

具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物及其应用

杨 斌, 赵彩霞, 邱宇星, 孙东成*

(华南理工大学应用化学系, 广州 510640)

摘要: 具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物是一类新型的温度敏感智能材料, 本文介绍了这类材料的结构特点、结构与温度敏感性的关系; 综述了近年来国外对这类材料的渗透性能、粘合性能等及其在农业、包装、医药、化工等领域的应用研究进展。

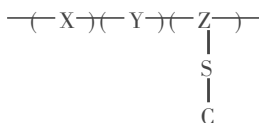
关键词: 侧链结晶聚合物; 温度开关; 应用

智能材料是指对环境可感知且可响应并具有功能发现能力的新材料。根据刺激响应的机理不同高分子智能材料可分为湿敏高分子材料、温敏高分子材料、光敏高分子材料、pH 响应性高分子材料, 以及溶剂组成、磁场和电场响应性高分子材料等。

具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物是近年来引起一定研究兴趣的温度敏感高分子材料^[1~7]。侧链结晶聚合物的机械性能、渗透性能、粘合性能等在其侧链熔点附近会发生可逆的突变, 利用侧链结晶聚合物对温度响应敏感性, 侧链结晶聚合物在农业、包装材料、医药、化工等领域具有广阔的潜在应用价值, 本文综述了近年来对侧链结晶聚合物的结构、结构与性能的关系及其应用的研究进展。

1 具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物基本结构

侧链结晶聚合物是一类侧链具有结晶基团的高分子材料, 其结构式可表示如下:



式中 X, Y 分别代表第一单体单元、第二单体单元; Z 为骨架原子; S 是空间臂单元; C 表示可结晶基团。除 C 外, X、Y、Z、S 均为任意的连接基团。

由 X、Y、Z 组成的主碳链部分可以是刚性链结构^[8,9] (如, a、b)、柔性链结构^[10~12] (如, d、e、f)、半柔性链结构^[13] (如, c) 以及无机聚合物主链, 如, 硫化物、磷腈、硅酮等。

由 S、C 构成的侧链为具有结晶性能的脂肪族、芳香族或混合两者的基团。

具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物的主链通常是不具有结晶性的柔性分子链, 侧链具有一定的长度饱和碳链。基于丙烯酸及其衍生物的侧链结晶聚合物是一类重要的温度开关材料, 其侧链长度一般要比聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺等的主链重复单元长五倍, 在特殊情况下, 如在某些含氟聚合物中可低至两倍^[14]。另外, 侧链必须占总体积的 50% 以上, 能达到 65% 之上则更为理想^[15]。

典型的主链非晶的侧链结晶聚合物的结晶态和无定型态结构如图 2 所示。

由图可见, 侧链结晶聚合物具有结晶态和无定型态两种形态结构, 不同的形态结构依赖于环境温度。当温度低于侧链熔点时, 聚合物为结晶态结构(a), 属于典型的“梳型”结构; 当温度高于侧链熔点时, 聚合物为无定型态结构(b); 这种变化是物理变化, 具有可逆性。显然, 如侧链结晶聚合物的侧链结晶的熔程很窄, 则不同的形态结构对温度的响应将非常显著, 即具有“温度开关”特性。

基金项目: 广东省科技计划项目资助课题(2003C32721);

作者简介: 杨斌(1980—), 男, 硕士研究生, 主要从事温度响应聚合物材料的研究。

* 通讯联系人, chdcun@scut.edu.cn

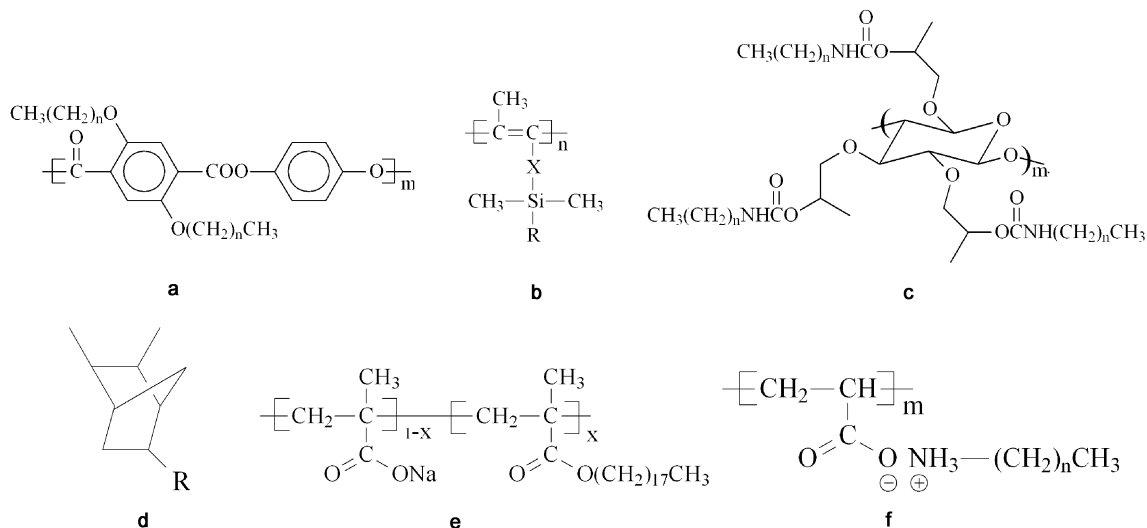


图 1 不同主链结构的侧链结晶聚合物

Figure 1 Side-chain crystalline polymers with different main chains

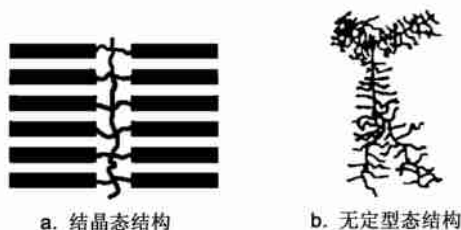


图 2 侧链结晶聚合物的结晶态和无定型态结构示意图

Figure 2 Morphology of crystalline and amorphous of side-chain crystalline polymer

2 侧链结构与“温度开关”特性的关系

具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物的熔点和熔程是其两个重要参数。熔点决定侧链结晶聚合物响应温度，熔程决定侧链结晶聚合物在其响应温度下的响应灵敏度。

Greenberg 等^[19]研究了不同长度的直链饱和醇、酸以及不同长度侧链的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯类聚合物的侧链长度与熔点的关系，如图 3 所示，结果表明，侧链结晶聚合物的熔点会随着侧链碳原子数的增加而升高。熔程则随侧链结晶聚合物的侧链长度的增加而减小，采用不同长度的侧链可控制熔程在 5℃ 之内，甚至 1~2℃ 之间。

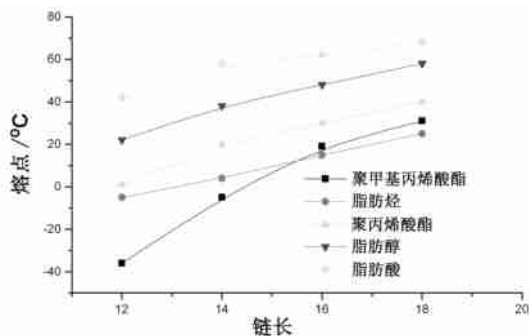


图 3 正烷基链长对熔点的影响

Figure 3 Melting points as a function of the length of the *n*-alkyl chain

采用不同的侧链长度的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯等共聚可以得到具有不同的“温度开关”参数的侧链结晶聚合物，从而可以实现“开关温度”的可控设计。

3 具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物的性能

侧链结晶聚合物的形态结构对温度的响应反映在性能上则主要表现在侧链结晶聚合物膜的机械性能、渗透性能、粘附性能等对温度的响应,即,侧链结晶聚合物的这些性能也具有“温度开关”特性。

3.1 侧链结晶聚合物膜渗透性能的“温度开关”特性

侧链结晶聚合物“温度开关”特性使其在其熔点以下时,其侧链能形成有一定硬度和脆性的结晶薄层,材料渗透性很差;而在其熔点以上,其结构则变为很软呈类似液态的无定型态结构,具有很好的渗透性。

Poul 等^[17~20]研究了聚正烷基丙烯酸酯在不同的温度下的对空气中各种气体的渗透性能的影响,其部分结果如图4所示。

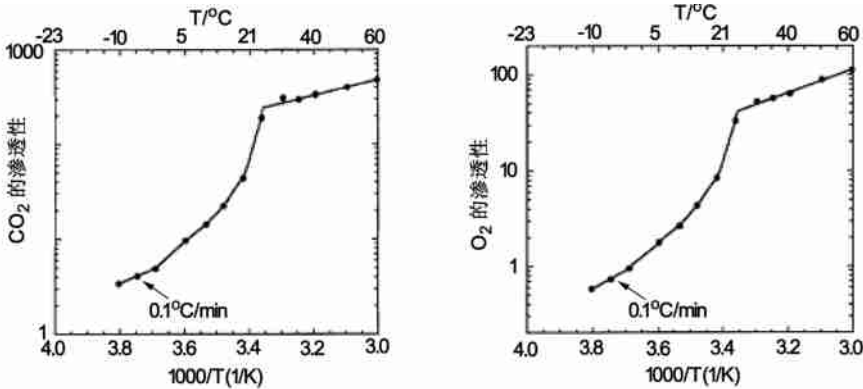


图4 温度对聚丙烯酸十四碳酯渗透性能(CO₂、O₂)的影响

Figure 4 CO₂ and O₂ permeability (Barrers) of poly(tetradecyl acrylate) (PA-14) as a function of temperature

从图可以看到,聚丙烯酸十四碳酯在较低温度时,其对CO₂、O₂的渗透性很小;而当温度到达一定的数值后,渗透性急速上升,呈现出显著的“温度开关”特性。

具有“温度开关”特性的侧链结晶聚合物对气体的渗透性能与聚合物结构有关,一般来说,均聚的侧链结晶聚合物渗透性“温度开关”特性更加明显,而通过共聚则可以得到不同“开关温度”、灵敏度和对气体具有选择性渗透的侧链结晶聚合物。

3.2 侧链结晶聚合物膜粘合性能的“温度开关”特性

在低于侧链结晶聚合物的结晶温度下,结晶聚合物对其它基材没有粘合性能,当温度高于侧链结晶聚合物的结晶温度时,无定型态的聚合物对其它基材的粘合性能大大提高,即具有“冷关性”。采用侧链结晶聚合物与通用的丁苯胶、丙烯酸酯胶等共混的方法也可以得到与“冷关性”相反的“热关型”的共混物。

Stewart 等^[21]研究了冷却型含长侧链的丙烯酸酯共聚物的温度活性压敏胶,在某一设定的温度以下,含长侧链的丙烯酸酯共聚物为结晶态,此时胶粘剂不具有压敏粘合性;温度超过设定温度时,其粘合性能跃升,具有很好的压敏粘合性。

Schmitt 等^[22]通过在通用压敏胶中加入侧链结晶聚合物研制了加热型的压敏胶,当温度在其熔点以下时,这种压敏胶具有很强的粘性,和一般的压敏胶无异,而当其受热温度高于熔点时,侧链结晶聚合物侧链熔融呈无定型状,其粘性将大幅度下降,可以和受体轻易分离。

4 侧链结晶聚合物温度开关材料的应用

侧链结晶聚合物的“温度开关”特性使其在农业、包装材料、医药、化工等领域具有广阔的应用前景,以下介绍其近年来发展较快的几个应用实例。

4.1 种子涂料

在传统农业中,农民往往看天播种,播种对农时具有很大的依附性,这是由于种子的发芽、成长与温

度、水分、氧气等有关,播种过早或突然降温会引起吸水的种子糜烂而大大减小种子存活率;而播种晚了,误了农时,则更是影响产量。

为了减少播种对农时的依附性,美国 Landec 公司^[15]开发出了具有温度“开关”功能的种子涂料。涂覆有这种涂料的种子可提前通常农时的 3~4 周播种而保证足够的种子成活率,这对大面积播种尤为有利。这种种子涂料所形成的膜的渗透性能具有“温度开关”特性,当环境温度低于涂料设定的“开关温度”时,膜的结构为结晶态,渗透性“关闭”,阻止外界水分进入膜内,遏制了种子发芽,并保护种子在冷湿的土壤中不受真菌的侵袭;一旦环境温度高于涂料设定的“开关温度”,膜则变成无定型态,渗透性“开启”,外界水分进入,促使种子发芽。目前美国农业已广泛采用这项技术使农民可以提前进行播种提高产率和劳动率。

4.2 包装材料

保鲜包装材料是一类重要的包装材料,要达到保鲜的目的,包装材料必须对空气中的 CO_2 、 O_2 、水分等具有良好的阻隔性能,而大多数包装材料的阻隔性能随温度的升高而增大,从而缩短了保鲜期。

Stewart^[23]合成了含长侧链的丙烯酸酯共聚物的热敏包装材料,它可广泛应用于包装具有活性的生物物质,如蔬菜、切花、水果等。其基本原理与种子涂覆相似,即通过设定侧链结晶聚合物的熔点和熔程,减小阻隔性能对温度的依赖性。利用这种技术,可在较低温度下对活性生物物质进行包装,在较高的温度环境下具有比通常的保鲜包装材料更长的保鲜期。

4.3 压敏粘合剂

采用具有“温度开关”特性的侧链结晶性聚合物制作的压敏粘合剂与普通的压敏粘合剂相比,两者对温度的响应存在显著的不同。具有“温度开关”特性的侧链结晶性聚合物用作压敏粘合剂时有“冷关”和“热关”两种类型,冷关型胶粘带特性是加热到发生相转变的切换温度以上时产生压敏粘着性,冷却到该温度以下时粘着性显著低下,易剥去。热关型胶粘带特性却相反,在自控温度以下时有压敏粘着性,在自控温度以下时剥离强度低,可剥去。这些特征使其已应用于半导体、电子元件加工、陶瓷电容器、医疗用胶粘剂等方面。

采用多层复合制备细小陶瓷电子元件胚是电子工业中的新技术,通常是采用粘合剂将陶瓷基料粘合制备较大的板材,然后分切成细小陶瓷电子元件胚,再烧结成陶瓷电子元件。其中分切过程中通常采用较高温度(60°C)下能固定板材,较低温度($30\sim 40^\circ\text{C}$)下对细小陶瓷电子元件胚无粘结强度的压敏胶,目前国内厂家采用的这种具有温度敏感特性的压敏胶主要由日本厂家供应。

理想的医用压敏胶粘剂要求胶粘剂对各种皮肤类型既要有很好的粘合性能,又不会刺激皮肤,同时在剥离时不留下残余物,并且对皮肤不造成损伤。设计侧链结晶聚合物的开关温度接近人体温度的冷关型压敏粘合剂便可很容易地满足这种要求^[21],当将其粘合在皮肤上时,皮肤温度使压敏胶处于无定型态,具有很强的粘合性能和良好的渗透性,有利于皮肤的透气和表面水分的蒸发;当冷却到温度低于皮肤温度时,其结构转化为结晶态,其粘合性能急剧降低,可以使得胶粘剂和皮肤轻易分离,而且不留下残余物。

4.4 缓释材料

Hoffman 等^[24]制备了用于包覆各种活性物质的含长侧链的丙烯酸酯共聚物。其胶囊中包含催化剂、硬化剂、药物、试剂等物质。在室温下胶囊内活性物质不能渗透出来,当体系温度超过共聚物“开关温度”时,活性物质则以适当的浓度和持续时间释放出来,催化剂表现其催化作用,硬化剂起到交联作用,药物产生药效,试剂参加化学反应。

由于侧链结晶聚合物温度开关材料的性能独特,因此除了以上几个应用外,它还可广泛应用于其它方面,如用于制作热敏容器、建模材料等。

侧链结晶聚合物温度开关材料是一种新型的既活跃而又具有非凡发展潜力的热敏性智能材料。可以相信,随着研究和开发工作的进一步深入,在不久的将来,侧链结晶聚合物温度开关材料将在化工、医学、生物领域中起着重要的作用。

参考文献:

- [1] Rehberg C E, Fisher C H. J Am Chem Soc, 1944, 66: 1203 ~ 1207.
- [2] Jordan E F, Bennett R, Shuman A C, Wrigley A N. J Polym Sci, Part A-1, 1970, 8: 3113 ~ 3121.
- [3] Jordan E F, Feldeisen D W, Wrigley A N. J Polym Sci, Part A-1, 1971 9: 1835 ~ 1852.
- [4] Jordan E F, Artymyshyn B, Specia A, Wrigley A N. J Polym Sci, Part A-1, 1971, 9: 3349 ~ 3365
- [5] Jordan E F. J Polym Sci, Part A-1, 1971, 9: 3367 ~ 3378
- [6] Jordan E F, Riser G R, Artymyshyn B, Pensabene J W, Wrigley A N. J Polym Sci, Part A-2, 1972, 10: 1657 ~ 1679.
- [7] Jordan E F, Koos R E, Parker W E, et al. J Appl Polym Sci, 1978, 22: 1509-1528.
- [8] Kricheldorf H R, Domschke A. Macromolecules, 1996, 29: 1337 ~ 1344.
- [9] Savoca A C, Sumamer A D, Tien C F. Macromolecules, 1993, 26: 6211 ~ 6216
- [10] Dorkenoo K D, Pfromm P H, Rezac M E. J Polym Sci, Part B: Polymer Physics, 1998, 36: 797 ~ 803.
- [11] Lee J W, Park J K, Lee K H. J Polym Sci, Part B: Polymer Physics, 2000, 38: 823 ~ 830
- [12] Tsiourvas D, Paleos C M. Macromolecules 1997, 30: 7191 ~ 7195.
- [13] Lee J L, Pearce E M, Kwei T K. Macromolecules, 1997, 30: 6877 ~ 6883
- [14] Crevoisier G D, Febre P, Corpart J M, Leibler L. Science, 1999, 285: 1246 ~ 1249
- [15] Stewart R F. USP 5, 129, 180, 1992.
- [16] Greenberg S A, Alfrey T. J Am Chem Soc, 1954, 76: 6280 ~ 6285
- [17] Mogri Z, Paul D R. J Membr Sci, 2000, 175: 253 ~ 265
- [18] Mogri Z, Paul D R. Polymer, 2001, 42: 2531 ~ 2542
- [19] Mogri Z, Paul D R. Polymer, 2001, 42: 7765 ~ 7780.
- [20] Mogri Z, Paul D R. Polymer, 2001, 42: 7781 ~ 7789.
- [21] Stewart R F. USP 5, 387, 450, 1995.
- [22] Schmitt E E, Clarke R, Larson A W, et al. USP 5, 412, 035, 1995.
- [23] Stewart R F. USP 5, 254, 354, 1993.
- [24] Hoffman D K, Bitler S P. USP 6, 224, 793 B1, 2001.

Side-chain Crystalline Polymer Having the Characteristic of “Temperature Switch” and its Applications

YANG Bin, ZHAO Cai xia, QIU Yu xing, SUN Dong-cheng

(Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Side chain crystalline polymer having the characteristic of “temperature switch” is a new kind of temperature sensitive intelligence material. Its structure characteristic and the relation between the structure and temperature sensitivity are reviewed. Some applications of Side-chain crystalline polymer on agriculture, packing, medicine, chemical engineering are introduced.

Key words: Side-chain crystalline polymers; Temperature switch; Application