提出了灵巧材料(smart materials)的概念, 也有人称为机敏材料. 近 10 多年来, 智能材料的研究工作空前活跃, 其中具有智能行为的新型高分子及其水凝胶发展最为迅速. 这类高分子能“感觉”出周围环境条件, 如温度、酸度、压力、声波、离子、电场、磁场、光波、溶剂等的微小变化与刺激, 并能针对变化采取相应对策, 高分子自身性质如相、体积、形状、光学、力学、电

Received: September 4, 2006; Revised: November 7, 2006.

*Corresponding author. Email: m-zliu@163.com; Tel: +86931-8912387.

国家高技术研究发展规划(863 项目)(2001AB-ZB3202)和高等学校博士学科点专项科研基金(20030730013)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

场、表面积、反应速率以及识别性能等将随之发生变化,同时对外做功,因此,在化学传感器、转换器、微型开关、人造肌肉、药物及肥料的缓控释、固定化酶等领域具有良好的应用前景.这类高分子中,最受人们关注的是温度敏感性高分子、pH 值敏感性高分子和光敏感性高分子.本文主要介绍有关这三类高分子及形状记忆高分子的相转变行为以及相关领域近几年来来的最新研究成果.

1 智能高分子水凝胶

高分子水凝胶可定义为能够在水中溶胀并保持大量水分而不能被溶解的交联聚合物.水凝胶的网络结构如图 1 所示.

智能高分子水凝胶是一类对外界刺激能产生敏感响应的高分子水凝胶.根据对外界刺激的响应情况,智能高分子水凝胶分为,温度敏感性水凝胶、pH 值敏感性水凝胶、光敏感性水凝胶、压力敏感性水凝胶、生物分子敏感性水凝胶以及电场敏感性水凝胶等.

根据交联网络键合机理的不同,水凝胶可分为物理凝胶和化学凝胶.物理凝胶是通过物理作用如静电作用、氢键、链的缠结等方式形成的凝胶,这种凝胶是非永久性的,通过加热,凝胶可以转变为溶胶,所以也被称为热可逆凝胶.例如许多天然高分子,在常温下呈稳定的凝胶态,当温度超过 60 °C,凝胶逐渐转变成成为溶胶,如 K 型卡拉胶等^[4];在合成聚合物中,聚乙烯醇(PVA)是一个典型的例子,经过冰冻-融化处理,可得到在 60 °C 以下稳定的水凝胶^[5-7].化学凝胶是由化学键交联形成的具有三维网络结构的聚合物,是永久性的,又称为真凝胶.

根据大小形状的不同,水凝胶有大凝胶与微凝胶之分,目前制备的微凝胶有微米级和纳米级.

水凝胶可以由一种或多种单体通过电离辐射、紫外线照射、物理缠结、氢键(或静电作用)复合以及

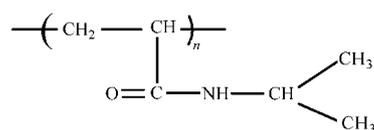
化学试剂引发交联聚合的方法得到.合成水凝胶的单体很多,大致分为中性(如甲基丙烯酸羟烷基酯、丙烯酰胺及其衍生物、丙烯酸酯及其衍生物)、酸性或阴离子型(如丙烯酸及其衍生物、苯乙烯磺酸钠),碱性或阳离子型(如乙烯基吡啶)等.

2 智能高分子的相转变行为

Tanaka 等把诱导高分子发生相转变的作用力归纳为四类:疏水相互作用、亲水相互作用(包括氢键和水的溶剂化作用)、范德华力和离子间的静电相互作用^[8].随着外界环境的变化,这四种作用力相互竞争,引起高分子链段在溶液中的构象发生变化,最终导致相转变的发生.

2.1 温度敏感性相转变

当大分子链上同时具有亲水性的基团和疏水性的基团时,线型高分子在水溶液中会随着溶液温度的变化而发生分子链构象的变化,由伸展的无规线圈(coil)状转变为蜷曲球(globular)状,这种构象的变化一般认为是亲水作用和疏水作用相互竞争的结果.例如线性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)^[9],其结构式为,



该大分子链上同时具有亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基.在低温时,水分子与PNIPAm的酰胺基团形成氢键,使得聚合物被一层高度有序的水分子包裹,此时水和聚合物之间的亲水相互作用导致体系的混合自由能降低,聚合物在水中溶解形成均匀的溶液;当温度升高至32 °C时,氢键和溶剂化层遭到破坏,包裹在聚合物周围的水分子减少,疏水相互作用大于亲水作用,体系混合自由能上升为正值,溶液发生相分离,表现出最低临界溶解温度(LCST).在NIPAm聚合过程中加入交联剂,就成为PNIPAm水凝胶,它在室温下吸水溶胀,而在32 °C左右发生体积相转变而收缩,收缩的凝胶会随着温度的降低而再次溶胀,恢复原状.这种由温度敏感性引起的高分子的智能性和记忆效应引起了人们很大的兴趣^[10-13].

与PNIPAm类似,聚(*N,N*-二乙基丙烯酰胺)(PDEAm)也具有温度敏感性.研究表明,与亲水性单体共聚可以增强聚合物和水之间的氢键作用,影响聚合物在溶液中的相分离行为,从而可以提高温度

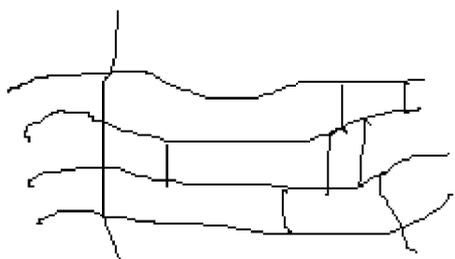


图 1 水凝胶网络结构示意图

Fig.1 Scheme of the network structure of the hydrogel

敏感性聚合物的 LCST, 得到 LCST 接近人体生理温度的共聚物^[14-16]. 我们采用自由基(共)聚合的方法, 合成了线型聚(*N,N*-二乙基丙烯酰胺)^[17]和聚(*N,N*-二乙基丙烯酰胺-co-*N*-羟甲基丙烯酰胺)(P(DEAm-co-NHMAA))^[18], 考察了它们在水溶液和盐溶液中的相转变行为以及 NHMAA 含量对水溶液相分离过程的影响, 并研究了均聚物和共聚物稀水溶液相分离的浓度依赖性和可逆性. 在 PDEAm 的侧链上引入了亲水性的 OH 后, 一方面, OH、酰胺基等与水分子形成更多、更稳定的氢键, 使溶剂化的分子链以舒展线团的构象溶于水. 要破坏分子链周围这种有序的溶剂化层结构, 使分子链与水的相互作用参数突变而发生相转变, 就需要更高的温度以获得更多的能量, 从而导致 LCST 升高. 另一方面, 侧链上的 OH 和酰胺基在分子链内及链间形成的氢键将导致侧链乙基彼此更加靠近, 此时疏水相互作用相对增强, LCST 降低. 由此可见, 大分子链内亲水基团与水之间的氢键作用、大分子链间的氢键作用共同与侧链乙基之间的疏水作用相互竞争, 最终将导致随着 NHMAA 含量的增加, 共聚物的 LCST 先下降后上升, 相分离的浓度依赖性减弱的结果. 这一结果充分说明上述两种聚合物和水分子形成的氢键、大分子链间及链内形成的氢键以及侧链乙基的疏水相互作用共同影响着分子链的构象变化及相分离过程.

2.2 pH 值敏感性相转变

众所周知, 由于聚丙烯酸(PAA)和聚甲基丙烯酸(PMAA)分子链上含有大量可电离的COOH基团, 因而是一类具有 pH 值敏感特性的智能高分子. 当溶液 pH 值高于丙烯酸的 pK_a 时, COOH 呈解离状态, 此时 PAA 的亲水性加强, 同时 COO⁻静电排斥作用导致 PAA 链以伸展的无规线团构象存在, 体系自由能降到最低; 当溶液 pH 值低于丙烯酸的 pK_a 时, 由于 COOH 的亲水性低于 COO⁻, PAA 的亲水性减弱, 疏水性相对增强. 当 pH 值低于甲基丙烯酸的 pK_a 时, 由于骨架碳链及侧链甲基的疏水相互作用, PMAA 采取高度压缩线团构象, 随 pH 值的升高, COOH 解离获得负电荷, 库仑静电作用导致 PMAA 转化为较为松散的伸展构象. 所以改变溶液 pH 值将引起丙烯酸类聚合物的构象转变. 我们通过溶液聚合, 制得了 PAA 和 PMAA, 并将其分别与聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)^[19]和脱乙酰度为 90% 的壳聚糖(CS)^[20]在水溶液中进行复合, 所得均聚物稀水溶液的荧光实验结果表明, PAA($w_{PAA}=0.004\%$) 和 PMAA

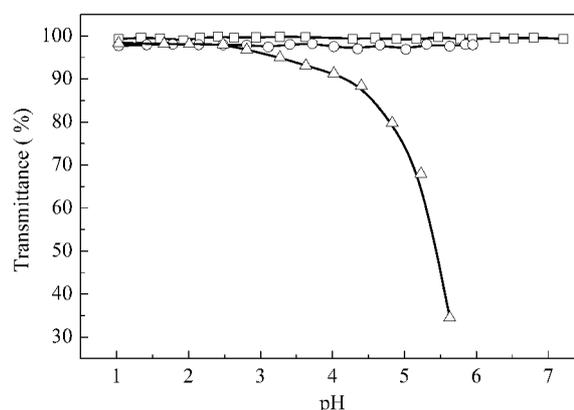


图2 PMAA 水溶液(□), CS 水溶液(○)和 CS-PMAA 混合水溶液(Δ)透光率与溶液 pH 值之间的关系^[20]

Fig.2 Plots of transmittance versus pH in PMAA aqueous solutions (□), CS aqueous solutions (○), and CS-PMAA mixed aqueous solutions (Δ)^[20]
 $\lambda=500$ nm, at 25 °C

($w_{PMAA}=0.04\%$) 的临界构象转变 pH 值分别为 4.2 和 4.7. PVP/PAA 溶液复合行为研究表明, 将含有 pH 值敏感基团的 PAA 和具有优良生物相容性的 PVP 复配后, 可以将两种高分子的优点结合起来, 得到一种性能更为优良、应用范围更为广阔的智能高分子. 壳聚糖是一种可生物降解的天然高分子, 其本身就具有一定程度的 pH 值敏感性, 当它与聚甲基丙烯酸复合后可以改变其临界相变 pH 值, 得到 pH 值敏感区域更小(即更为敏感)(见图 2)同时又兼备可降解性和生物相容性的智能高分子, 这将大大拓宽这类高分子的应用领域.

由于 PVP 的分子结构特征类似于简单的蛋白质模型结构, 使其具有化学稳定性和优良的生理安全特性, 因此广泛用于食品、化妆品、生化医疗领域, 例如皮肤表面创伤、溃疡、烧伤等的包扎处理. 但均聚的 PVP 并不具有对外界环境刺激的响应特性, 因而限制了其进一步应用. 在文献[19]的工作基础上, 我们采用悬浮聚合的方法制备了交联的 PVP 珠状水凝胶(平均直径 2-4 mm), 然后采用多次冷冻-解冷冻的方法将线型 PAA 复合到凝胶网络中去, 得到了一种新型 PVP/PAA 半互穿网络水凝胶^[21]. IR 谱图和 DSC 分析结果表明两种聚合物之间以氢键作用复合, 溶胀性能测定(见图 3)和 SEM 形貌表征(见图 4)结果表明该水凝胶具有良好的 pH 值敏感性.

通过聚电解质之间的电荷相互作用, 我们将线型聚甲基丙烯酸复合到交联的壳聚糖凝胶中去, 得到了一种新型壳聚糖/聚甲基丙烯酸半互穿网络水凝胶(CS/PMAA)^[22]. 溶胀性能研究表明, 该水凝胶具

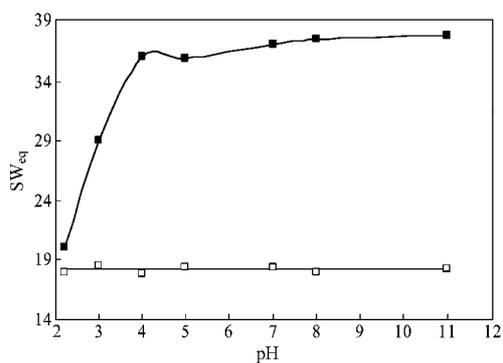


图3 溶液 pH 值对 PVP/PAA 半互穿水凝胶溶胀比的影响^[21]

Fig.3 Equilibrium swelling degree (SW_{eq}) versus the pH of buffer solution for the PVP/PAA semi-IPN hydrogels at 37 °C^[21]

(■) the semi-IPN hydrogel; (□) the PVP hydrogel

有优良的 pH 值敏感性和离子强度敏感性。当凝胶处于中性环境时, COOH 解离形成 COO⁻, NH₂ 部分质子化形成 NH₃⁺, 正负电荷之间的作用导致凝胶交联密度增加, 凝胶收缩释放水分; 当凝胶处于酸性环境时, 正负电荷之间的相互作用减弱, 导致凝胶交联密度降低, 同时静电斥力导致凝胶网络链段伸展, 溶剂由外向内扩散, 凝胶吸收水分溶胀(见图5)。同

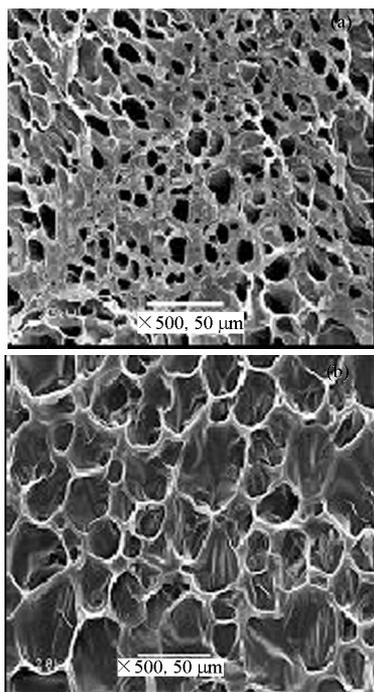


图4 在不同 pH 值缓冲溶液中溶胀的 PVP/PAA 半互穿水凝胶的 SEM 形貌图^[21]

Fig.4 The SEM micrographs of the PVP/PAA semi-IPN hydrogels swelled in buffer solutions with various pH^[21]

(a) pH=2.07; (b) pH=10.98

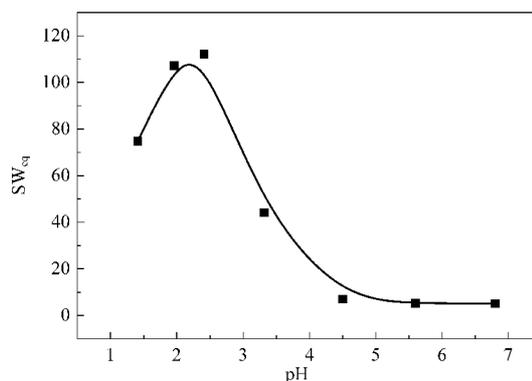
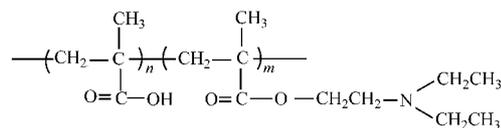


图5 溶液 pH 值对 CS/PMAA 半互穿水凝胶溶胀比的影响^[22]

Fig.5 Effect of pH on the equilibrium swelling degree (SW_{eq}) of the CS/PMAA semi-IPN hydrogel^[22]
ionic strength: $I=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T=37 \text{ }^\circ\text{C}$

时我们注意到这种随着外界环境酸度不同而发生的溶胀-收缩的性能变化具有可逆性(见图6), 这一特性使得该类凝胶具有广阔的应用前景。

通过原子转移自由基聚合反应 (ATRP), Dal 等人^[23]合成了一种新型的具有 pH 值敏感特性的双亲性二嵌段共聚物——聚(甲基丙烯酸-b-2-(二乙氨基)甲基丙烯酸酯)(P(MAA-b-DEA)), 其结构式为,



滴定及浊度实验表明, 当溶液 pH < 5.5 (对应于共聚物中 PDEA 段 N 的质子化) 时, 共聚物形成以疏水的 PMAA 为核, 质子化的 PDEA 为壳的类胶束; 当 pH > 9.2 (对应于共聚物中 PDEA 段 N 完全去质子化, 此时

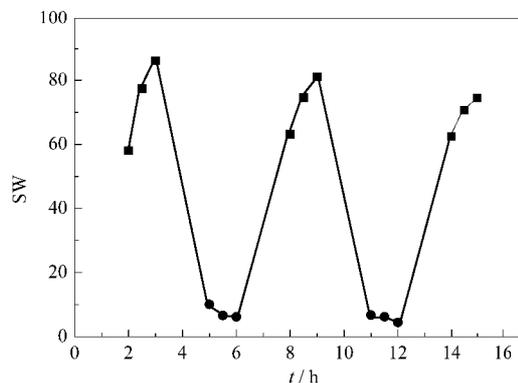


图6 CS/PMAA 半互穿水凝胶在不同 pH 值的缓冲溶液中可逆溶胀-收缩行为^[22]

Fig.6 Reversible swelling-shrinking behavior of the CS/PMAA semi-IPN hydrogel in buffer solutions with various pH^[22]

(■) pH=1.80; (●) pH=6.80; $I=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T=37 \text{ }^\circ\text{C}$

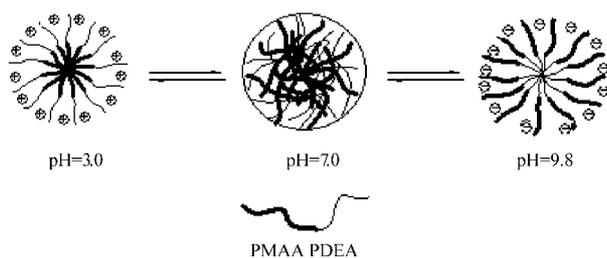


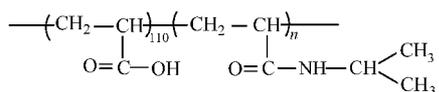
图7 P(MAA-b-DEA) 在不同 pH 值溶液中构象变化示意图^[23]

Fig.7 Scheme of the conformation change of P(MAA-b-DEA) in buffer solutions with different pH^[23]

COOH完全解离为COO⁻)时, 共聚物在水溶液中又以疏水的PDEA为核, 亲水的PMAA为壳的类胶束构象形式存在; 而当5.5<pH<9.2时, 由于PDEA部分质子化及PMAA部分解离, 正负电荷之间的补偿作用使共聚物团聚(见图7), 溶液透光率降低。

2.3 温度和 pH 值双重敏感性相转变

将两种或两种以上互不干扰的单一敏感性聚合物单体, 通过自由基共聚合或活性/可控聚合的方法组合到一起, 便能得到具有多重响应功能的新型聚合物。采用可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)方法, Schilli 等人合成了温度及 pH 值双重敏感的二嵌段共聚物聚(丙烯酸-b-N-异丙基丙烯酰胺)(P(AA₁₁₀-b-NIPAm_n))(n=50, 74, 137))^[24], 其结构式为



动态激光光散射、温度扫描核磁共振谱、红外光谱等研究表明, 该嵌段共聚物在水溶液中形成星状微胶束的行为同时依赖于溶液温度及 pH 值。浊点测试表明, 当溶液 pH=4.5, 温度高于 LCST 时, 共聚物团聚, 而 pH 为 5-7 时形成胶束。N-异丙基丙烯酰胺单元和丙烯酸单元之间的氢键强烈地影响着嵌段共聚物在溶液中的构象转变行为。

在稀水溶液中, PDEAm 与 PMAA 之间在 pH<6 时存在着明显的氢键缔合作用, 这种作用是共聚物 P(DEAm-co-MAA)随 pH 值变化发生相转变的基础。当共聚物中 MAA 含量、溶液温度或 pH 值发生变化时, 共聚物分子内部亲/疏水相互作用、分子间氢键缔合作用将随之发生变化, 从而导致共聚物发生相转变。我们将 N,N-二乙基丙烯酰胺(DEAm)和甲基丙烯酸(MAA)(自由基)共聚, 合成了聚(N,N-二乙基丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸)(P (DEAm-co-MAA))^[25],

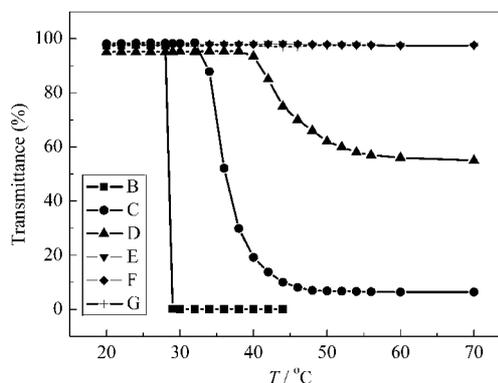


图8 pH=7.00 的 P(MAA-b-DEAm)(0.2%)水溶液透光率与温度的关系曲线^[25]

Fig.8 Curves of 0.2%(w) P(MAA-b-DEAm) aqueous solution transmittance versus temperature at pH=7.00^[25]

The molar ratios of DEAm to MAA are B, 100:0; C, 88.25:11.75; D, 84.18:15.82; E, 81.07:19.93; F, 68.09:31.91; G, 57.74:42.26.

并对共聚物的性能进行了研究。结果表明, 共聚物 P(DEAm-co-MAA)具有温度和 pH 值双重敏感特性, 但是随着 MAA 含量的增加共聚物对温度的响应越来越迟缓, 甚至消失(见图8); 溶液的 pH 值对共聚物的 LCST 有显著的影响。而当溶液温度确定时, 共聚物的临界相变 pH 值也依赖于 MAA 的含量, 即随着 MAA 含量的增加而增加(见图9)。

André等^[26]用活性阴离子聚合, 合成了二嵌段共聚物聚(丙烯酸叔丁酯-b-N,N-二乙基丙烯酰胺)(P(*t*-BA₄₅-b-DEAm₃₀)), 然后将酯基水解得到双亲性二嵌段共聚物聚(丙烯酸-b-N,N-二乙基丙烯酰胺 (P(AA₄₅-b-DEAm₃₀))), 动态激光光散射研究表明, 在碱性溶液

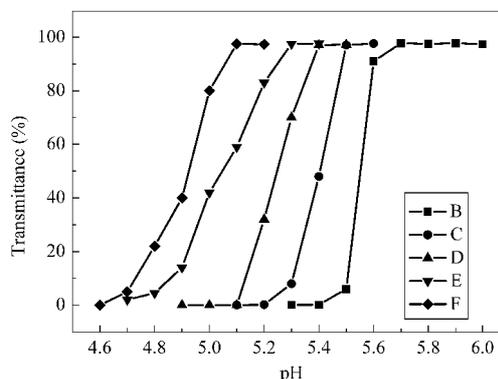


图9 24 °C时 P(DEAm-co-MAA)(0.2%)水溶液透光率与 pH 值的关系曲线^[25]

Fig.9 Curves of 0.2%(w) P(DEAm-co-MAA) aqueous solution transmittance versus pH at 24 °C^[25]

The molar ratios of DEAm to MAA are B, 57.74:42.26; C, 68.09:31.91; D, 81.07:19.93; E, 84.18:15.82; F, 88.25:11.75.

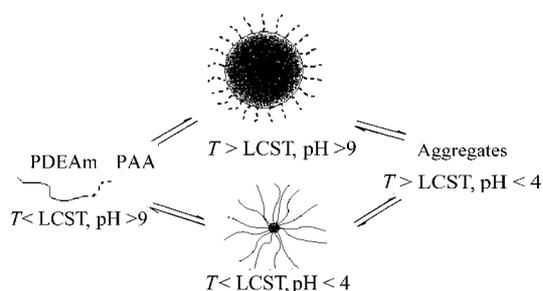


图 10 不同温度下 P(AA-b-DEAm)在不同 pH 值缓冲溶液中的构象变化示意图^[26]

Fig.10 Scheme of the conformation change of P(AA-b-DEAm) in buffer solutions with various pH at different temperatures^[26]

中,当 $T \geq 35^\circ\text{C}$ 时,聚合物以疏水段PDEAm₃₀₀为核的平头式微胶束(spherical crew-cut micelles)构象形式存在;而在酸性溶液中,当 $T \leq 35^\circ\text{C}$ 时,共聚物的构象则是以PAA₄₅为核、PDEAm₃₀₀为壳的星状微胶束(star-like micelles)(见图10),此现象具有良好的重现性,表现出对温度和pH值的双重敏感特性。

2.4 光敏感性相转变

目前,智能高分子的光响应机理有以下三种:将遇光能够分解的感光性化合物添加到高分子凝胶中,在光的刺激作用下,凝胶内部将产生大量离子,引起凝胶内部渗透压的突变,溶剂由外向内扩散,促使凝胶发生体积相转变,产生光敏效应;在温敏性凝胶中加入感光性化合物,当凝胶吸收一定能量的光子之后,感光化合物将光能转化为热能,使得凝胶内部局部温度升高,当温度升高到凝胶的相转变温度时,凝胶就会溶胀或收缩,发生体积相转变;更为常用的方法是在高分子主链或侧链引入感光基团,这些感光基团吸收了一定能量的光子之后,就会引起某些电子从基态向激发态的跃迁。此时,处于高能激发态的分子会通过分子内部或分子间的能量转移而发生异构化作用,引起分子构型的变化,例如,偶氮苯及其衍生物在紫外光照射下其分子结构会发生顺-反异构的变化,由“V”字型的反式异构体转变成棒状的顺式异构体,不仅分子尺寸发生大的变化,同时也改变了大分子链间距离,从而导致相转变的发生。

Mamada 等^[27]将光敏性分子与 NIPAm 共聚制得光敏感性凝胶,以温度为函数测定其平衡溶胀度,在无紫外光照射情况下,随温度增加,在 30°C 处凝胶体积发生突跃的连续性变化;当用紫外光照射时,在温度升高至 32.6°C 时,凝胶发生突跃的非连续性体积相转变,凝胶的平衡溶胀度突然降低大约 10

倍,温度继续升高时凝胶平衡溶胀度没有明显的变化。当温度固定在 32°C 时,该凝胶在紫外光照射下溶胀,无紫外光照射时收缩,且该溶胀-收缩过程是非连续性的。

通过链转移共聚合,Desponds等^[28,29]合成了NIPAm和丙烯酰氧基琥珀酰亚胺共聚物,并在丙烯酰氧基琥珀酰亚胺的侧基上键合生色团3-氨基丙氧基偶氮苯,通过此方法赋予共聚物以光敏性。当侧链偶氮基以稳定的反式结构存在时,产物具有的临界溶解温度为 16°C ,用紫外光(330 nm)照射时,偶氮基转变成更亲水的顺式结构,其临界溶解温度升至 18°C ,再用可见光照射时($>440\text{ nm}$),该基团又恢复反式结构。Chen 等^[30]以N-对氨基偶氮苯基丙烯酰胺和丙烯酸为共聚单体,合成了一种同时具有pH值和光双重敏感性的高分子,其双敏感性随共聚物中共聚组分比例的不同而异。

2.5 智能高分子的形状记忆行为

形状记忆材料是指能够感知环境变化(如温度、力、电磁、溶剂等)的刺激,并响应这种变化,对其状态参数(如形状、位置、应变等)进行调整的材料。形状记忆材料种类很多,包括形状记忆合金、非金属形状记忆材料和形状记忆高分子等。其中,形状记忆高分子具有可恢复形变量大、使用面广、价格便宜等特点,自20世纪80年代以来发展迅速,并日益受到广泛重视。

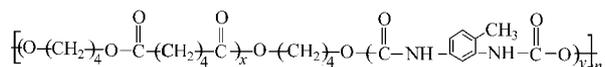
形状记忆高分子包括固态的形状记忆高聚物(例如含氟塑料和聚氨酯)和凝胶两大类。此处以含氟塑料和聚氨酯为例,简要介绍其形状记忆行为。

含氟塑料是指脂肪烃主链上的氢原子部分或全部被氟原子取代的聚合物。常见的有聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)等。它们的共性是化学稳定性、热稳定性和介电性能好,摩擦系数低,有非粘着性,因而广泛用于航天、航空、原子能、电力电子、化工建筑等领域。

从分子结构上来说,氟塑料都是碳-氟链高聚物,由于分子对称性高,链节之间碳氟原子的结合力和碳链之间的偶极作用比较大,分子链段之间密切接触,使得大分子链比较僵硬,加之分子量又大,导致氟塑料在受热时,分子运动阻力也大,表现出很宽的高弹态温度区间。氟塑料的这一特性使得可以在高弹态时对其实施形变。由链段运动所产生的高弹形变是氟塑料具有记忆效应的先决条件。氟塑料的形变常常落后于应力的变化,当应力达到最大值时,

形变尚未达到最大值,当应力变小时,形变才达到最大值,这就使得我们来得及将相变有效地冻结起来.如果将赋形的氟塑料加热到高弹态,并施加应力使高弹态产生形变,在该应力尚未达到平衡时,使用骤冷方法使高分子链结晶或变到玻璃态,这尚未完成的可逆形变必然以内应力的方式被冻结在大分子链中.如果将氟塑料再加热到高弹态,会使结晶部分融化,高分子链段运动重又出现,那么未完成的塑料形变将要在内应力的驱使下完成,在宏观上就表现为氟塑料自动恢复形状记忆响应的现象.

形状记忆聚氨酯具有良好的韧性和伸长率,较高的高弹态模量和拉伸强度.这种聚合物结构与性能之间关系的特点是分子链段由硬段和软段组成,硬段之间有大量的氢键存在.聚氨酯多由芳香族或脂肪族的二异氰酸酯和具有一定分子量的端羟基聚醚或聚酯反应生成氨基甲酸酯的预聚体,再用多元醇扩链后生成.例如由 2,4-甲苯二异氰酸酯与聚己二酸丁二醇酯和 1,4-丁二醇所形成的嵌段聚氨酯的结构如下^[31]:



其中的聚己二酸丁二醇酯链段部分含有大量 C—C 和 C—O 单键为软段,而由氨基甲酸酯、苯环所形成的链段部分为硬段.这种嵌段聚氨酯分子的软段部分和硬段部分的聚集态、热行为是不一样的.软段部分的玻璃化转变温度(T_g)较低,并具有一定的结晶度,且熔点不高.硬段因其链段间存在着氢键,而具有较高的 T_g .由于这种分子结构上的差异,导致软、硬两部分间产生相分离.这种两相结构赋予聚氨酯分子特有的形状记忆功能.聚氨酯分子中的软段为可逆相,在高温拉伸时发生取向,在外力保持的条件下冷却,软段结晶或玻璃化,从而起到冻结应力的作用.当再次加热到软段的结晶熔点或 T_g 以上时,应力释放,在聚氨酯弹性力的作用下,形变恢复.硬段微区起物理交联点的作用,赋予聚氨酯高温时的模量和强度,使得在软段熔点以上,硬段熔点以下温度区间对其实施形变,而不致造成拉断或永久形变.

3 智能高分子在农林业、医药卫生等方面的应用

我们通过溶液聚合^[32,33]、悬浮聚合^[34]合成了溶胀比大、保水性能好的具有 pH 值敏感性的交联聚丙烯酸盐,并将其与植物营养物质复配合成了既具有

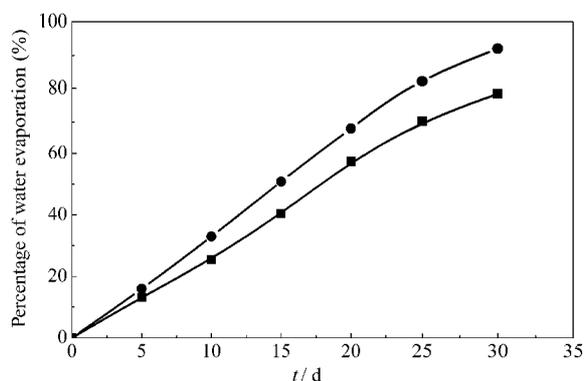


图 11 保墒缓释肥料(SRUFWPSM)的保水性曲线^[35-37]

Fig.11 Water retention of SRUFWPSM^[35-37]

(■) water+dried soil+SRUFWPSM; (●) water+dried soil

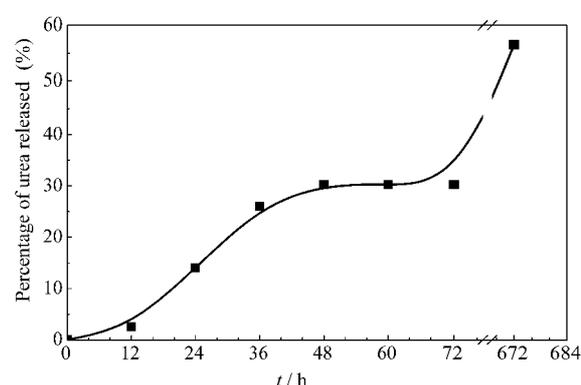
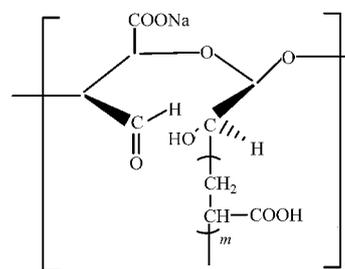


图 12 SRUFWPSM 中尿素的释放曲线^[35-37]

Fig.12 The release curve of urea contained in SRUFWPSM^[35-37]

吸水保水性(见图 11)、又具有肥效性,同时可使水分和营养物质缓慢释放(见图 12)的保墒缓释肥料(SRUFWPSM)^[35-37],并实现了工业化生产.该产品的生产和推广应用已取得了显著的经济效益和社会效益.以甘肃省为例,农业方面,已推广应用约 $3 \times 10^8 \text{ m}^2$,增产粮食约 $1.6 \times 10^7 \text{ kg}$;林业方面,已推广应用约 $1 \times 10^7 \text{ m}^2$,树木成活率平均提高 25%–30%.

此外,为了满足卫生用品的需求,我们通过将丙烯酸盐与海藻酸钠(sodium alginate)共聚,制得了具有 pH 值敏感性且耐盐性好的超强吸水性树脂^[38],其结构如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 The schematic structure of the superabsorbent polymer

以智能高分子作为药物载体制得的药物释放材料,是目前材料研究的又一热点.该类材料能使药物通过扩散等方式,以一定时间和一定速率释放到环境中去.药物的释放速率取决于基材和药物性质以及它们之间的结合方式、环境条件(如温度、pH值、光)等.根据要求,用作药物控制释放的高分子基材可以是均聚物、共聚物、互穿聚合物网络(IPN)或共混物.

含弱酸/碱基团的高分子水凝胶,其溶胀行为对pH值、离子强度的变化具有响应性,从而影响药物的扩散能力,一些可用于药物载体的pH值敏感性聚合物(IPNCS-PLE)及选取的模型药物见表1.

Shyu等^[44]使用天然药用材料 genipin 作交联剂,交联生物可降解性的壳聚糖以使其形成微粒,同时将茛苕甲新(一种用于治疗类风湿性关节炎等的消炎镇痛药)包埋于其中,再将壳聚糖微粒与海藻酸钠复合,在凝胶微粒的外面形成一层聚电解质复合膜.这种具有核壳结构的载药高分子凝胶具有pH值敏感性,在酸性条件下,壳聚糖的氨基质子化,静电斥力导致凝胶溶胀,同时聚电解质复合膜被破坏,药物释放;随溶液pH值升高,聚电解质复合膜重新形成,药物释放速率减慢或中断.姚康德等^[45]将壳聚糖与聚醚(polyether)在戊二醛存在下反应,制得了具有互穿网络结构的pH值敏感性聚合物,该聚合物在酸中的溶胀比明显高于碱中.图13是该聚合物对醋酸洗必太(CHDA)的控释曲线.由图可知,在酸性溶液中(pH=1.0),CHDA释放量随时间而增加;而在弱碱性溶液中(pH=7.8),开始仅有少量药物从基材表面溶出,以后不再有药物释放.

表1 pH值敏感聚合物及模型药物^[39-43]

Table 1 pH-sensitive polymer and modal medicament^[39-43]

Polymer	Modal medicament
Poly(2-hydroxyethylmethacrylate-co-2-(diethylamido) ethyl methacrylate)	Albumin
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-maleic anhydride)	Insulin, Muscle albumin
Sodium alginate/ N,O-carboxymethyl chitosan (crosslinked by Ca ²⁺)	Bovine serum albumin (BSA)
Chitosan/sodium alginate microcapsule (crosslinked by Ca ²⁺)	Grape polyphenol, Bovine serum albumin
Chitosan/sodium tripolyphosphate/ dextran sulfonate	Ibuprofen
Phosphorylated chitosan	Ibuprofen

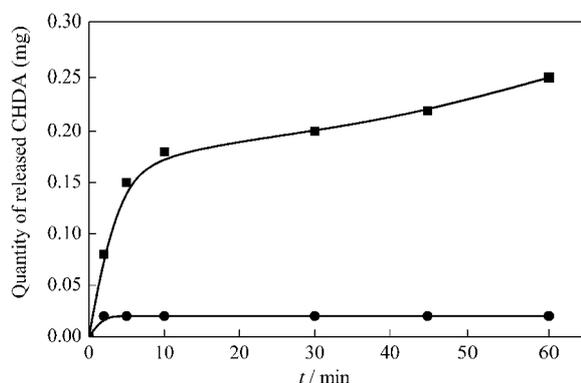


图13 IPNCS-PLE对CHDA控制释放曲线^[45]

Fig.13 The controlled release curves of CHDA from IPNCS-PLE^[45]

(■) in HCl solution at pH=1.0 (●) in buffer solution at pH=7.8

聚(*N*-烷基取代的丙烯酰胺)类水凝胶是常用的温敏性药物控制释放材料.早在1986年, Hoffman等^[46]首先利用PNIPAm凝胶控释维生素B₁₂,研究了温度对其释放动力学的影响.发现当温度高于PNIPAm的LCST时,凝胶结构由亲水性转变为疏水性,凝胶失水收缩,从而导致药物释放中断.

近年来,有两种新型而又独特的药物缓释微球倍受人们关注.(1)聚合物胶束和纳米尺寸的自组装聚合物,(2)树型聚合物(dendrimers).Topp等^[47]将PNIPAm接枝在聚乙二醇的侧链上,当体系温度高于PNIPAm的LCST时,PNIPAm团聚并沉淀下来形成以PNIPAm为核、聚乙二醇为壳的纳米微球.树型聚合物具有极为规整的结构,表面有密集的官能团,核的附近有未被占用的空腔,药物被包埋在空腔中.表层的官能团具有靶向性,其密集程度可以调节药物的扩散速率^[48].

4 结束语

智能高分子虽然研究、开发的历史不长,但由于其独特的性能,不仅在工农业生产及日常生活方面得到了广泛应用,而且对发展高新技术起着重要的作用.然而,现有的智能高分子由于其响应速度太慢,凝胶强度、生物相容性及可降解性不够,大大限制了它的实际应用.因此,研究开发出具有快速响应性能的、强度和形状能够适应不同要求的、具有优异生物相容性和可降解性的仿生高分子,是化学和材料科学研究工作者所共同面临的最具挑战性的课题之一.另外,从高分子相转变过程中各种热力学参数变化的角度、相转变机理的动力学角度出发的有关智能高分子的合成、相平衡原理、响应速率及时间的

理论研究, 几乎停留在原地, 远没有取得突破性进展. 今后随着科研工作者对材料科学和生命科学研究的深入, 相信在不久的将来, 人们将会取得更完善的理论, 获得种类更多、性能更优的智能高分子.

References

- 1 Yao, K. D.; Cheng, G. X. Intelligent materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 1 [姚康德, 成国祥. 智能材料. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1]
- 2 Gaomujunyi. *Industrial Material*, **1991**, **39**(6): 102 [高木俊宜. インテリシエニト材料, **1991**, **39**(6): 102]
- 3 Newnham, R. E.; Ruschav, G. R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, **74**(3): 463
- 4 Jeong, B.; Kim, S. W.; Bae, Y. H. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2002**, **54**: 37
- 5 Mori, Y.; Tokura, H.; Yoshikawa, M. *J. Mater. Sci.*, **1997**, **32**: 491
- 6 Zhai, M. L.; Ha, H. F. *University Chemistry*, **2001**, **16**(5): 22 [翟茂林, 哈鸿飞. 大学化学, **2001**, **16**(5): 22]
- 7 Liu, M. Z.; Cheng, R. S.; Qian, R. Y. *Acta Polymerica Sinica*, **1996**, (2): 234 [柳明珠, 程谿时, 钱人元. 高分子学报, **1996**, (2): 234]
- 8 Limain, F.; Tanaka, T.; Kokufuta, E. *Nature*, **1991**, **349**: 400
- 9 Hu, H.; Fan, X. D. *Journal of Functional Polymers*, **2002**, **13**(4): 461 [胡 晖, 范晓东. 功能高分子学报, **2002**, **13**(4): 461]
- 10 Zeng, F.; Liu, X. X.; Tong, Z. *Polymer Materials Science & Engineering*, **1997**, (2): 100 [曾 飏, 刘新星, 童 真. 高分子材料科学与工程, **1997**, (2): 100]
- 11 Zhai, M. L.; Ha, H. F. *Polymer Bulletin*, **1999**, (2): 37 [翟茂林, 哈鸿飞. 高分子通报, **1999**, (2): 37]
- 12 Percot, A.; Zhu, X. X.; Lafleur, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2000**, **38**: 907
- 13 Benrebouh, A.; Avoce, D.; Zhu, X. X. *Polymer*, **2001**, **42**: 4031
- 14 Jin, M. R.; Hou, W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, **56**: 285
- 15 Liu, H. Y.; Zhu, X. X. *Polymer*, **1999**, **40**: 6985
- 16 Chen, G.; Hoffman, A. S. *Macromol. Rapid. Commun.*, **1995**, **16**: 175
- 17 Bian, F. L.; Liu, M. Z. *Eur. Polym. J.*, **2003**, **39**: 1867
- 18 Chen, Y.; Liu, M. Z.; Jin, S. P.; Chen, S. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(6): 591 [陈 勇, 柳明珠, 金淑萍, 陈世兰. 物理化学学报, **2005**, **21**(6): 591]
- 19 Jin, S. P.; Liu, M. Z.; Chen, S. L.; Chen, Y. *Eur. Polym. J.*, **2005**, **41**: 2406
- 20 Chen, S. L.; Liu, M. Z.; Jin, S. P.; Chen, Y. *Polymer Int.*, to be published
- 21 Jin, S. P.; Liu, M. Z.; Zhang, F.; Chen, S. L.; Niu, A. Z. *Polymer*, **2006**, **47**: 1526
- 22 Chen, S. L.; Liu, M. Z.; Jin, S. P.; Chen, Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, **98**: 1720
- 23 Dal, S.; Ravi, P.; Tam, K. C.; Nao, B. W.; Gun, L. H. *Langmuir*, **2003**, **19**: 5175
- 24 Schilli, C. M.; Zhang, M. F.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules*, **2004**, **37**: 7861
- 25 Liu, S. X.; Liu, M. Z. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, **90**: 3563
- 26 André, X.; Zhang, M. F.; Müller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, **26**: 558
- 27 Mamada, A.; Tanaka, T.; Kungwachakun, D.; Irie, M. *Macromolecules*, **1990**, **23**: 1517
- 28 Desponds, A.; Freitag, R. *Langmuir*, **2003**, **19**: 6261
- 29 Desponds, A.; Freitag, R. *Biotechnology and Bioengineering*, **2005**, **91**(5): 583
- 30 Chen, L.; Li, S. G.; Zhao, Y. P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, **969**(6): 2163
- 31 Zhu, G. M. Shape memory polymer and application. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002 [朱光明. 形状记忆聚合物及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002]
- 32 Liu, M. Z.; Ju, Y. H.; Wu, J. J. *Journal of Lanzhou University (Natural Science)*, **1991**, **27**(3): 74 [柳明珠, 巨育红, 吴靖嘉. 兰州大学学报(自然科学版), **1991**, **27**(3): 74]
- 33 Liu, M. Z. Synthesis of multi-functional superabsorbent polymer. Chinese Patent, ZL, 00108404.6. 2003 [柳明珠. 多功能超强吸水保水剂及制备方法. 中国专利, ZL, 00108404.6. 2003]
- 34 Liu, M. Z.; Guo, T. H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, **82**(6): 1515
- 35 Zhan, F. L.; Liu, M. Z.; Wu, L.; Guo, M. Y. *Journal of Lanzhou University(Natural Science)*, **2003**, **39**(6): 62 [詹发禄, 柳明珠, 乌 兰, 郭明雨. 兰州大学学报(自然科学版), **2003**, **39**(6): 62]
- 36 Zhan, F. L.; Liu, M. Z.; Guo, M. Y.; Wu, L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, **92**: 3417
- 37 Liu, M. Z.; Zhan, F. L.; Guo, M. Y.; Wu, L. *J. Polym. Mater.*, **2004**, **2**(2): 213
- 38 Liu, M. Z.; Cao, L. X. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2002**, **19**(5): 455 [柳明珠, 曹丽歆. 应用化学, **2002**, **19**(5): 455]
- 39 Liang, H. F.; Chang, C. K.; Chen, M. C.; Sung, H. W. *Biomaterial*, **2005**, **26**: 2105
- 40 Zhang, J.; Ji, W. Z.; Chen, X. Y.; Qi, X. *Food Science*, **2004**, **25**(5): 102 [张 俊, 吉伟之, 陈晓云, 齐 欣. 食品科学, **2004**, **25**(5): 102]
- 41 Li, S.; Hou, X. P. *Acta Pharmaceutica Sinica*, **2003**, **25**(5): 380 [李 沙, 侯新朴. 药学报, **2003**, **25**(5): 380]
- 42 Lin, W. C.; Yu, D. G.; Yang, M. C. *Colloids and Surfaces*, **2005**, **44**: 143
- 43 Win, P. P.; Shin-Ya, Y.; Hong, K. J.; Kajiuchi, T. *Carbohydrate Polymers*, **2003**, **53**: 305
- 44 Mi, F. L.; Sung, H. W.; Shyu, S. S. *Carbohydrate Polymers*, **2002**, **48**: 61
- 45 Yao, K. D.; Xu, M. X. Intelligent materials. Tianjin: Tianjin University Press, 1996: 173 [姚康德, 许美萱. 智能材料, 天津: 天津大学出版社, 1996: 173]
- 46 Hoffman, A. S.; Afrassiabi, A.; Dong, L. C. *J. Control. Rel.*, **1986**, **4**: 213
- 47 Topp, M. D. C.; Hamse, L. M.; Dijkstra, P. J.; Talsma, H.; Feijen, J. *Polym. Prepr.*, **1998**, **39**: 176
- 48 Jansen, J. F. G. A.; Meijer, E. W. *Science*, **1994**, **266**: 1226