



拉 胀 聚 合 物

魏 高 原

(北京大学化学系, 北京, 100871)

提要 本文简要介绍了几种经特殊加工制成的拉胀高聚物, 粗线条地描述了目前国际上对拉胀聚合物的拉胀机理或拉胀性的研究, 并展望了拉胀高分子材料的研究和应用前景。

关键词 拉胀聚合物, 拉胀性

拉胀聚合物(auxetic polymer)即具有负泊松比的聚合物的总称, 是近几年才出现的新型高分子材料。它具有受拉膨胀(体积增加)和受压收缩(体积减小)的力学特性, 即拉胀性(auxeticity)。本文就几种典型拉胀高聚物的制备及一般拉胀机理的研究作一简介, 并对拉胀高分子材料的研究和应用前景予以展望。

1 拉胀高聚物举例

虽然关于负泊松比固体的报道可上溯至上个世纪下叶^[1], 但作为具有实际用途的材料问世, 还应首推泊松比在-0.7左右的聚氨酯泡沫材料^[2,3]。这是一种对传统高分子泡沫材料的结构作了某种改变后所得到的新型高分子泡沫材料, 且不局限于聚氨酯类热塑性高分子。用来制备这类拉胀泡沫材料的还有热固性硅氧烷弹性体和金属铜^[4]。这类拉胀高聚物的主要结构特征表现在所谓的凹式微结构(reentrant microstructure)上, 即内含通过将一般多面体若干个顶点下凹后得到的伞式星状微结构。其性能除了由负泊松比这一材料性质所带来的不同之外, 还具有比一般高分子泡沫材料高得多的弹性。

另一类拉胀高聚物系由对现有高分子品种进行特殊加工处理后制得, 包括各向异性的多孔聚四氟乙烯^[5]和超高分子量聚乙烯^[6,7]。前者的制备涉及对烧结聚四氟乙烯颗粒进行快速加热和拉伸^[8], 所得制品主要用作半渗透膜, 还可应用于生物医学工程。英国学者 Caddock 和

Evans^[5]首次对该高聚物进行泊松比测试, 发现该材料具有负的泊松比, 其值随应变而变化, 可达-12, 即某一方向上单位伸长可引起其垂直方向上 12 倍的伸展(注: 各向异性材料的泊松比可小于-1)。拉胀聚乙烯的制备要求较高, 主要包括压型、烧结和挤出 3 个步骤, 所得制品也系多孔材料, 但却是均质和连续的, 且有较高的模量。通过对其圆柱制品进行沿径向方向的压缩试验, 发现其泊松比在-1.24 到 0 之间。

最后要介绍一种高分子水凝胶, 它在接近发生体积相变时呈现负的泊松比, 其值随温度而变化, 这便是聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的水凝胶^[9]。它是由单体 *N*-异丙基丙烯酰胺和交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺在水溶液中进行自由基聚合而制得。该凝胶的泊松比 ν 是根据实验测得的本体模量 K 与剪切模量 μ 算出的, 即 $\nu = (3K - 2\mu) / (6K + 2\mu)$ 。显然在临界点($K = 0$)上, 泊松比应为-1, 而当凝胶的 K 接近于



魏高原 副教授。1982 年 2 月毕业于华南理工大学高分子系, 同年考取教育部委派该大学材料科学研究所选拔的出国代培研究生。1983 年 9 月赴美, 获康奈尔大学化工系硕士和西雅图华盛顿大学化学系博士学位, 之后又在英国剑桥大学卡文迪什实验室做过 2 年博士后。1992 年 7 月回国。研究领域涉及柔性高分子形体理论和拉胀高分子及其复合物的分子设计、人工合成、计算机模拟及统计理论。

桥大学卡文迪什实验室做过 2 年博士后。1992 年 7 月回国。研究领域涉及柔性高分子形体理论和拉胀高分子及其复合物的分子设计、人工合成、计算机模拟及统计理论。

零而 μ 保持几乎不变时, ν 为负值,即凝胶表现出拉胀性。

2 拉胀机理

关于拉胀聚合物的拉胀机理的研究到目前为止主要限于对其微结构的拉胀行为的探索,而这种探索又有对微结构的规整排列与无规连接之分。前者主要见于 Evans 等人^[10~21]的工作,后者则由本文作者等人^[22~24]完成。此外,关于平面各向同性网络(柔性或刚性)或团粒(圆形或正六边形)材料的负泊松比的产生机理也有诸多报道^[25~32]。

尽管不同类型的拉胀高聚物其拉胀机理各有不同,但有一点却是共同的,即材料宏观上所表现出的拉胀行为是由其微观上的种种机制采用某种确定的合作方式来完成的。例如,伞撑开(沿支柱方向拉伸)后体积增大而收拢后体积减小便可看作是由于各支架沿支柱的滑动这一协同效应而产生的拉胀现象。目前,对高聚物拉胀机理的研究正方兴未艾。

3 应用前景

拉胀高分子材料的用途由其所具有的负泊松比这一材料性质所决定。对于三维各向同性材料,负的泊松比意味着高剪切模量($\mu=E/(2+2\nu)$, E 为杨氏模量),这无疑可改善柱状和层状结构的抗风抗震性能^[33~35]。拉胀高聚物用作铺路材料可显著增强耐压抗震性能。在海洋深水作业方面,拉胀高分子材料将表现出很高的液压稳定性。制造太空飞行器表层所用的纤维增强复合材料将会由于拉胀纤维的替代而使其抗裂强度显著提高^[34,35]。此外,用拉胀高聚物制成的衣物、睡袋等日常用品会有良好的宽松舒适感。而将拉胀高分子用于制造人工血管时,其管壁将因血液流过时产生的切应力作用而变厚,耐用性因而大大提高^[34]。

总之,拉胀聚合物代表一个崭新的研究和应用领域。它是继高分子材料在接近达到原子键强度这一极限强度之后出现的又一线曙光。

目前,世界各国的研究人员包括作者本人领导的实验组正通过分子水平上的化学合成来实现高强度拉胀高分子材料的开发和应用。可以相信这一天的到来为期不远了。

4 参考文献

- 1 Love A E H. Mathematical Theory of Elasticity. New York, Dover, 1944, 163; Voigt W. Ann Phys Chem. (Wiedemann), 1887, 31; Poisson S D. Mem Acad Sci Inst (France), 1829, 8; 357
- 2 Lakes R. US, 4668557. 1987
- 3 Lakes R. Science, 1987, 235; 1038
- 4 Friis E A, Lakes R, Park J B. J Mater Sci, 1988, 23; 4406
- 5 Caddock B D, Evans K E. J Phys D: Appl Phys, 1989, 22: 1877
- 6 Evans K E, Alderson K L. WO, 91/01210. 1991
- 7 Alderson K L, Evans K E. Polymer, 1991, 33; 4435
- 8 UK, 1355373. 1971
- 9 Hirotsu S. J Chem Phys, 1991, 94; 3949; Macromolecules, 1990, 23; 903
- 10 Almgren R F. J Elasticity, 1985, 15; 427
- 11 Gibson E J, Ashby M F. Gelluar Solids; Structure and Properties. Oxford; Pergamon, 1988
- 12 Evans K E, Caddock B D. J Phys D: Appl Phys, 1989, 22: 1883
- 13 Evans K E. J Phys D: Appl Phys, 1989, 22; 1870
- 14 Evans K E, Nkansah M A, Hutchinson I J, Rogers S C. Nature, 1991, 353; 124
- 15 Evans K E, Nkansah M A, Hutchinson I J. Acta Metall Mater, 1992, 40; 2463
- 16 Evans K E, Alderson K L. J Mater Sci Lett, 1992, 11: 1721
- 17 Alderson K L, Evans K E. J Mater Sci, 1993, 28; 4092
- 18 Neale P J, Alderson K L, Pickles A P, Evans K E. J Mater Sci Lett, 1993, 12; 1529
- 19 Baughman R H, Galvao D S. Nature, 1993, 365; 735
- 20 Evans K E, Nkansah M A, Hutchinson I J. Acta Metall Mater, 1994, 42; 1289
- 21 Nkansah M A, Evans K E, Hutchinson I J. Modelling Simul Mater Sci Eng, 1994, 2; 337
- 22 Warren T L. J Appl Phys, 1990, 67; 7591
- 23 Wei G Y. J Chem Phys, 1992, 96; 3226
- 24 Wei G Y, Edwards S F. Comput Polym Sci, 1992, 2; 44
- 25 Bathurst R J, Rothenburg L. Int J Engng Sci, 1988, 26: 373

- 26 Rothenburg L, Berlin Al Al, Bathurst R J. Nature, 1991, 354:470
- 27 Wojciechowski K W. Phys Lett A, 1989, 137:60
- 28 Wojciechowski K W, Branka A C. Phys Rev A, 1989, 40: 7222
- 29 Aronovitz J A, Lubensky T C. Phys Rev Lett, 1988, 60: 2634
- 30 Nelson D R, Radzihovsky L. Europhys Lett, 1991, 16:79
- 31 Boal D H, Seifert U, Zilker A. Phys Rev Lett, 1992, 69: 3405
- 32 Boal D H, Seifert U, Shillcock J C. Phys Rev E, 1993, 48: 4274
- 33 Lakes R. Dev Mech, 1987, 14b:758
- 34 Evans K E. Chem Ind, 1990, 20:654
- 35 Evans K E. Endeavour, 1991, 15:170

Auxetic Polymer

Wei Gaoyuan

(Department of Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

Summary A few examples of specifically - fabricated auxetic polymers are briefly introduced, as are worldwide research activities on mechanisms that lead to auxetic behaviour of certain types of polymers, i. e. , polymer auxeticity. Possible areas of application for auxetic polymers are pointed out and a perspective of their future is given.

Key words Auxetic polymer, Auxeticity

您想了解国内外化工领域的最新科研成果吗?

您想把您的科研成果推向国际市场吗?

《中国化学工程学报》英文版

《Chinese Journal of Chemical Engineering》(中国化学工程学报)是中国化工学会主办、化学工业出版社出版的我国化工界具有高学术水平的化工学术刊物,其前身是《化工学报》英文版。该刊以国内外学术交流为宗旨,反映我国在化工领域的科学技术研究成果,登载原创性的化工科技论文和简报,接受国内外直投英文稿,是目前我国化工界最高学术水平的刊物之一。欢迎来稿及订阅。

《中国化学工程学报》(英文版)为季刊,96 页,3、6、9、12 月末出版。每期定价 25 元,年定价 100 元。本刊自办发行,随时可以订阅。

订购刊款请汇至:

开户银行:北京工商行甘水桥分理处转惠新里信用社

账 号:007078 - 58

户 头:北京进展化工期刊社

项 目:《中国化学工程学报》订刊费

邮局汇款请寄:

地 址:北京市朝阳区惠新里 3 号化学工业出版社期刊部

收 款 人:廖叶华

邮政编码:100029 电 话:(010)4918318 电 挂:北京 7716