

透明-白浊热可逆型高聚物及其应用前景

陶 朱 马培华 刘 敏

(贵州大学化学系, 贵阳, 550025)

提要 本文在简述了目前国内外各种透明-白浊热可逆型高分子材料的基础上, 着重介绍新近提出的(甲基)丙烯酰胺类高聚物的热敏特性、合成方法、应用及发展前景。

关键词 透明-白浊热可逆型高聚物, 热敏特性

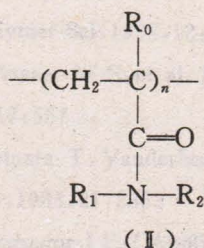
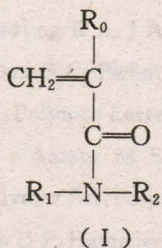
1 引言

在水溶性高分子化合物中, 有一类化合物的水溶液在一定条件下, 当处于某个温度以上时(一般地称之为浊化温度或转化温度)呈现出白浊化状态, 而在此温度下却又恢复为透明状态而显示出其特殊的热可逆性质。一般地称这类化合物为亲水-疏水性热可逆高分子化合物。近年来在遮光体, 温度控制, 以及室内装饰, 分离膜, 医用材料等诸多方面引起人们的注意。

较为人熟知的热可逆高分子化合物有纤维素甲醚^[1]、聚乙烯甲基噁唑烷^[2]、聚乙烯基甲基醚^[3]、聚醋酸乙烯酯^[4], 直到 80 年代初, 日本学者伊藤昭二^[5]等人提出(甲基)聚丙烯酰胺类高聚物以来, 热可逆型高分子领域的研究工作已取得了长足的发展。本文就此类高聚物的合成方法、热敏特性、应用及发展前景作一介绍。

2 水溶性聚(甲基)丙烯酰胺类热可逆型高聚物

乙烯基化合物及其衍生物的聚合物是我们所熟知的, 而对聚(甲基)丙烯酰胺类高聚物的热可逆特性直到 80 年代才为人们所重视, 其单体通式(I)和聚合物通式(II)如下所示:



式中 R_0 为 H 原子或甲基, R_1, R_2 为 H 原子、烷基或烷氧基等。

2.1 均聚水溶性聚(甲基)丙烯酰胺类热可逆型高聚物

迄今为止, 已见报道的均聚水溶性聚(甲基)丙烯酰胺类热可逆型高聚物不下数 10 种, 如 *N*-异丙基丙烯酰胺^[6]、*N*-正丙基丙烯酰胺^[7]、*N*-丙烯酰基氮杂环亚胺^[8]、*N, N*-二烷基丙烯酰胺^[9, 10]、*N*-烷氧基丙烯酰胺^[11~16]等。一般地说, 在一定条件下, 如浓度、特征粘度等条件一定, 则均聚物的浊化温度是一定的。表 1 所示为文献中较典型的各种均聚物及对应浊化温度、特征粘度 $[\eta]$ 等条件。

从表 1 中浊化温度来看, 均聚物的浊化温度具有特定值。对于不同要求的使用温度, 均聚物则受到一定的限制。为此, 研究者们进行了共聚(甲基)丙烯酰胺类热可逆型高聚物的研究。

2.2 共聚水溶性(甲基)丙烯酰胺类热可逆型高聚物



陶朱 副研究员。1982 年 1 月毕业于贵州大学化学系, 1989 年 7 月获理学硕士学位, 并于 1990 年 11 月至 1992 年 6 月在澳大利亚新南威尔士大学进修深造, 从事有机合成及络合化学方面的研究工作。在教学和科研方面, 已从事 10

年大学物理化学实验教学, 并参加和主持过 10 余项省级科研课题, 发表过近 30 篇研究论文。

表 1 典型均聚物油化温度及相关性质

R ₀	R ₁	R ₂	[η]	引发剂	溶剂	油化温度, C
H	H	C ₂ H ₅	2.1	偶氮二异丁腈	正丁醚	64.3 ^[10]
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2.1	偶氮二异丁腈	正丁醚	26.2 ^[10]
H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	1.9	偶氮二异丁腈	正丁醚	25.4 ^[10]
H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	1.16	偶氮二异丁腈	乙酸乙酯	32.5 ^[6]
H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	1.36	偶氮二异丁腈	乙酸异丙酯	32.2 ^[6]
H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	1.29	偶氮二异丁腈	乙酸丁酯	31.8 ^[6]
H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0.20	γ 射线	丙酮	16.5 ^[7]
H	<i>N</i> -杂庚环	<i>N</i> -杂庚环	—	过硫酸铵	水	60.0 ^[8]
H	<i>N</i> -杂壬环	<i>N</i> -杂壬环	—	过硫酸铵	水	60.0 ^[8]
H	<i>N</i> -杂十一环	<i>N</i> -杂十一环	—	过硫酸铵	水	60.0 ^[8]
H	C ₂ H ₅	CH ₃ OC ₂ H ₅	3.1	过硫酸铵	水	40.5 ^[12]
H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃ OC ₂ H ₅	0.24	偶氮二异丁腈	甲醇	12.8 ^[13]
H	H	C ₂ H ₅ CHCH ₂ OCH ₃	0.42	偶氮二异丁腈	二噁烷	11.0 ^[14]
H	H	C ₂ H ₅ CHCH ₂ OCH ₃	0.08	偶氮二异丁腈	四氢呋喃	13.5 ^[15]
H	CH ₃ OC ₂ H ₅	CH ₃ OC ₂ H ₅	1.37	偶氮二异丁腈	苯	41.5 ^[16]

表 2 某些二元共聚物的油化温度

单体 1	单体 2	质量比	油化温度, C (始)/(终)	参考文献
<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基甲基丙烯酸酰胺	3.37/0	/30.1	[17]
<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基甲基丙烯酸酰胺	3.07/0.38	/32.0	[17]
<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基甲基丙烯酸酰胺	2.71/0.76	/33.0	[17]
<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基甲基丙烯酸酰胺	2.09/1.53	/36.5	[17]
<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基甲基丙烯酸酰胺	1.88/1.90	/37.8	[17]
<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基甲基丙烯酸酰胺	1.34/2.27	/38.7	[17]
<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基甲基丙烯酸酰胺	0/3.82	/44.5	[17]
<i>N</i> -丙烯酰胺基吡咯烷	<i>N,N</i> -二甲基丙烯酸酰胺	1/1	42/43	[18]
<i>N</i> -丙烯酰胺基吡咯烷	<i>N</i> -丁基丙烯酸酰胺	3/1	72/75	[18]
<i>N</i> -丙烯酰胺基吡咯烷	<i>N</i> -丁基丙烯酸酰胺	1/1	49/52	[18]
<i>N</i> -丙烯酰胺基吡咯烷	<i>N</i> -丁基丙烯酸酰胺	1/3	34/35	[18]
<i>N</i> -丙烯酰胺基吡咯烷	<i>N</i> -丙烯酰胺基哌啶	3/1	40/41	[18]
<i>N</i> -丙烯酰胺基吡咯烷	<i>N</i> -丙烯酰胺基哌啶	1/3	19/20	[18]
<i>N</i> -丙烯酰胺基吡咯烷	<i>N</i> -甲基丙烯酸基哌啶	3/1	72/74	[18]
<i>N</i> -甲基丙烯酸基哌啶	<i>N,N</i> -二甲基丙烯酸酰胺	3/1	25/28	[18]
<i>N</i> -甲基丙烯酸基哌啶	<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	3/1	16/17.5	[18]
<i>N</i> -甲基丙烯酸基哌啶	<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	1/1	31/33	[18]
<i>N</i> -甲基丙烯酸基哌啶	<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	1/3	58/62	[18]
<i>N</i> -甲基丙烯酸基哌啶	丙烯酸钠	2.38/0.12	2/2.5	[18]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	1/4	/29.3	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	1/2	/31.8	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	1/1	/37.1	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	2/1	/53.0	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	4/1	/58.8	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N,N</i> -二乙基丙烯酸酰胺	1/4	/28.9	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N,N</i> -二乙基丙烯酸酰胺	1/2	/30.2	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N,N</i> -二乙基丙烯酸酰胺	1/1	/34.5	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N,N</i> -二乙基丙烯酸酰胺	2/1	/38.6	[10]
<i>N</i> -乙基丙烯酸酰胺	<i>N,N</i> -二乙基丙烯酸酰胺	4/1	/41.7	[10]

为了改善均聚物浊化温度范围比较狭窄的缺陷, 研究者们则采用共聚的方法来拓宽此类热敏高聚物的浊化温度区域。比较成功的例子有 *N*-异丙基丙烯酸酯与 *N*-异丙基甲基丙烯酸酯共聚物^[17], *N*-丙烯酰基吡咯烷或 *N*-丙烯酰基哌啶与各种丙烯酰基化合物的共聚体^[18,19], *N*-乙基丙烯酸酯与 *N*-异丙基丙烯酸酯或 *N,N*-二乙基丙烯酸酯的共聚^[10]。一般可用浊化温度相差较大的两种或多种单体, 按不同的比例进行共聚, 得到介于均聚物浊化温度之间的共聚物。表 2 所示为摘自各文献具有代表性的数据(以二元共聚为例)。

3 非水溶性聚(甲基)丙烯酸酯热可逆型高聚物

为了扩大此类热可逆型高分子化合物的应用范围, 提供在除水以外的溶剂中仍有这种热特性的热敏材料, 一类新型的(甲基)丙烯酸酯类热可逆型高聚物已合成出来。如聚 *N*-(1,3-二氧杂戊环-2-甲基)甲基丙烯酸酯^[20], 聚 *N*-(1,3-二氧杂戊环-2-甲基)丙烯酸酯^[21], 以及低聚 *N*-丙烯酰基吗啉等, 其热敏特性与水溶性聚(甲基)丙烯酸酯类热可逆型高聚物恰好相反, 在浊化温度以下呈白浊状, 而在此温度以上的温度呈透明状, 在不同的一元醇中该类热敏高聚物的浊化温度亦不相同。表 3 列出了不同

一元醇中聚 *N*-(1,3-二氧杂戊环-2-甲基)丙烯酸酯的浊化温度。

表 3 醇对浊化温度的影响

醇	样品 1 的浊化温度, C	样品 2 的浊化温度, C
甲醇	19.0	18.0
乙醇	45.5	45.5
丙醇	33.5	32.5
异丙醇	48.5	51.5
丁醇	32.5	34.5
异戊醇	31.5	34.0

样品 1—*N*-(1,3-二氧杂戊环-2-甲基)丙烯酸酯在苯介质中以偶氮二异丁腈为引发剂进行聚合的产物; 样品 2—*N*-(1,3-二氧杂戊环-2-甲基)丙烯酸酯在水介质中以过硫酸铵为引发剂进行聚合的产物

4 交联成膜型聚(甲基)丙烯酸酯类热可逆型高聚物

水溶性或醇溶性热敏高聚物一般须在溶液状态下才显示出透明-白浊的热可逆特性, 若直接使用, 则有可能在非浊化状态下因溶解而流失。因此除采用夹膜方式外, 研究者还对其交联成膜进行了研究, 以图提高这类热可逆型高聚物的机械强度, 扩大其使用范围。通常采用先羟甲基化、胺化后再加热交联成膜的方法。表 4 给出了一些实例^[22,23]。

表 4 交联成膜型丙烯酸酯类热可逆型高聚物

单体 1	单体 2	重量比	浊化温度, C
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酯	0.11/1.96	33.0
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酯	0.28/1.79	37.5
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酯	0.54/1.61	44.0
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酯	0.69/1.69	47.0
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酯	1.02/1.06	77.5
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -丙基丙烯酸酯	0.20/2.04	27.2
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -丙基丙烯酸酯	0.90/1.26	56.5
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -环丙基丙烯酸酯	0.19/1.96	55.6
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -环丙基丙烯酸酯	0.40/1.76	67.2
<i>N</i> -羟甲基丙烯酸酯	<i>N</i> -环丙基丙烯酸酯	0.58/1.50	81.6

作为共聚单体的 *N*-羟甲基丙烯酰胺同时又担负着交联剂的作用,其本身无热可逆特性。因此,一般当两共聚单体比例大于 1 时的共聚物不显示热敏特性。

5 其他透明-白浊热可逆型高聚物

除聚(甲基)丙烯酰胺类热可逆型高聚物,也不乏其他种类的热可逆性高分子材料,这类材料有甲基丙烯酸的氟代烷基酯^[24],苯乙烯的一些共聚物^[25]经过适当处理,也能制成感温型薄膜,如甲基丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙基酯 80 份,甲基丙烯酸甲酯 20 份及甲基丙烯酸 1 份生成的共聚物 50 份;乙烯叉二氟与四氟乙烯按摩尔比为 4 的共聚物 50 份溶于 300 份丙酮混合均匀,将丙酮蒸发得到的高聚物混合物用 37t 压力装置在 180℃ 下压制成膜。此透明薄膜的透明点为 105℃,浊化温度为 120℃,图 1 所示该透明薄膜在升降温速度为 5℃/min 时光透率的变化情况。

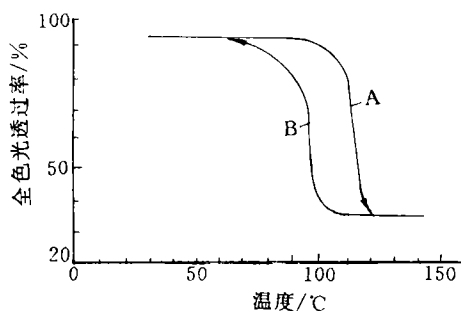
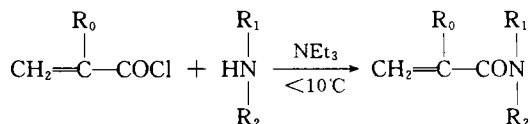


图 1 透光率与温度关系

6 聚(甲基)丙烯酰胺类热可逆型高聚物合成的一般途径

6.1 单体的合成

目前最常用最有效的方法是在三级胺(如三乙胺)或过量参加反应的胺的存在下(其作用在于吸收反应产生的氯化氢),(甲基)丙烯酰氯在对其是安定的溶剂中与不同的胺类反应生成 *N*-取代基(甲基)丙烯酰胺单体。其反应通式为:

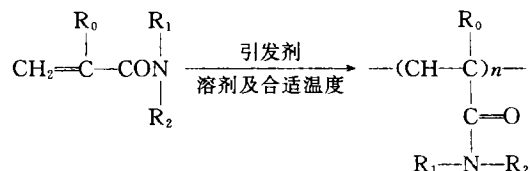


经过滤、浓缩、减压蒸馏或重结晶得到纯品单体。

6.2 热可逆高聚物的合成

丙烯基系热可逆高聚物的合成可采用我们所熟知的一系列方法,如本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法以及乳液聚合法。一般说来比较方便易行的是本体聚合法或溶液聚合法。以过氧化苯甲酰、过氧化乙酸等过氧化物,偶氮二异丁腈等偶氮化合物为自由基聚合引发剂,或籍紫外线、放射线、电子射线、等离子体等活性射线进行聚合。聚合引发剂的用量占总重量的 0.001%~2% 为宜。

使用溶液聚合法,所用溶剂一般只要能溶解单体,如水、醇类、醚、丙酮、四氢呋喃、氯仿、苯、乙酸烷基酯等,可单独亦可混合使用,无特别限制,浓度在 1%~80% 都行。其一般式为:



若采用共聚方式,则以所需比例的单体溶于溶剂后即可进行聚合,一般不需特别处理。

7 透明-白浊热可逆型高聚物的应用及前景

对于透明-白浊热可逆型高聚物的热敏特性直到近 10 年来才引起人们的注意,随着社会的发展,科技的进步,人们生活水平的不断提高,可以预言,具有这种热敏特性材料的应用将越来越受到重视。

透明-白浊热可逆型高聚物随种类不同而对热的敏感度不同,因此应根据不同的使用目的地和要求来进行选择。

7.1 用于遮光材料

对于水溶性或醇溶性透明-白浊热可逆型

高聚物,可采用夹套或夹膜形式来使用,如在以两玻璃板制成的夹套或以两透明聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等透明塑料薄膜制成的夹膜中灌入热敏高聚物溶液,则可制成在不同温度下白浊化而达到遮光目的的遮光板。更方便的是交联成膜型透明-白浊热可逆型高聚物,只需将热可逆型高聚物涂在需遮光的底材上,如玻璃、透明塑料膜等上后进行交联化即可(一般交联化温度为 50~200℃)。近年来日本人已把这类材料用于汽车的窗玻璃。当阳光照射时,透明-白浊高聚物受热后即白浊化,这样一方面避免了阳光直射,同时又对热反射而避免车内温度的升高。因此这种高分子材料可应用在高层建筑受光、热面、温室的调光调温等方面。

7.2 温度控制及指示

由于透明-白浊热可逆型高聚物在一定条件下(如材料、浓度、特征粘度等),其浊化温度亦是一定的。利用这一特性,这类材料在温度控制及温度指示方面可得到应用。笔者在完成“热敏材料的研制”课题*过程中已小范围的作了一些应用尝试,其工作原理如图 2 所示。

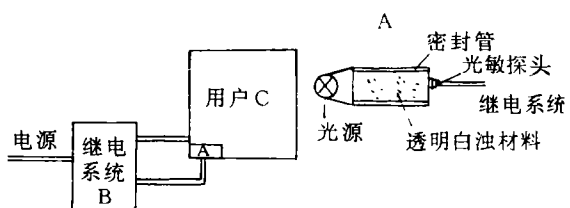


图 2 用作温度控制示意图

这里用户指用电器,如电风扇、电铃等。当温度低于热敏材料的浊化温度时,热可逆高聚物(溶液)呈透明状态,光源发出的光线可通过溶液,光敏探头可接收到光信号,继电器开路,用户不工作。当温度高于热敏材料的浊化温度时,热可逆高聚物(溶液)呈白浊状态,光源发出的光线不能通过溶液,光敏探头接收不到光信号,继电器闭合,用户开始工作。这样电风扇在低温时能自动停止工作,高温时又能自动开始工作。若将热敏高聚物测温体系 A 置于防火区

域,用户 C 换成报警装置,则可达到防火报警的目的。

7.3 热记录及热标记

透明-白浊热可逆型高聚物的热敏特性还可用于热可逆记录材料。日本人^[25]在导电性橡胶片上涂上热敏高聚物膜,由于通电时导电橡胶发热,在热敏高聚物膜受热部白浊化而产生图案。若将该类热敏高聚物膜涂在导线上,根据高聚物膜的白浊化与否可直观地判断是否有电流过载现象发生。另外该类高聚物浊化温度一定的特性可用于特殊标记,如防伪商标等。

7.4 装饰材料

在笔者完成“热敏材料的研制”课题过程中,制备了一些变色板,即将不同浊化温度的夹膜覆盖在一有底色的衬板上,随着温度的变化呈现色彩各异的图案。由此想见,在室内装饰上的应用大有可为,如在涂在暖色颜料的墙壁上覆盖一层透明-白浊热可逆型高聚物,当天气较冷时,热敏高聚物呈透明状态,当天气较热时,热敏高聚物呈白浊状态,而墙壁则是当冷时呈暖色热时呈冷色的变色墙。若把热敏高聚物溶液灌入透明的细塑料管内,将其盘绕在一有底色的玻璃杯上,当加水产生温度变化时则形成了所谓的变色杯,同时塑料管还起防烫的作用。

7.5 其他方面的用途

透明-白浊热可逆型高聚物还可在多方面得到应用,如高效脱色剂,在低温时溶于有色液体,加热时浊化沉淀而吸附大量有色成分,分离后可达到脱色净化之目的。利用其透明-白浊热可逆特性,有可能合成出变色纤维,即在有底色的芯纤维上覆盖一层热敏高聚物,而制成所谓的变色服装。再者,用于一些有色调变化的玩具也会受到儿童们的青睐。随着应用技术的不断发展,对透明-白浊热可逆型高聚物的应用将会越来越广泛。

* 贵州省科委基金资助项目。

8 参考文献

- 1 Imoto M. J of Appl Polym Sci, 1979, 24, 1073
- 2 Moroi S. Fed Proc Suppl, 1964, 15, 24
- 3 Paxton T R. J of Colloid and Interface, Sci, 1972, 35, 77
- 4 伊藤博. 化学和化工(日), 1974, 27, 84
- 5 镰田景一. 日本公开特许公报, 昭 61 - 247716, 1986. 11. 5
- 6 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 63 - 117017, 1988. 5. 21
- 7 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 58 - 179256, 1983. 10. 20
- 8 伊藤博. 日本公开特许公报, 昭 60 - 163867, 1985. 8. 26
- 9 奴间伸茂. 日本公开特许公报, 平 1 - 108242, 1989. 4. 25
- 10 马培华. 贵州大学学报(自然科学版), 1994, (4)
- 11 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 2 - 129160, 1990. 5. 17
- 12 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 2 - 129209, 1990. 5. 17
- 13 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 2 - 215751, 1990. 8. 28
- 14 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 64 - 9966, 1989. 1. 13
- 15 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 64 - 11110, 1989. 1. 13
- 16 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 1 - 249815, 1989. 10. 5
- 17 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 58 - 174408, 1983. 10. 13
- 18 伊藤博. 日本公开特许公报, 昭 60 - 168705, 1985. 9. 2
- 19 伊藤博. 日本公开特许公报, 昭 60 - 168706, 1985. 9. 2
- 20 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 4 - 1201, 1992. 1. 6
- 21 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 3 - 273012, 1991. 12. 4
- 22 古屋せつ子. 日本公开特许公报, 昭 60 - 208336, 1985. 10. 19
- 23 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 61 - 66707, 1986. 4. 5
- 24 松本鹤义. 日本公开特许公报, 平 2 - 51548, 1990. 2. 21
- 25 冈部丰. 日本公开特许公报, 平 3 - 233490, 1991. 10. 17

Transparency - Opalescence Thermoreversible Polymers and Its Application

Tao Zhu, Ma Peihua, Liu Min

(Institute of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang, 550025)

Summary Based on a brief introduction of Transparency - Opalescence Thermoreversible polymers, heat - sensitive property, synthesis, some application and outlook of poly (methyl) acrylamides occurred in last decade are emphatically described.

Key words Transparency - Opalescence Thermoreversible Polymers, Heat sensitive properties

(上接第 39 页)

Development in Homogeneous Ziegler - Natta Catalysts

Wang Qi, Feng Linxian

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary Homogeneous Ziegler - Natta catalysts have been known since 1950s, but they have very low activities at that time. In 1980, it was found that using of oligomeric methylaluminumoxane (MAO) as cocatalyst significantly increase the activity of the catalysts. The discovery made Ziegler - Natta catalysts in a state of renaissance and many new catalyst systems appear which can stereoselectively polymerize α -olefins and their derives. In this paper we present a review on the formation and development of homogeneous Ziegler - Natta catalysts.

Key words Homogeneous Ziegler - Natta catalyst, Stereoselectively polymerization, Poly - olefins