

高分子新材料丛书

智能高分子材料

陈 莉 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

智能高分子材料/陈莉主编. —北京: 化学工业出版社, 2004.10
(高分子新材料丛书)
ISBN 7-5025-6152-8

I. 智… II. 陈… III. 智能材料: 高分子材料
IV. TB381

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 100003 号

高分子新材料丛书

智能高分子材料

陈莉 主编

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 李林

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 23½ 字数 370 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6152-8/TB·87

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

从人类发展的历史来看，每一种重要材料的发现和利用都会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新水平，给社会生产力和人类生活带来巨大变化。近年来，在新材料领域中正在形成一门新的分支学科——智能高分子材料。所谓智能高分子材料是指高分子材料在不同程度上能够感知或监测环境变化，并能进行自我判断和做出结论，最终实现指令或进行指令执行功能的新型高分子材料。它与普通功能材料的区别在于其具有反馈功能，并根据反馈信息实现环境响应，根据其对温度、电磁场、酸碱度、光照、压力、声、离子强度、生物的敏感性可制成各种不同的敏感元件。这种智能材料与仿生和信息密切相关，被誉为材料科学史上的一大飞跃。

智能高分子材料的开发和应用是充满活力的新领域，是高分子材料科学的希望，其目标是创制理想的材料和人工合成“模拟生物”，实现第三次材料革命。目前，尽管给各种材料赋予智能化功能的研究刚刚起步，但这一研究的成功将会产生极大的波及效果，特别是将来可能左右航空、宇航、原子能等尖端产业的发展。目前，还没有系统介绍智能高分子材料的专著，编者从 20 世纪 90 年代中期以来一直从事智能高分子材料的研究工作，积累了一些知识和经验。为了促进我国在智能高分子材料领域的研究与发展，我们组织编写了《智能高分子材料》一书，希望对高校及科研机构的研究人员、学生以及企业的科技人员等有所借鉴和参考。

本书共分 10 章，力求包括智能高分子材料的主要方面，各章节之间内容相互独立又相互联系、交叉渗透，读者可选择阅读。第 1 章、第 7 章由天津工业大学陈莉编写，第 2 章由天津工业大学周凤飞编写，第 3 章由天津工业大学周凤飞和陈莉编写，第 4 章由天津工业大学顾振亚编写，第 5 章由天津工业大学赵义平编写，第 6 章由天津工业大

学程博闻编写，第 8 章由天津大学尹玉姬编写，第 9 章由天津大学姚康德和袁晓燕编写，第 10 章由天津大学姚康德编写。

由于智能高分子材料领域是一个新兴学科，它的研究涉及到化学、化工、材料、信息、电子、生命科学、宇宙、海洋科学等诸多领域，尽管作者和编者尽了最大努力，但书中仍可能会存在不当之处，敬请读者指正。

最后对各位作者对本书做出的贡献表示衷心感谢。另外，对研究生董晶、李世赓同学在本书编写与排版中所付出的辛勤劳动表示感谢。

编者

2004 年 6 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 智能材料	1
1.1.1 智能材料的概念	1
1.1.2 智能材料的特征	3
1.1.3 智能材料的分类	4
1.2 智能高分子材料	5
1.2.1 智能高分子材料的概念	5
1.2.2 智能高分子材料研究内容	6
1.3 智能高分子材料的应用与发展	7
参考文献	9
第 2 章 形状记忆高分子	11
2.1 形状记忆高分子简介	11
2.2 高分子的形状记忆特性及其基本原理	13
2.2.1 热致感应型形状记忆高分子	16
2.2.2 光致感应型形状记忆高分子	21
2.2.3 化学感应型形状记忆高分子	24
2.3 形状记忆高分子类别及应用	26
2.3.1 形状记忆高分子的种类	26
2.3.2 形状记忆高分子的应用	33
2.4 形状记忆高分子发展趋势	36
参考文献	38
第 3 章 智能高分子凝胶	43
3.1 智能高分子凝胶的发展史	43
3.2 智能高分子凝胶分类及其特性	45
3.2.1 单一响应智能凝胶	46
3.2.2 双重响应智能凝胶	60

3.3	智能高分子凝胶的应用及展望	64
3.3.1	化学膜和化学阀	65
3.3.2	调光材料	65
3.3.3	化学机械器件	67
3.3.4	组织培养	68
3.3.5	药物控制释放	69
3.3.6	酶的固定化	72
3.3.7	应用展望	72
	参考文献	73
第4章	智能纺织品	77
4.1	引言	77
4.2	防水透湿织物	79
4.2.1	利用孔隙自然扩散机理设计具有防水透湿功能的高密织物	80
4.2.2	利用微孔透湿机理设计的微孔膜防水透湿织物	81
4.2.3	利用高分子间“孔”和亲水基团透湿机理设计无孔膜防水透湿织物	83
4.2.4	利用形状记忆高分子材料的温敏性导致的透湿性变化设计的防水透湿织物	84
4.3	调温纺织品	87
4.3.1	相变材料及其热效应	87
4.3.2	相变材料在纺织品上的应用	88
4.3.3	智能型调温纺织品举例	89
4.4	仿生纺织品	92
4.4.1	仿荷叶纺织品	93
4.4.2	仿珊瑚纺织品	94
4.4.3	仿生纤维	95
4.4.4	仿植物叶子的可排气织物	95
4.4.5	人造蜘蛛丝	96
4.5	变色纺织品	97
4.5.1	热敏变色纺织品	97
4.5.2	光敏变色织物	99

4.5.3	不用染料的变色织物	99
4.6	电子纺织品	101
4.6.1	软开关织物	102
4.6.2	北极环境用智能电子服装	103
4.6.3	智能毯	105
4.6.4	智能衫	105
4.7	智能安全防护纺织品	106
4.7.1	自修复纤维	106
4.7.2	智能热防护纺织品	107
4.7.3	智能抗浸透湿潜水服	108
4.7.4	新型阻燃防护服	109
4.8	结束语	109
	参考文献	110
第5章	智能橡塑材料	113
5.1	智能化的塑料材料	113
5.1.1	形状记忆塑料	114
5.1.2	压电塑料	133
5.1.3	导电塑料	139
5.1.4	磁性塑料	146
5.1.5	感光塑料	149
5.1.6	纳米塑料	164
5.1.7	其他智能塑料	167
5.2	智能化的橡胶材料	169
5.2.1	形状记忆橡胶	169
5.2.2	导电橡胶	173
5.2.3	铁磁橡胶	175
5.2.4	其他智能橡胶材料	176
5.3	智能橡塑材料展望	178
	参考文献	179
第6章	聚合物基电流变体	183
6.1	电流变体概念	183
6.1.1	电流变的概念及电流变效应的特征	183

6.1.2	电流变的发展概况	184
6.1.3	电流变液体的组成	186
6.1.4	电流变效应机理	188
6.2	聚合物基电流变体特性	192
6.2.1	聚合物基电流变体基本特点	192
6.2.2	聚合物基电流变体的种类	193
6.2.3	聚合物基电流变体的基本参数	195
6.2.4	聚合物基电流变体的性能	195
6.2.5	聚合物基电流变体的影响因素	197
6.3	聚合物基电流变体应用前景	202
	参考文献	207
第7章	智能高分子膜	209
7.1	智能高分子膜概述	209
7.1.1	智能高分子膜的分类	210
7.1.2	智能高分子膜制备方法	210
7.2	智能高分子膜的响应性与应用领域	213
7.2.1	智能高分子膜的响应性	213
7.2.2	智能高分子膜的应用	220
7.3	几种新型智能高分子膜	234
7.3.1	LB膜	234
7.3.2	分子自组装膜	236
7.3.3	具有可调纳米孔道的高分子薄膜	238
	参考文献	239
第8章	智能药物释放体系	243
8.1	智能药物释放体系概述	243
8.1.1	控制释放体系	243
8.1.2	药物控制释放机理	245
8.1.3	智能药物释放体系	247
8.2	响应不同刺激信号的药物释放体系	248
8.2.1	pH 响应体系	248
8.2.2	温度响应体系	253
8.2.3	生物活性分子响应体系	259

8.2.4	场响应体系	264
8.3	智能药物控制释放体系展望	270
8.3.1	靶向释放体系	270
8.3.2	仿生化载体	277
8.3.3	高性能化载体	282
	参考文献.....	288
第9章	智能生物医用高分子材料.....	291
9.1	生物医用高分子材料的条件	291
9.1.1	生物医用高分子材料	291
9.1.2	生物医用材料的条件	291
9.1.3	生物医用高分子材料与生物环境的相互作用	293
9.2	生物医用高分子材料的智能化	297
9.2.1	仿生与智能化	297
9.2.2	组织工程相关材料	298
9.2.3	控制释放基材	302
9.3	智能生物医用高分子材料的研究现状及应用	303
9.3.1	弹性蛋白	303
9.3.2	丝-弹性蛋白状聚合物	304
9.3.3	自组装水凝胶	305
9.4	智能生物医用高分子材料的发展方向和前景	307
9.4.1	表面分子识别	307
9.4.2	分子识别	310
9.4.3	自组装	318
	参考文献.....	319
第10章	智能高分子材料与仿生化	321
10.1	引言.....	321
10.1.1	自组装.....	322
10.1.2	分子识别.....	326
10.1.3	复合化.....	326
10.1.4	生物矿化.....	328
10.2	智能材料的仿生设计与制备.....	329
10.2.1	蛋白质.....	329

10.2.2	多糖	331
10.2.3	脱氧核糖核酸	338
10.3	智能高分子材料仿生化应用与展望	340
10.3.1	传感材料	340
10.3.2	能量转换材料	344
10.3.3	分离材料	345
10.3.4	生物材料	347
10.3.5	信息材料	359
	参考文献	360

第 1 章

绪 论

1.1 智能材料

1.1.1 智能材料的概念

材料是人类生活和生产的基础，一般将其划分为结构材料和功能材料两大类。对结构材料主要要求的是其机械强度，而对功能材料则侧重于其特有的功能。智能材料与传统的结构材料和功能材料不同，它模糊了两者之间的界限，并加上了信息科学的内容，实现了结构功能化、功能智能化。

功能材料有两大类：一类是对来自外界或内部的各种信息，如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学辐射等信号的强度及变化具有感知能力的材料，叫做“敏感材料”或“感知材料”，可用来制造各种传感器；另一类是在外界环境或内部状态发生变化时能对之做出适当的反应并产生相应动作的材料，叫做“驱动材料”，可用来制成各种执行器（驱动器）或激励器。而兼具敏感材料与驱动材料之特征，即同时具有感知与驱动功能的材料，称为“机敏材料”，如变色镜片、变色玻璃是一种自行调节透光性能、自动屏蔽强光的机敏材料。机敏材料自身不具备信息处理和反馈机制，不具备顺应环境的自适应性。通常要使一种单一的材料同时具备多种功

能是很困难的，因而要由多种材料复合构成一个智能材料系统。

智能材料被称为“21世纪的新材料”。1989年，日本高木俊宜教授将信息科学融于材料构性和功能，首先提出智能材料（intelligent materials）概念，是指对环境具有感知、可响应，并具有功能发现能力的新材料。美国 R. E. Neunham 教授提出灵巧材料（smart materials）概念，也称为“机敏材料”。他将机敏材料分为3类：仅对外界刺激具有感知能力的材料称为“被动灵巧材料”，即所说的各种单一功能材料或静态功能材料；能识别变化，经执行路线能诱发反馈回路，而且能响应环境变化的材料称为“主动灵巧材料”，即所说的机敏材料或双功能材料、动态功能材料；将有感知、执行功能并且能响应环境变化，从而改变特性参数的材料称为“很灵巧材料”，即称为“智能材料”。R. E. Neunham 教授的 smart materials 和高木俊宜教授的智能材料的共同之处在于材料对环境变化的响应性^[1]。

科学家把仿生（biominetic）功能引入材料，使材料和系统达到更高的层次，成为具有自检测、自判断、自结论、自指令和自执行功能的新材料。

为此，目前指的智能材料是非常灵巧材料，是一种能从自身的深层或内部获取关于环境条件及其变化的信息，随后进行判断、处理和做出反应，以改变自身的结构与功能，并使之很好地与外界相协调的具有自适应性的材料系统。或者说，智能材料是指在材料系统或结构中，可将传感、控制和驱动三种职能集一身，通过自身对信息的感知、采集、转换、传输和处理发出指令，并执行和完成相应的动作，从而赋予材料系统或结构健康自诊断、工况自检测、过程自监控、偏差自校正、损伤自修复与环境自适应等智能功能和生物特征，以达到增强结构安全、减轻构件质量、降低能量消耗和提高整体性能之目的的一种材料系统与结构。

智能材料通常不是一种单一的材料，而是一个材料系统；或者确切地说，是一个由多种材料组元通过有机的紧密复合或严格的科学组装而构成的材料系统。可以说，智能材料是机敏材料和控制系统相结合的产物；或者说是敏感材料、驱动材料和控制材料（系统）的有机合成。就本质而言，智能材料就是一种智能机构，它是由传感器、执行器和控制器三部分组成，如图 1-1 所示^[2]。

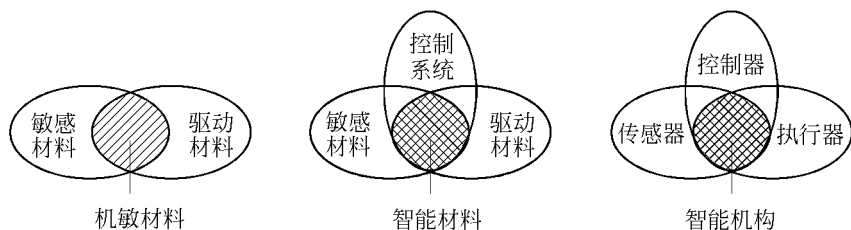


图 1-1 智能材料与结构

随着对材料特性认识的深化和全面应用，人类从最初利用材料热膨胀系数的差异制作温湿度计，到全方位利用材料晶体结构、相变等各种特性制成自适应材料和器件，使之在众多领域中作为传感、执行、控制功能的智能器件或系统而得到广泛的应用，智能材料已经进入一个全新的概念。

1.1.2 智能材料的特征

设计智能材料的指导思想有二：一是材料的多功能复合；二是材料的仿生设计。基于这两种思想，智能材料具有或部分具有下列智能功能和生命特征。

① 传感功能 能感知自身所处的环境与条件，如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学、核辐射等的强度及其变化。

② 反馈功能 可通过传感网络，对系统输入与输出信息进行对比，并将其结果提供给控制系统。

③ 信息识别与积累功能 能识别传感网络得到的各类信息并将其积累起来。

④ 响应功能 能根据外界环境和内部条件变化，适时动态地做出相应的反应，并采取必要行动。

⑤ 自诊断能力 能通过分析比较系统目前的状况与过去的情况，对诸如系统故障与判断失误等问题进行自诊断并予以校正。

⑥ 自修复能力 能通过自繁殖、自生长、原位复合等再生机制，来修补某些局部损伤或破坏。

⑦ 自适应能力 对不断变化的外部环境和条件，能及时地自动调整自身结构和功能，并相应地改变自己状态和行为，从而使材料系统始终以

一种优化方式对外界变化做出恰如其分的响应。

1.1.3 智能材料的分类

智能材料按材料基质的不同可分为如下几类^[3,4]。

(1) 金属系智能材料

金属材料强度高、耐热且耐腐蚀，常在航空航天和原子能工业中用作结构材料。金属材料在作用过程中会产生疲劳龟裂及蠕变变形。通常期望金属系智能结构材料不但可以检测自身的损伤，而且可将其抑制，具有自我修复功能，从而确保结构物的可靠性。目前研究和开发的金属系智能材料主要有形状记忆合金、形状记忆复合材料。

(2) 无机非金属系智能材料

非金属智能材料的初步智能性考虑到局部可吸收外力，以防止材料整体破坏。近几年来，电流变（ER）流体、压电陶瓷、光致变色和电致变色材料几类非金属系智能材料发展较快。

(3) 高分子系智能材料

高分子系智能材料与金属系智能材料和无机非金属系智能材料相比，具有多重亚稳态、多水平结构层次和较弱的分子间作用力，加之侧链容易引入各种官能团，这些因素均有利于感知和判断环境，实现环境响应。高分子系智能材料的范围很广，已包括刺激响应性高分子凝胶、智能高分子膜材、智能高分子胶黏剂、智能药物释放体系、智能纤维与织物、智能高分子复合材料等。

(4) 复合（composite）和杂化（hybrid）型智能材料，如金属基、陶瓷基、高分子复合材料及生物杂化材料。

智能材料的分类方法还有很多，具体见表 1-1。

表 1-1 智能材料的分类

分类方法	智能材料种类
按材料的种类分类	金属类智能材料 非金属类智能材料 高分子类智能材料 智能复合材料
按材料的来源分类	天然智能材料 合成智能材料

分类方法	智能材料种类
按材料的应用领域分类	建筑用智能材料 工业用智能材料 军用智能材料 医用智能材料 航天用智能材料
按材料的功能分类	半导体、压电体、电致流变体
按电子结构和化学键分类	金属、陶瓷、聚合物、复合材料

1.2 智能高分子材料

1.2.1 智能高分子材料的概念

智能高分子材料又称智能聚合物、机敏性聚合物、刺激响应型聚合物、环境敏感型聚合物，是一种能感觉周围环境变化，而且针对环境的变化能采取响应对策的高分子材料。智能高分子材料是智能材料的一个重要组成部分。它通过分子设计和有机合成的方法使有机材料本身具有生物所赋予的高级功能，如自修复与自增殖能力、认识与鉴别能力、刺激响应与环境应变能力等。由于高分子材料在结构上的复杂性和多样性，所以可以在分子结构（包括支链结构）、聚集态结构、共混、复合、界面和表面甚至外观结构等诸方面，或单一，或多种结构综合利用，来达到材料的某种智能化。智能高分子材料的研究涉及到众多的基础理论研究，波及信息、电子、生命科学、宇宙、海洋科学等领域，不少成果已在高科技、高附加值产业中得到应用，已成为高分子材料的重要发展方向之一。

智能高分子材料的研究开发已经取得了一定的进展，但其稳定性及加工制备技术仍有待提高。聚合物合成方法的改进以及结构修饰与分子设计成为寻求高性能智能高分子材料首先要解决的问题。在分子水平上研究高分子的光、电、磁等行为，揭示分子结构和光、电、磁的特性关系，将导致新一代智能高分子材料的出现。有人预计，21世纪将向模糊高分子材料发展。智能高分子材料的研究是一个多学科交叉的研究领域，对其研究开发需要多学科协同进行。我们期待着这一领域的全面发展。

1.2.2 智能高分子材料研究内容^[5]

目前智能高分子材料研究的内容主要集中在以下几方面。

(1) 记忆功能高分子材料

包括应力记忆、形状记忆、体积记忆和色泽记忆等高分子材料。主要应用于结构材料的不同半径的管道、容器的包装材料、纺织品材料和医用材料。研究最多的是形状记忆高分子材料。

(2) 智能高分子凝胶

包括光敏性、温敏性、电磁敏感性、压力敏感性和 pH 值敏感性等单一响应性高分子凝胶及温度、pH 值敏感性；热、光敏感性；磁、热敏感性；pH 值、离子刺激等双重或多重响应性高分子凝胶等。目前研究较多的是智能高分子凝胶的合成、理化性质及应用方面等，采用各种合成方法来制备各种智能高分子凝胶，以期研制出性能优异的凝胶体系，用于实际生产^[6,7]。其潜在应用领域有细胞培养基质、环境工程、酶的活性控制、药物释放载体、组织工程、可视化光学传感材料、表面图案技术及吸附分离致癌物质等^[8]。

(3) 智能药物释放体系

药物释放系统 (drug delivery system, DDS) 是在当药物所在环境发生变化时，体系能够做出相应的反应，以一定的形式释放药物的系统。主要用作智能药物释放体系；生物信息响应体系，如靶向药物释放体系及结合药物释放体系等；纳米药物释放体系等。在不久的将来，智能药物释放体系将成为主要的制剂形式，在疾病治疗、保健、计划生育及健康与卫生方面发挥更重要的作用。

(4) 聚合物电流变流体

聚合物电流变流体 (electrorheological fluid) 又称电场致流变体，是新型的智能材料。它由低介电常数的液体和高介电常数的悬浮颗粒等组成。利用其对电场的响应特性，可望用于优良的动力传输、振动控制、新一代机器人等领域。

(5) 智能高分子膜

高分子膜的智能化是通过膜的组成、结构和形态来实现的。主要包括荷电型超滤膜、接枝型智能膜、互穿网络膜、聚电解质配合物膜、液晶膜、凝胶膜等，用作选择透过膜材、传感膜材、仿生膜材和人工肺等。

(6) 智能纺织品

智能纺织品是传统的纺织服装技术与材料科学、结构机理、传感技术和先进的加工工艺、通讯技术、人工智能、生物技术的有机结合。主要产品有信息服装、数字服装、智能文胸、保健服装、灭蚊服装、情感服装、军用帐篷等^[9]，还有自动清洁织物和自动修补织物等。

(7) 智能橡塑材料

智能橡塑材料是指具有智能化的橡胶和塑料，主要用作热收缩管和自增强体系。智能化的橡胶制品有智能鞋、高吸水性树脂和智能防水材料、智能轮胎、智能安全气囊等^[10]。智能化塑料制品报道最多的是智能塑料线。

(8) 生物材料的仿生化、智能化

科技的发展使得生物医用材料得到了极大的发展，目前生物材料的仿生化、智能化成为其重要的发展方向。生命从本质上讲源于聚合物，而生物大分子的特征是它们通-断或至少高度非线性地响应环境刺激。生物大分子的非线性响应源于高度协同的相互作用。模拟生物大分子的协同相互作用，可赋予合成高分子材料智能性。数十年来，合成功能高分子，使其以期望的方式响应温度、pH 值、电场、磁场或其他参数变化，此种与生物大分子相似的刺激响应性聚合物即“灵巧”或“智能”高分子材料，与生物医用材料密切相关^[11]。

1.3 智能高分子材料的应用与发展

20 世纪 90 年代以来，美国、日本、意大利、英国和法国等国家都在大力加强对智能材料的基础研究和应用研究。目前，各种智能的高分子材料在信息、电子、宇宙、海洋科学、生命科学等领域得到了应用。例如，日本松下公司制成的智能电冰箱装有各种传感器的微芯片，能识别、存储、记忆各种商品的电子标签和条形码提供的信息，如生产日期、保质期和数量等；美国研制成功的智能手枪，只有持枪人自己使用才能射出子弹，而犯罪分子即使抢劫到手枪，也无法行凶作案；再如美国科学家最近研制成功的一种智能手杖，能帮助盲人避开障碍物；智能电话不用拨号，只需报出对方电话号码或姓名就能接通；以及能为使用不同语言的通话者担任“翻译”的翻译电话机等。

智能高分子材料在日常生活、高科技和高附加值产业中已得到应用，