

智能液晶高分子薄膜 会变色、有记忆、能自愈

◎本报记者 陈曦 通讯员 焦德芳

新买的包包可以随意变换颜色,不小心刮破的衣服能像皮肤一样愈合……这些似乎只在科幻电影里出现过的场景,如今已逐渐成为

通过液晶分子周期排列实现材料变色

在神奇的自然界中,许多生物经过亿万年的自然选择和进化,逐渐演变出自适应变色伪装能力,以便能随时躲避天敌。

比如变色龙就能够通过主动控制细胞层内部的纳米晶体排列结构,根据周围环境实现自身颜色的变化,达到与背景颜色匹配的目的。

研究发现,变色龙处于平静状态时,其细胞层内部的纳米晶体的排列是紧密的,可以特异性地反射短波长的可见光;而面临紧急情况时,变色龙就会通过机械力作用,主动控制晶体的疏密程度,使晶体的排列变得更加松散,选择性反射波长更长的光。

“这些生物体独特的表皮微纳光学结构及其自主动态变色的机制,为我们开发新型仿生智能变色材料提供了丰富的灵感。”天津大学材料学院高分子系教授封伟说。

近年来,国内外研究团队在仿生变色龙的智能变色材料方面取得了一系列重要进展。胆甾相液晶等手性液晶材料是一类具有周期性螺旋超结构的手性软光子晶体,不仅能选择性地反射不同

现实。

日前,天津大学封伟教授团队成功研发了一种新型智能材料——智能变色液晶高分子薄膜(以下简称薄膜)。这种新材料不仅能变色,还有形状记忆和自愈合功能。相关研究被选为封面文章刊发在国际期刊《德国应用化学》上。

波长的可见光,还能够灵敏地响应力、热、电、光、磁等环境刺激变化,呈现出结构色的动态变化。

封伟团队在此基础上,将动态共价键分子与液晶单体混合,通过溶剂挥发的方法使液晶单体分子自组装成周期排列的胆甾相液晶结构,最后通过光照聚合得到一种厚度只有200微米,具有拉伸变色、形状记忆功能和自愈合功能的液晶高分子薄膜。当前主流的变色材料主要由无机分子或者可变色的染料分子构成,通过有机高分子构筑的变色材料比较少见。

“根据布拉格反射公式,材料的反射波长与材料的微观结构排列周期是正相关的,光照到材料上时,只有特定波长的光能从材料中反射出来形成颜色,这种颜色俗称结构色。”封伟介绍,与染料的颜色不同,这种结构色会更加鲜艳、更加稳定。

薄膜内部的液晶分子是周期排列的。在拉伸薄膜时,材料内部液晶分子的排列周期会缩短,因此会导致反射出来的颜色发生变化,这一变色机理与变色龙皮肤颜色的变化机理类似,薄膜的结构色可在可见光谱范围内进行动态调节。

引入动态共价键让薄膜有记忆能愈合

团队还将动态共价键分子引入液晶高分子中,使得薄膜具有形状记忆功能和自愈合功能。

“薄膜还拥有‘记忆编程’的特性,可以被拉伸成螺旋形、波形、圆柱形和更复杂的二维或三维形状并保持不变,当薄膜加热到相变温度以上后,又能恢复到最初形状。”封伟解释说,这是因为加热激活了动态共价键发生键交换反应,使液晶高分子在网状结构内部形成新的拓扑结构。利用这种特性,他们通过反复将材料加热到100℃和冷却到25℃,让材料实现了在三维形状与二维形状之间以及不同颜色之间的可逆转换。

此外,因为在高分子网络中加入的动态共价

键,遇到水分子后会发生断裂,水挥发后,动态共价键又会进行重组恢复初始状态,这样薄膜就拥有了自愈合的能力。

这种薄膜的自愈能力十分惊人,而且自愈后仍然非常结实。团队将薄膜切成两部分后,在损伤界面滴加水后,室温下放置24小时,分开的两部分会自动愈合,愈合后的薄膜被拉伸到原始长度的180%也不会断裂,并能承受自身1000倍的重力。

这项研究为制备兼具力致变色、形状可编程和高效自愈合等特性的液晶高分子材料提供了一种既简单又通用的方法,有望为开发仿生变色伪装材料、自适应光学系统和软体机器人等开辟新的方向。

间景象,通过图案的变化就能知道杯子内水的冷热情况。

“具有结构色的材料已经在生活中有广泛应用。”封伟举例说,在轮胎边缘加入合适的变



受访者供图

当前主流的变色材料主要由无机分子或者可变色的染料分子构成。天津大学封伟教授团队用高分子制备出一种厚度只有200微米,具有变色、记忆和自愈合功能的智能变色液晶高分子薄膜,这种薄膜在多个领域展现出应用前景。

色高分子材料能制成智能轮胎,当外界温度或内部温度超过轮胎的正常使用温度时,智能轮胎会变色以示警告;变色高分子材料还可用于制作变色车窗玻璃、变色油漆,尤其是变色车窗是近十几年发达国家竞相研究的重要课题,目前,已有电致变色的调光玻璃应用的报道,而光致变色和热致变色的智能车窗玻璃还在进一步研制之中。

智能变色材料还可以做成能指示冷热的智能用品,例如将智能变色涂料镀膜在木材、金属、陶瓷等基材上,可做成能指示冷热用的变色茶杯和婴儿用的汤勺、奶瓶等。

另外,可变色的圆珠笔油、变色指甲油、变色儿童玩具、热敏温度计等产品都已经问世,这些产品极大地丰富了人们的生活。

防伪技术的研究历来就是一个受到普遍关注的课题,迄今为止,防伪领域所采用的方法多为激光防伪,使用设备昂贵,造价高。“而基于智能变色高分子材料的防伪方法具有操作简单、识别方便、成本低等特点,在技术保密性和防伪有效性等方面都有较大的优势。”封伟说。

目前,化学防伪标记一般直接印刷在商标、标签、封套或外包装上,因此制作化学防伪标记的关键是制备防伪印刷油墨,制备这种油墨的变色材料需要耐久性好、成本低,其变色发生的温

度及变化的颜色要具有可选择性,因此智能变色材料也是化学防伪标记的首选材料。

将智能变色材料涂在织物上还可以做成变色服装,这种衣服穿在身上,会随着季节不同、地区不同、温度不同而呈现出不同的色彩。这种智能变色材料同样也可以用于桌布、窗帘等各种变色纺织品的生产。

“未来我们计划制备出仿变色龙皮肤的变色伪装材料,使材料的颜色能够与背景环境的颜色相匹配,实现变色伪装的目的。”封伟说。

如何实现赶超?曹红梅认为,安全防护用纺织品的防护功能,需要通过纤维原料的创新来实现。因此,要重视发展具有阻燃、隔热、防水、透气、防静电等多种功能的纺织材料,并在单一

的防护功能基础之上,研发针对不同应用场合的复合防护功能纺织材料。

张文明透露,研究中心成立后,将围绕行业发展需要,发挥学校专业优势,创新产学研合作体制,整合政校企资源,组建混编研发团队,搭建高端研发开放共享平台,促进我国安全防护相关标准、法规的完善,推动特种功能纺织材料向更多应用领域延伸,提升特种功能纺织材料的品质、时尚功能,帮助行业打开高端和专业化程度更高的市场,并建成高素质技术技能人才培养与学术交流、专业文化传承的重要基地。

目前,该研究中心已确定医用功能纺织材料、电防护功能纺织材料、热防护功能纺织材料、拒水拒油(超疏水)功能纺织材料等4个重点主攻方向,联合大院大所和产业链上下游,重点承担一批国家和省关键重大项目,全面提升我国特种功能纺织材料的创新技术及行业发展水平。

高端特种功能纺织材料 为保障人员安全铸就更强“护甲”

◎通讯员 夏斌 高妍
本报记者 过国忠

从冬奥会到航天航空,从深海下潜再到消防救灾……由特种功能纺织材料制成的各种安全防护服装发挥了非常重要的作用,既确保了运动员、航天员、潜水员、消防员的生命安全,更能确保完成各类重大任务。

当前,全球安全防护用纺织品市场稳定增长,与之相关的特种功能纺织材料迎来了新的发展契机。近日,依托常州纺织服装职业技术学院,江苏省特种功能纺织材料工程研究中心(以下简称研究中心)正式获批成立。该中心将围绕

需求整合资源、实施攻关,促进成果转化,推动我国特种功能纺织材料的高端化、绿色化和产业化发展。

我国功能性安全防护用 纺织品产业规模全球领先

“特种功能纺织材料是产业用纺织品的重要组成部分,不仅广泛应用于民生产业,而且在国家战略安全中发挥着重要的作用。”常州纺织服装职业技术学院副校长张文明说。

安全防护用纺织品是特种功能纺织材料重要的应用领域。尤其是近年来,各国政府对职业健康安全愈加重视,纷纷从立法、标准等层面推进职业安全防护的开展,迫使更多的行业将使用安全防护用纺织品纳入职业安全保障体系。同时,越来越多的工业领域对防护服的迫切需求,也促进了职业安全健康防护服的广泛创新。

我国功能性安全防护用纺织品虽起步较晚,但历经几十年的快速发展,已在材料、技术和产品体系等方面取得了丰硕成果,产品种类极大丰富,产品性能不断提高,产品应用领域不断拓宽,向各个应用领域的渗透持续增强,产业规模全球领先。

安全防护用纺织品是特种功能纺织材料重要的应用领域。我国功能性安全防护用纺织品虽起步较晚,但历经几十年的快速发展,已在材料、技术和产品体系等方面取得了丰硕成果。

新冠肺炎疫情的暴发,让安全防护用纺织品变得更加重要和不可或缺。研究中心负责人曹红梅表示,这种功能性安全防护品,正加速进入人们的生产生活中。

加快开发特种功能纺织 材料迫在眉睫

曹红梅介绍,随着经济和社会的快速发展,近年来各类灾害事故呈现出突发性强、经济损失大、人员伤亡多的特点,这对安全防护用纺织品提出了更高的要求,迫使特种功能纺织材料向更广泛的应用领域、更高的技术水平发展。

“在功能纺织材料开发的背景下,国内外针对具有电防护或拒水拒油功能的特种纺织材料

寻材问料

低介电常数材料助力5G发展

◎本报记者 王春

微电子领域对电子级聚合物材料的纯度有较高要求,对于其中的金属离子、卤素等杂质的残留量都有较高的标准。聚合物分子量较大,分子链的缠结会使得残留的杂质难以去除干净,从而影响器件的性能。分子玻璃是一类分子量较大并在常温下呈现聚合物特性的小分子化合物,它兼具了小分子合成可控、易于纯化和聚合物无定形的特点,其单体溶液可以直接进行涂膜加工,高温固化时不会像普通的小分子材料一样发生溶化进而流淌或者收缩,从而影响薄膜的性能,具有突出的加工优势。

随着高频通信技术的快速发展,5G通信传输速度高达近10千兆位、信号延迟不到1毫秒,大范围的用户接入,以及集中在亚6千兆赫和毫米波段的传输信号的衰减速度大大增加,使得5G通信对于低介电常数材料更加依赖。

中国科学院上海有机化学研究所房强研究员课题组致力于开发可用于电子和微电子行业的高频低介电常数材料,近日,课题组成功开发了在10千兆赫高频下具有低介电常数和低介电损耗的分子玻璃用低介电常数材料,它以双酚A、双酚AF和三聚氯氰等大宗工业化学品为原料,通过简单的反应,能以百克级规模制备。该分子玻璃材料具有良好的溶解性和成膜性,固化后的片材具有低介电常数、优异的热机械稳定性和高黏结强度。

目前,5G通讯中最常用的低介电常数基材是聚苯醚,它具有较低的介电常数和介电损耗,但是其耐高温、加工性以及尺寸稳定性相对较差,而且微电子领域应用的聚苯醚被国外企业垄断,售价昂贵。相较之下,这类分子玻璃低介电材料具有与聚苯醚相近的低介电性能,而且在耐高温、加工性和尺寸稳定性等方面均优于聚苯醚,因此具有良好的应用前景。

据论文第一作者博士生黄港介绍,他们所合成的这种材料主要面向5G通讯应用领域,另外这种材料固化后具有优异机械性能,可以在不添加填料的情况下使用,能使电子设备更加轻薄。相关研究成果已在线发表于材料领域知名期刊《今日材料》子刊《化学》上,并已申请国家发明专利。

2分钟实现石墨氧化 石墨烯制备取得重要进展

科技日报(记者吴长锋)记者3月9日从中国科学技术大学获悉,该校朱彦武教授团队与中国科学院上海高等研究院、常州第六元素材料科技股份有限公司和上海交通大学进行合作,采用具有百微米尺寸和连续流动特征的微通道反应器,充分利用微通道中高效传质传热等特点,实现高效且本质安全的石墨氧化过程,在石墨烯制备方面取得重要进展。研究成果日前发表于《先进材料》上。

氧化石墨及其剥离产物氧化石墨烯,作为规模化制备石墨烯的关键前驱体,在许多领域扮演重要角色。目前在科学研究及工业制备中,主要以1958年提出的Hummers法为基础,利用强氧化剂在浓硫酸体系中对石墨进行化学氧化,进一步剥离得到氧化石墨烯。近些年研究人员针对Hummers法提出了许多改进措施,但由于氧化剂在石墨层间扩散缓慢和易爆中间产物的产生与积累,导致反应耗时长、安全隐患大、品质管控难等问题。规模化生产场景下的大体反应釜釜和低换热效率进一步加重了这些挑战。因此,亟待开发一种高效、安全且可规模化应用的氧化石墨烯制备技术。

研究团队通过强化的微流反应,使得石墨在2分钟之内即可达到传统反应釜中数小时才能实现的氧化程度;通过改变微反应器构型、反应流体参数等,可在一定范围内精细调节氧化石墨烯的氧化程度和含氧官能团种类。此外,小尺寸且透明的微反应器使得利用光谱实时检测氧化进程成为可能。科研人员通过原位表征石墨氧化中的拉曼G峰演变,分析了流速、原料石墨种类和片径等对氧化反应动力学的影响,并据此结果预测,年产60吨的连续化制备产线,仅需约6.5升的微反应器。

在此基础上,研究人员展示了氧化石墨烯产物的导热导电性能,为利用微流体技术实现氧化石墨烯的制备与应用奠定了基础。

新方法可增强仿生陶瓷韧性

科技日报(记者吴长锋)记者3月12日从中国科学技术大学获悉,该校俞书宏院士课题组茅琛波副研究员等从生物矿物的残余应力增强机制中获得启发,提出一种新的仿生增韧方法,可显著提升仿珍珠母结构陶瓷的韧性,韧性放大系数优于最先进的仿生陶瓷。发表于《先进材料》上的这一最新研究成果,对于先进陶瓷材料的设计和制造具有重要指导意义。

陶瓷具有硬度大、强度高和模量高等优异特性,广泛用于能源、医疗、航天航空等领域,然而脆性限制了它的服役环境和使用寿命。受天然珍珠母“砖-泥”结构启发,仿珍珠母结构陶瓷韧性得到极大提升,但仅能达到原料陶瓷的10倍。对于很多仿珍珠母结构陶瓷来说,其韧性放大效率不足的一个重要原因,在于设计和制备多级结构时,基元片强度相对于长径比来说太低,裂纹在材料中扩展时会导致基元片直接断裂。

俞书宏院士课题组利用框架诱导矿化生长的方法,首次实现纳米四氧化三铁颗粒与碳酸氢钙前驱体溶液在几丁质模板上的共矿化,使纳米颗粒在文石基元片中原位生长。用同步辐射衍射技术对其进行分析结果表明,四氧化三铁纳米颗粒承担拉应力,文石颗粒承担压应力,基元片的总拉伸强度得以提升。而基元片强度的提升有利于基元片滑移与裂纹旋转,有效提高了外部增韧机制的耗能作用。由于纳米颗粒诱发的残余应力对裂纹有闭合作用,材料的本体韧性也得到提升。结合珍珠母层状结构的优点,通过纳米尺度残余应力的设计,仿珍珠母结构陶瓷的韧性放大因子得到显著提升。



视觉中国供图