

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.028

液晶聚氨酯材料的合成及应用研究进展^{*}

刘强¹,高丽君¹,周立明¹,于海峰²,方少明¹

(1. 郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002; 2. 北京大学,工学院,材料科学与工程系,液晶与微纳复合材料实验室,北京 100871)

摘要: 简要介绍了液晶聚氨酯材料的分类,分析了主链型液晶聚氨酯与侧链型液晶聚氨酯的合成方法及其结构与性能。综述了液晶聚氨酯材料在液晶显示、光致诱导、形状记忆、生物医药等方面的研究与应用,并提出了其今后的发展方向。

关键词: 液晶聚氨酯;合成;液晶显示;形状记忆;金属液晶聚氨酯

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0145-05

Research Progress on Synthesis and Application of Liquid Crystalline Polyurethanes

Liu Qiang¹, Gao Lijun¹, Zhou Liming¹, Yu Haifeng², Fang Shaoming¹

(1. Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Liquid Crystal and Micro-Nano Composite Materials Lab, Beijing 100871, China)

Abstract : The classification of liquid crystalline polyurethanes was briefly introduced, and the synthesizing methods, structures and properties of main chain and side chain liquid crystalline polyurethanes were analyzed. Furthermore, the research and application of liquid crystalline polyurethanes were reviewed from different aspects, such as liquid crystal display, light induce, shape memory, biological medicine, etc. Finally, the development trend of liquid crystalline polyurethanes was also proposed.

Keywords : liquid crystalline polyurethane ; synthesis ; liquid crystal display ; shape memory ; metallomesogenic polyurethane

液晶态是介于液态和晶态之间的一种物质相态,具有液晶态的物质既具有液体的流动性,又具有晶体的各向异性,同时分子排列具有一定的取向有序性^[1],这些特点赋予了液晶材料独特的性能和功能。自从1950年Elliott和Ambrose在聚氨基甲酸酯的氯仿溶液中发现液晶现象以来,以液晶聚合物为典型代表的液晶材料发展迅速,在计算机、移动电话、电子平板、便携式电视和印刷电路板等领域的研究与应用日益广泛^[2]。

关于液晶聚合物的研究,目前主要集中在液晶聚酯和液晶聚酰胺,两者分别是热致型液晶和溶致型液晶的主要代表^[3-10],液晶聚氨酯(LCPU)则属于相对较新的研究领域。聚氨酯是分子链中含有氨基甲酸酯基团($-\text{NH}-\text{COO}-$)的一类聚合物的统称,其种类繁多、应用较为广泛。从聚氨酯分子链的化学结构分析,一方面,聚氨酯是由聚醚或聚酯等柔性链段和异氰酸酯及扩链剂等构成的刚性链段镶嵌而成,通过调整刚、柔链段的结构、比例,可以给聚氨酯材料带来多种多样的结构变化,从而导致聚氨酯材料有着很宽泛的性能;另一方面,氨基甲酸酯基($-\text{NH}-\text{COO}-$)同时具有酰胺基($-\text{NH}-\text{CO}-$)和酯基($-\text{COO}-$)的化学结构。这

意味着LCPU既具有聚氨酯材料本身固有的优异的耐化学性、耐热性、高模量以及力学性能,又兼具液晶材料一定的取向有序性和可控性的特点。LCPU因其特殊的化学结构及空间构造,表现出其它聚合物材料所不能比拟的优良性能,呈现出广阔的应用前景和发展潜力。

正是由于LCPU独特的结构特点和性能优势,引起了科研工作者浓厚的研究兴趣。K. Iimura等^[11]以3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯和脂肪族二元醇为原料通过逐步加成聚合反应首次合成了热致型LCPU;进一步的研究发现,LCPU可以将聚氨酯材料本身固有的特性和液晶性能有机结合,在复合增强、形状记忆、光电显示、信息存储等领域具有广阔的应用潜力,由此引发了LCPU的研究热潮。近年来,关于LCPU的分子设计、结构调控、性能及应用已成为LCPU新的研究领域,并呈现出方兴未艾的发展势头^[12-20]。

^{*} 国家自然科学基金应急管理项目(21441003),河南省科技开放合作项目(142106000050),河南省基础与前沿技术研究项目(132300410182)

联系人:方少明,博士,教授,主要从事功能聚合物材料研究

收稿日期:2015-11-29

1 LCPU 的分类

当前, LCPU 主要根据分子链的结构特点进行分类, 主要分为主链型 LCPU (MLCPU) 和侧链型 LCPU (SLCPU) 两大类。K. R. Haridas^[21] 在合成含偶氮基团氰基苯酚的基础上, 与 4-羟基苯酚反应, 合成了主链、侧链均含液晶基元 (偶氮基、联苯基) 的羟基化合物 2,2'-偶氮二-[2-p-联苯氧基-(4-乙基苯酚)](BECP), 然后将 BECP 与六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 反应, 合成了主、侧链均含有液晶基团的聚氨酯。该类聚氨酯由于兼有 MLCPU 和 SLCPU 的结构特点, 称其为混合型 LCPU (CLCPU)。

2 LCPU 的合成

二(多)异氰酸酯中的—NCO 与聚醚(酯)多元醇中的一 OH 通过逐步聚合反应生成—NH—COO—, 这是合成聚氨酯最基本的化学反应。对于不同类型的 LCPU 而言, 由于液晶基元的结构及在分子链中的位置不同, 其合成方式和合成路线略有差异。同 MLCPU 和 SLCPU 相比, CLCPU 的研究尚不多见, 笔者重点介绍 MLCPU 和 SLCPU 的合成方法。

2.1 MLCPU 的合成

MLCPU 是指液晶基元嵌于聚合物主链中的一类聚氨酯材料。其主要合成路线有两类: 一种是含有液晶基元的多元醇与二(多)异氰酸酯反应; 另一种是含有液晶基元的二(多)异氰酸酯与多元醇反应。

以二氯甲酸酯与二元胺为主要原料, 或者以芳香族氨基甲酰氯甲烷与具有液晶基元的二元醇为主要原料, 利用缩聚法也能合成具有液晶性能的聚氨酯材料。但大量的文献研究表明, 异氰酸酯与羟基反应比较容易实现, 而采用含有液晶基元的二元醇比含有液晶基元的二异氰酸酯对合成 MLCPU 更为有效。因此, 第 1 种合成路线具有重要的工业应用价值。

(1) 液晶二元醇型 MLCPU。

Lian Yanqin 等^[22] 以 ω -羟基烷基-4-羟基苯甲酸酯和对苯二甲酰氯合成了一系列的液晶二元醇, 即对苯二甲酰基双氧二苯甲酸二酯, 然后通过溶液聚合法将这些液晶二元醇与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (4,4'-MDI) 或甲苯-2,4-二异氰酸酯 (2,4-TDI) 合成了一系列具有较宽液晶温度范围的 LCPU, 其均具有向列型的液晶织构。Chun Wei 等^[23] 合成制备了一种联苯类液晶二元醇——4,4'-二(6-羟基己氧基)联苯二醇 (BHHBP), 并以 BHHBP 和 2,4-TDI 为硬段, 以不同的脂肪族二醇为软段合成制备了一系列的 MLCPU。这些聚氨酯都具有液晶性能, 并且在熔点和清亮点之间呈现出向列相的液晶织构。这些聚氨酯都具有较宽的液晶温度, 热稳定性很好, 热分解温度在 300℃ 以上。C. K. Lin 等^[24] 设计合成了 3 种不同碳链数的联苯液晶二元醇 (HA2, HA6,

HA11), 并以这 3 种液晶二元醇与 1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷 (H6XDI) 反应制备了一系列的 MLCPU 弹性体, 研究调查了一种新型氢键作用, 即热致液晶聚氨酯中的分支氢键。氨基 (—NH) 和羰基 (—C=O) 之间的分子间氢键作用可以使聚氨酯主链定向排列, 进而诱导产生液晶的有序结构。

(2) 液晶二异氰酸酯型 MLCPU。

K. Iimura 等^[11] 首先合成一种具有液晶性能的二异氰酸酯, 即 3,3'-二甲基-联苯-4,4'-二异氰酸酯 (DBD), 并与一系列二元醇反应制备得到 LCPU, 其液晶相的出现依赖二元醇中亚甲基的数目, 只有亚甲基数在 5~12 之间的聚氨酯才具有液晶相。并且随着亚甲基碳数的增多即柔顺性的增大, 液晶的熔点和清亮点都随着柔性链长度的增加而降低。W. Mormann 等^[25] 合成了一系列具有液晶性能的基于酯基基团 (如 1,4-苯撑-二苯甲酸酯, 二苯基-对苯二酸酯, 二苯基-顺-1,4-环己烷二羧酸酯) 的二异氰酸酯, 并采用这些液晶二异氰酸酯合成了一系列的热致 LCPU。

2.2 SLCPU 的合成

SLCPU 是指液晶基元位于聚合物分子链侧链的一类聚氨酯材料。SLCPU 一般是双亲性聚氨酯, 包括比较长的疏水性烷基侧链和含有胺类或季铵盐类基团的主链, 一般呈近晶型结构。目前, 常见的 SLCPU 主要由含液晶基元侧链的二元醇与二异氰酸酯反应制备。

同 MLCPU 相比, SLCPU 由于液晶基元位于分子链侧链, 受主分子链中化学基团的影响较小, 分子链段的运动相对自由, 在光、热、电等外界刺激下可以通过化学键的转动实现变形, 从而呈现优异的刺激响应能力; 而且, 由于液晶基元位于侧链, 更利于通过分子设计实现对 LCPU 材料结构与性能的调控。因此, 近年来 SLCPU 的设计与合成成为一个新的研究热点^[2,20,26-31]。

N. Topnani 等^[20] 以含偶氮类基团的单体与 HDI 反应, 合成了一系列的新型的 SLCPU, 研究表明由 HDI 与偶氮苯类基团的单体合成的聚氨酯表现出同偶氮苯单体相同的近晶类液晶相, 同时这些聚氨酯在不同的溶剂中显示出热致可逆和光致可逆的凝胶性能。R. N. Jana 等^[32] 合成了一类含有胆甾醇基团的 SLCPU (ChLCPs), 胆甾醇基团使聚氨酯具有液晶性能, 聚氨酯的熔点和清亮点随着胆甾醇的质量分数的增加而增加, 200℃ 下 ChLCPs 表现出很好的热稳定性, 但随着胆甾醇物质的量分数的增加, ChLCPs 热稳定性下降。

3 LCPU 的应用

由于 LCPU 所具有的特殊化学结构以及空间构造, 其表现出其它聚合物材料所不能比拟的优良性能。在液晶显示^[14,16,33]、光响应材料^[19,20,34-36]、形状记忆材料^[17,37-41]、生物

医药材料^[13,42-43]、纳米复合材料^[18,28,44-45]等,LCPU都表现出巨大的发展潜力。

3.1 液晶显示

液晶显示是液晶材料应用最广泛的领域之一。近年来,新型液晶材料的制备合成以及液晶定向技术的进步,极大地促进了液晶显示技术的发展。

于海峰等^[14]在设计合成5-羟基-1,3-间苯二甲酸二-(2-羟基)乙酯(DHHI)二元醇的基础上,将DHHI与4,4'-MDI通过溶液聚合得到一种侧链含有酚羟基的先驱聚合物,然后用肉桂酰氯对此先驱聚合物进行功能化反应,制备了新型感光聚氨酯膜。该聚合物膜具有很好的液晶定向能力,是一类具有潜在应用价值的新型液晶光定向层材料。阮维青等^[15]则以2,2'-对苯二乙烯基(4-羟基苯基)二酮和4,4'-MDI为反应单体合成了聚氨酯基主链型液晶光定向层材料,其具有很好的液晶定向能力,是一类具有广阔应用前景的新型液晶光定向层材料。

将液晶以微米级的液滴分散在有机固态聚合物基体中而形成的聚合物分散液晶(PDLC)薄膜,是一种新型的液晶功能薄膜。在外加电场的作用下,这种薄膜能够呈现透射和散射两种不同的光学状态。PDLC较传统的液晶显示模式具有不需要偏振片、视角宽、对比度高、不需取向等优点,这些优点使其更加广泛地应用在柔性显示、智能窗户以及电子纸等领域。刘芳等^[16]以HDI及1,2-癸二醇(DD)为主要原料,采用热聚合分相法制备了聚氨酯基PDLC薄膜。在相同单体浓度下,随着聚合温度的升高,PDLC中的聚合物网络网孔先变小后变大。在相同聚合温度下,随着单体浓度的增加,聚合物中的网孔逐渐减小,相应的电光性能也呈现一定规律。马利鹏等^[33]以经紫外光聚合的聚氨酯丙烯酸酯(PUA)为基体,通过紫外光聚合诱导相分离法制备了不同液晶含量、不同引发剂含量的PDLC薄膜。随着液晶含量的增加,PUA基的PDLC的液晶微滴尺寸变大,电光性能变好。

3.2 光响应材料

交联型液晶聚合物(CLCPs)是一种特殊的材料,其既具有液晶的特性,又具有弹性体的性能。由于液晶材料的自组织性,以及对外界光源的刺激响应性,CLCPs在光致动器领域有广阔的应用前景。

S. Lal等^[19]在合成异氰酸酯基团封端的聚丁二烯型LCPU的基础上,研究了在特殊波长的光源照射下液晶材料性能的变化。在100 MeV O^{7+} 离子光束的照射下,所合成LCPU的结构、化学性能、光学性能都发生了明显的变化。T. Yoshino等^[34]设计合成了一种侧链含有偶氮苯的交联型LCPU纤维。其大致合成路线是,首先两种液晶单体以自由基聚合的方式聚合成共聚物,该共聚物与交联剂4,4'-MDI

混合,充分搅拌后拉成丝状CLCPs纤维。研究表明,在不同方向的紫外光的照射下,CLCPs纤维在三维空间下能够发生朝向光源方向的弯曲形变,而在可见光照射时液晶纤维又可恢复原来的形状。由于该类材料具有优异的方向可控性,在人造肌肉和光驱动致动器领域有着很好的潜在应用前景。

3.3 形状记忆材料

形状记忆材料能够感知环境变化(如温度、力、电磁、溶剂等)的刺激,并对这种变化作出响应,也能在对其状态参数(如形状、位置、应变等)进行调整时回复到预先设定的初始状态,具有可恢复形变量大、感应温度低、加工成型容易、使用面广等特点。

Chen Shaojun等^[40]在设计合成具有形状记忆效应聚氨酯的基础上,与不同浓度的具有液晶性的4-十六烷氧基苯甲酸(HOBA)掺杂,制备出一系列液晶型形状记忆聚氨酯(LC-SMPU)复合材料。HOBA是以物理混合的方式掺入到聚氨酯基体中,在LC-SMPU复合材料中掺杂的HOBA分为两类:一类是聚氨酯链捕获的HOBA,一类是自由的HOBA。LC-SMPU复合材料保持了HOBA特有的液晶性能和结晶性能,展现出三重形状记忆效果。在第1步的形状变化过程中,形变回复与无定形的聚氨酯基体的玻璃化转变有关;在第2步的形状变化过程中,形变回复与HOBA液晶掺杂剂的熔融转变有关。该类复合材料既具有液晶性能又具有形状记忆特性。此外,他们在合成含有吡啶基团的形状记忆聚氨酯(PySMPU)的基础上,将HOBA掺杂到PySMPU中,制备了一种超分子液晶形状记忆聚氨酯(SLCSMPU)复合材料^[39]。由于PySMPU的吡啶环可以和HOBA的羧基形成强氢键结合作用,因此所制备的SLCSMPU复合材料不仅保持了HOBA特有的液晶性能,而且制备的薄膜具有很好的稳定性。另外,SLCSMPU复合材料由无定形的聚氨酯基体和HOBA的晶体相组成,其中的HOBA的晶体相包括氢键结合的晶体相和自由的晶体相。因此,所制备的SLCSMPU复合材料由于体系中的多重相转变使其具有良好的三重形状记忆功能。

3.4 生物医用材料

将液晶化合物的易膨胀性、低黏度、可流动性等优点与已广泛医用的聚氨酯复合,可以制备表面呈液晶态的新型抗凝血材料。Wu linbo等^[42]用N,N'-二(2-羟乙基)肉桂酰胺(BHECA)、生物可降解的聚(L,L-丙交酯)(PLLA)、聚(ϵ -己内酯)(PCL)和HDI作为反应原料通过两步法逐步加成聚合,设计合成了一种新型具有生物可降解的多嵌段聚酯型聚氨酯。这种多嵌段聚酯型聚氨酯包含了结晶硬段、无定形软段和肉桂酰胺侧链。当暴露在光源辐照下时,侧链BHECA作为光响应分子开关与PLLA链段共同作用,使得共聚物材

料在室温下显现出光致形状记忆效应,且材料的形变固定性(R_f)随着 BHECA 含量的增加而增大,形变回复性(R_r)随着 PLLA 的含量增加而增大。当 BHECA 的质量分数为 20% 时 R_f 达到 50%,当 PLLA 质量分数达到 50% 时 R_f 达到 95% 以上。该类材料可广泛应用于生物医用领域。

Tu Mei 等^[43]设计制备了聚氨酯/丁基羟丙基纤维素酯复合薄膜,以此来探索将液晶相结合到聚氨酯基体中的效果,旨在制作一种具有仿生表面的复合材料。当液晶含量较低时,该复合薄膜显示出良好的分散的双折射结构。随着液晶含量的增加,在复合薄膜中液晶相的准球状聚集态的尺度逐渐增大,但仍然呈现出液晶分子排列的无规定向状态,而且液晶相和聚氨酯基体的规则相分离的程度也比较低。经过后处理,薄膜表面形貌发生了明显的变化。复合薄膜比单纯的聚氨酯薄膜更加疏水,随着液晶含量的增加,接触角也相应地增加,而且经后处理的薄膜的水接触角都明显增加。该聚合物/液晶薄膜的表面形貌可以通过改变液晶含量和后处理过程来改变,这种表面性能可控的新型材料在特殊的生物交互领域有着相当大的应用潜力。

3.5 复合材料

通过有效地复合,液晶聚合物可以获得更加优异的性能。近年来,原位复合增强技术引起了材料工作者的极大兴趣。所谓原位复合增强,也就是以热塑性聚合物为基体,以液晶聚合物为增强剂,利用液晶聚合物具有的取向性好及成纤倾向的性质,使液晶聚合物在共混加工过程中原位形成微纤结构,从而增强基体的力学性能。如将 LCPU 与聚酰胺共混,在合适的条件下 LCPU 产生原纤化作用,生成细而长的纤维,得到具有极高的强度和模量的原位增强复合材料,其冲击强度、拉伸强度、弯曲强度都显著得到提高,相转变温度也发生了变化。

此外,在环氧树脂中加入少量热致液晶聚合物可较大幅度地提高环氧树脂的韧性和拉伸强度,同时还有利于提高环氧树脂的玻璃化转变温度、模量和耐热性^[46]。Gui Dayong 等^[18]以马来酸酐、2,4-TDI 和聚乙二醇(PEG)600 为原料合成了液晶温度范围在 150~240℃ 之间的液晶聚氨酯酰亚胺,研究了液晶聚氨酯酰亚胺改性的环氧树脂复合材料的结构与性能。与未改性的环氧树脂相比,当聚氨酯酰亚胺的质量分数为 15% 时,环氧树脂/聚氨酯酰亚胺复合材料弯曲应力为 178 MPa,断裂弯曲应变为 10.65%,较纯环氧树脂分别提高了 32% 和 33%。在纳米复合材料领域,E. H. Kim 等^[44]将多壁碳纳米管(MWCNTs)掺杂到聚氨酯丙烯酸酯基体中制备了全息聚合物分散液晶薄膜(HPDLC),结果发现在一定的质量范围内,MWCNTs 能够很好地分散在聚合物基体中,且 HPDLC 薄膜的光、电性能得到明显的优化提升。

3.6 新型 LCPU 材料

N. Senthilkumar 等^[47]在合成含 Cu^{2+} 的四配位希夫碱基金属液晶二元醇的基础上,将其作为扩链剂加入到聚四氢呋喃醚二醇和 2,4-TDI 或 4,4'-MDI 合成的预聚体中,制备了一类新型的金属 LCPU。这类金属 LCPU 表现出了对映近晶 A 相,由于金属离子的存在,使得液晶核具有高的分子极化率,有望应用于信息技术领域。随着液晶技术的发展和应用领域的拓宽,具有特殊结构的新型 LCPU 材料将具有极大的发展空间。

4 结语及展望

LCPU 既具有聚氨酯材料本身固有的耐化学性、耐热性、高模量以及优异的力学性能,又兼具液晶材料一定的取向有序性和可控性。LCPU 的研究目前仍主要集中在其合成、结构与性能测试方面,而且大多局限于实验室合成研究,对其应用研究尚有待进一步深入。相信随着对 LCPU 的分子设计、合成制备、性能表征等的全面认识,随着对影响 LCPU 性能的因素,特别是氢键等超分子键影响的系统研究,随着 LCPU 改性技术,尤其是功能性 LCPU 设计合成、结构调控、官能团改性技术的发展,随着相关学科的发展及多学科交叉融合,LCPU 技术将获得巨大的发展空间,在诸如液晶显示、光电响应、形状记忆、生物医药、纳米复合、生命科学、航空军事、安全智能等领域具有不可估量的应用潜力。

参考文献

- [1] Wang Xinjiu, et al. Liquid crystalline polymers[M]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2004.
- [2] Padmavathy T, et al. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2003, 43(1):45-85.
- [3] Tylkowski B, et al. Polymer International, 2014, 63(2):315-326.
- [4] Díaz A, et al. International Journal of Molecular Sciences, 2014, 15(5):7064-7123.
- [5] Yang Rong, et al. J Mater Chem C, 2014, 2:6155-6164.
- [6] Choi J K, et al. J Appl Polym Sci, 2015, 132(5):41408-41416.
- [7] Dutta P, et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2015, 616(1):112-122.
- [8] Mulani K, et al. Bull Mater Sci, 2015, 38(5):1301-1308.
- [9] Nardele C G, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2015, 53(5):629-641.
- [10] Nelson A M, et al. Macromol Chem Phys, 2015, 216(16):1754-1763.
- [11] Iimura K, et al. Makromol Chem, 1981, 182(10):2569-2575.
- [12] Chen Shaojun, et al. J Mater Chem A, 2015, 3(38):19525-19538.
- [13] 周长忍,等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1):1-4.
Zhou Changren, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(1):1-4.
- [14] 于海峰,等. 高分子学报, 2003(1):133-138.

- Yu Haifeng, et al. *Acta Polym Sin*, 2003(1):133-138.
- [15] 阮维青,等. 新型聚氨酯基液晶光定向层材料的性能研究 [C]//2005年全国高分子学术论文报告会论文集. 北京:中国化学会, 2005:497-501.
- Ruan Weiqing, et al. Research on properties of a novel polyurethane-based photo-alignment layer polymer for liquid crystal displays[C]//Proceedings of the 2005 national polymer academic report. Beijing:Chinese Chemical Society, 2005:497-501.
- [16] 刘芳,等. 液晶与显示, 2013, 28(1):1-6.
- Liu Fang, et al. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(1):1-6.
- [17] Chen Shaojun, et al. *J Mater Chem C*, 2014, 2(21):4 203-4 212.
- [18] Gui Dayong, et al. *Polym Eng Sci*, 2014, 54(7):1 704-1 711.
- [19] Lal S, et al. *Vacuum*, 2014, 105:7-10.
- [20] Topnani N, et al. *J Mater Chem C*, 2014, 2(48):10 357-10 361.
- [21] Haridas K R, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995, 33(6):901-913.
- [22] Lian Yanqin, et al. *Polymer Journal*, 1999, 31(12):1 189-1 193.
- [23] Chun Wei, et al. *Polym Adv Technol*, 2009, 20:1 006-1 009.
- [24] Lin C K, et al. *Polymer*, 2012, 53:254-258.
- [25] Mormann W, et al. *Makromol Chem Phys*, 1995, 196:543-552.
- [26] Topnani N, et al. *Liquid Crystals*, 2014, 41(1):91-100.
- [27] Yang Yingkui, et al. *J Phys Chem C*, 2007, 111(30):11 231-11 239.
- [28] Huang F J, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(2):290-302.
- [29] Wang T L, et al. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96(2):336-344.
- [30] Massoumeh B, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, 68(2):507-518.
- [31] Nair B R, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(33):7 874-7 880.
- [32] Jana R N, et al. *Fibers and Polymers*, 2009, 10(5):569-575.
- [33] 马利鹏,等. 液晶与显示, 2013, 28(6):828-832.
- Ma Lipeng, et al. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(6):828-832.
- [34] Yoshino T, et al. *Adv Mater*, 2010, 22(12):1 361-1 363.
- [35] Lal S, et al. *Advances in Polymer Technology*, 2014, 33(S1): 21451(E1-E7).
- [36] Lal S, et al. *Int J Polym Anal Charact*, 2014, 19(7):625-636.
- [37] Zhuo Haitao, et al. *J Mater Sci*, 2011, 46(10):3 464-3 469.
- [38] Weng Shengguang, et al. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(1):748-759.
- [39] Chen Shaojun, et al. *J Mater Chem A*, 2014, 2(26):10 169-10 181.
- [40] Chen Shaojun, et al. *J Mater Chem C*, 2014, 2(6):1 041-1 049.
- [41] Pilate F, et al. *Chem Mater*, 2014, 26:5 860-5 867.
- [42] Wu Linbo, et al. *Biomacromolecules*, 2011, 12:235-241.
- [43] Tu Mei, et al. *Colloid Surface A*, 2012, 407:126-132.
- [44] Kim E H, et al. *Polym Int*, 2010, 59(9):1 289-1 295.
- [45] Lu Shaorong, et al. *International Journal of Polymer Science*, 2012 : doi:10.1155 / 2012 / 728235.
- [46] Ban Jinfeng, et al. *Advanced Materials Research*, 2011, 194-196: 1 421-1 425.
- [47] Senthilkumar N, et al. *Mater Sci Eng C-Mater Biol Appl*, 2012, 32(8):2 258-2 266.

8 种特殊的智能化食品包装材料有待普及

在食品包装材料上,近年来出现了一些特殊的新颖包装材料。这些材料更智能化,在食品包装方面能体现更多的价值。但是,由于种种原因,想要快速普及这些材料的使用,尚有难度。

(1) 木粉塑料。日本科技人员从松木中研究开发出一种木粉塑料包装材料,通过从木粉中制取出多元醇,然后与异氰酸酯发生反应,从而生成聚氨酯。这种木粉塑料抗热能力极强,而且可被生物分解,可用于制作耐温型包装袋等。

(2) 玉米塑料。美国科研人员研制开发出一种易于分解的玉米塑料包装材料。它是用玉米淀粉掺入聚乙烯后制成的,该塑料适用于制作食品包装一体化的包装袋。该包装能迅速溶解于水,可避免污染源和菌毒的接触侵袭。

(3) 油菜塑料。一种油菜塑料包装材料由英国研制成功。它是从制作生物聚合物的细菌中提取了 3 种能产生塑料的基因,转移到油菜植株中,经过一段时期产生一种聚合物液,经提炼加工便可得到一种油菜塑料。由这种塑料制成的包装材料或食品快餐包装材料,弃后能自行分解,没有残留物。

(4) 小麦塑料。这是利用小麦面粉添加甘油、甘醇、聚硅油等混合干燥,再经一定的压力热压成为半透明的塑料薄膜,用小麦塑料包装食品的优势是,可由微生物加以分解。

(5) 大豆塑料。美国用大豆提炼的蛋白质制造出类似塑

料的食品包装材料,可代替以石油为原料合成的塑料。这种制作技术是将大豆浸泡、磨碎后分离出蛋白质,再将蛋白质溶液烘干,除去其中的水分,然后用这种蛋白质粉与其它成分及添加剂混合,制成可食性薄膜或涂层,用于食品包装。它们具有良好的强度、弹性和防潮性。

(6) 叶绿素塑料。德国科学家发明了一种经过叶绿素“染色”的塑料薄膜。绿色果蔬食品中,大都含有大量的叶绿素,而这种色素在光线照射下会发生感光氧化反应,分解食品中的能量,从而导致食品腐烂。将塑料薄膜用叶绿素以特殊方法进行“染色”,经过这种处理后的薄膜,用来包装食品就可以有效“截获”致使食品腐烂的光线,从而大大延长了食品保鲜期。

(7) 细菌塑料。英国科研人员开发出了一种 PHB 细菌塑料。它是先用糖培育出一种细菌,通过加工制成与聚丙烯相似的材料。该材料无毒,而且易于生物分解,是加工制作食品包装袋的理想材料,弃后对环境没有污染。

(8) 侦菌薄膜。这是一种可以侦查细菌的特殊薄膜,即在普通食品包装薄膜表面涂覆一层特殊涂层,使其具有能侦查细菌的特殊功能,如用于生熟肉类包装的侦菌薄膜,如果所包装的肉类食品已经不新鲜,有害细菌含量超出食品卫生标准,用这种薄膜包装则会使原来透明无色的包装薄膜变为警告色,使消费者知道肉类食品已不能食用。(软包网)