



高分子材料*

韩志超 董金勇 牛慧 程贺 黄晔 郑建芬 许杉杉

(中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘要 在 21 世纪,面对环境、能源、医药等愈演愈烈的全球性挑战,高分子材料在凸显其多功能及制造和价格优势的同时,也对其科研和发展提出了更高的要求,本文对大家比较熟悉也比较关心的若干方向做了简要评述。

关键词 高分子,材料,应用

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2011.07.021



韩志超研究员

20 世纪后半期,高分子材料在体积上已超过金属与陶瓷材料而成为人们衣、食、住、行等生活中不可缺少和替代的材料。高分子材料覆盖了从医用到食品,从包装、家居到交通工具等各个领域,但

其也带来了一些环保及回收方面问题。

到了 21 世纪,面对全球性的环境、能源、医药等诸多问题的挑战,高分子材料将更能凸显其轻质、多功能等特点,更能在未来能源、水资源、石油资源的可持续发展及环境保护上提供更多的应用,但同时也对高分子科研及发展提出了新的要求和挑战。

本文就高分子材料国内外近期的发展,尤其是中科院科研人员在若干方面的科研进展做一简要

评述。

1 聚烯烃合金化材料

虽然天然及可降解高分子材料研究在近十几年来受到了越来越多的重视,也取得了许多进展,但在市场应用上仍然仅限于一些简单的包装及一次性用品上。其原因既有价格问题,也有消费者的习惯问题。譬如,虽然我们可以把可生物降解的高分子材料用于汽车保险杠,但 3—5 年后即开始降解的汽车是不可能被接受的,所以在我们还无法做到用“外场”“开关”来开启降解之前,“可回收”及“可再用”就成为我们短期内(10—20 年或更久)的唯一选择。在结构高分子材料方向,聚烯烃的“合金化”,“高性能化”及“多样化”也就成为我们在汽车、轨道交通及家用(包括家电、居家建筑材料等)材料单一化的主要选择。

聚烯烃作为合成高分子材料中用量最大、应用范围最广的品种,自上世纪 50 年代工业化以来发展极为迅速,其制品在汽车、建筑、家电、包装和农业等领域得到广泛应用。近年来,随着全球范围内可持续发展和节能、低碳呼声的日益高涨,研发以

* 收稿日期:2010 年 12 月 22 日



聚烯烃釜内合金(由两种或两种以上烯烃单体在聚合反应器中直接聚合生成的多组分聚烯烃混合物)为代表的组成范围宽广、性能可调性强的高性能聚烯烃材料,以集约化应用替代多种高分子材料混杂使用,成为适应社会发展对高分子材料提出的可回收和可再利用要求的不二选择^[1]。

聚烯烃釜内合金材料的设计与合成,涵盖了催化化学、配位聚合反应化学、聚合工程学、高分子物理学等一系列学科内容,也代表了一个国家石化技术的发展水平。目前国际各大石化公司和科研机构都以聚烯烃釜内合金催化剂和聚合工艺的研发作为占据高性能石化产品合成领域制高点的重要策略,其科研投入巨大,新技术、新产品层出不穷。然而,我国聚烯烃釜内合金的基础和工程化研究均处于起步阶段,要想成功突破国外专利技术封锁、获得自主创新的聚烯烃釜内合金技术,面临极大挑战。

中科院化学所在聚烯烃催化剂领域拥有 30 多年的研究基础,自 2004 年起,即开展了具有自主知识产权的聚烯烃釜内合金新型 Ziegler-Natta/茂金属复合型催化剂的研究,在深入理解聚烯烃合成中的催化剂-聚合物之间构效关系等高分子物理问题和详细分析国内外专利技术的基础上,结合最新的催化剂合成和烯烃聚合技术,通过合理构建并有效调控聚烯烃釜内合金专用催化剂体系,控制聚合反应条件及过程,提出了全新概念的合成方法,开发了一系列具有自主知识产权的聚烯烃釜内合金制备技术^[2,3]。该项研究近期在国家高技术研究发展计划(“863”计划)的重点支持下取得重要进展,在汽车用聚烯烃釜内合金树脂制备技术的千吨级中试应用中,摸索出一条完全适用于我国现有聚丙烯工业装置的复合型催化剂体系制备聚烯烃釜内合金的合成路线,制备了性能先进的聚烯烃釜内合金

树脂,奠定了一体化聚烯烃釜内合金树脂在汽车塑料中广泛应用的技术和产业基础及推动我国石化工业技术进步的潜力,使我国高性能聚烯烃釜内合金的研发能力达到与发达国家同步的水平(图 1)。同时,也进一步促进了我国自有的聚烯烃釜内合金技术的发展,对未来提高国内企业参与国际市场竞争,提高产品应用档次具有重要的意义。

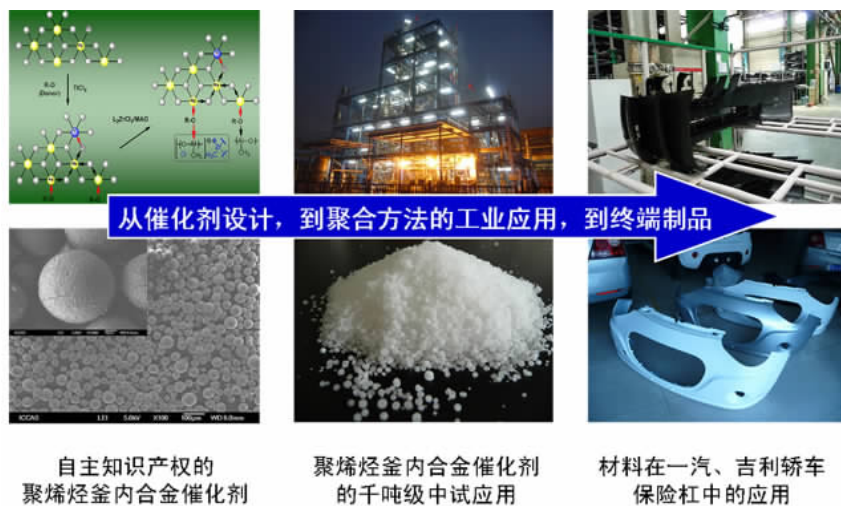


图 1 高分子材料

2 太阳能发电中的高分子材料

现代工业的发展一方面加大了对能源的需求,引发了能源危机;另一方面在常规能源的使用中释放出大量的二氧化碳气体,导致全球性的“温室效应”。为此,各国力图摆脱对常规能源的依赖,加速发展可再生能源。作为重要的可再生能源之一,太阳能是一种大有前途的清洁能源,因其能提供稳定的能源供应,故世界各国对太阳能发电充满了浓厚的兴趣。目前,人们根据选用的半导体,把太阳能电池的应用技术分为两大类,即晶体硅片和薄膜。尽管今天薄膜太阳能电池的市场份额不到 10%,但这种新的薄膜半导体有望很快找到它的特殊应用和最终的市场份额。在本文中,我们只对以高分子材料用于太阳能电池的研究做一些介绍。高分子材料因为具有质量轻、柔韧易加工性、制作工艺简单、低成本、可大面积制备等突出优点,在太阳能电池

材料中具有很强的竞争力。

2.1 国际发展现状及趋势

自从在本体异质结器件中发现光伏效应后,聚合物太阳能电池得到了较大的发展。这种类型的太阳能电池结构由 Heeger 小组^[4]在 1995 年提出,之后的 10 多年里,给体/受体本体异质结型器件(聚合物本体异质结型太阳能电池是一种基于电子给体/受体混合物薄膜的高效率有机光伏器件)已成为聚合物太阳能电池研究的主流,文献报道的最高能量转换效率从 2001 的 2.5%^[5],达到了 2007 年通过叠层器件的 6.5%^[6],及 2009 年的 6.77%^[7],但是相对于无机半导体太阳能电池的而言,效率还是很低,而且性能不够稳定。为了提高其能量转换效率,众多的化学家、物理学家从材料合成、器件结构、器件制备等角度入手,对聚合物太阳能电池相关材料和器件进行了深入研究,目前研究热点是聚合物光伏材料的设计与合成,PSC 器件结构的改进,制备过程和界面修饰及其他因素对界面、光敏活性层形态和器件性能的影响,PSC 光电转换机理等,希望最终获得高能量转化效率的 PSC 器件。而作为聚合物太阳能电池的主要组成部分,光敏活性层材料的改进、尤其是共轭聚合物光伏材料的结构和性能改进是 PSC 研究的一个重点。

近年来,大量用于光敏活性层的共轭聚合物材料被设计、合成出来,并被应用到光伏器件中。目前国际上聚合物太阳能电池领域的研究十分活跃,如奥地利 LINZ 大学的研究小组,他们用低带隙的共轭聚合物 PTPTB 与 PCBM 共混制成聚合物固体薄膜太阳能电池,达到 1% 的能量转换效率^[8];瑞典的 Chalmers 大学的研究小组用一种交替共聚物 PFDTBT 和 PCBM 共混制成了聚合物固体薄膜太阳能电池。这种电池得益于苝基材料高的迁移率以及共聚物 PFDTBT 增加了对太阳光的吸收,能量转换效率和开路电压都比较高,可以得到 2.2% 的能量转换效率^[9];美国的多家研究机构也在这一领域积极进行材料和器件的改进工作,期望可以得到高性能并且稳定的聚合物太阳能电池。新一代光伏技术开发在 DARPA (Defense Advanced Research

Projects Agency) 的支持下得到了很大发展,结合 Michael Graetzel 博士开发的“染料激活”电池和 Alan Heeger 博士开发的聚合物电池两种技术的新一代光伏电池,被认为是继晶体硅和薄膜光伏电池后的第三代光伏电池,有望开发出达到或者超过 20% 转换效率的低成本薄膜电池。

2.2 我国研究进展

国内在聚合物太阳能电池方面的研究起步较晚,但是目前许多科研机构在从事这方面的研究。如:中科院化学所的白凤莲、李永舫、郭志新教授的研究小组长期从事这一领域的研究,已从不同角度做出了很多优秀的工作。此外,华南理工大学的曹镛教授课题组从 2000 年开始从事聚合物固体薄膜太阳能电池的研究,他们在 MEH-PPV/PCBM 共混的聚合物太阳能电池上获得了较好的性能,能量转换效率最高为 3%^[10,11]。

2.3 未来发展趋势

聚合物太阳能电池能量转换效率与硅基太阳能电池相比还比较低,这也是聚合物太阳能电池市场化的瓶颈。这迫切需要我们合成出效率较高的光伏材料,并完善光伏材料和太阳能电池的光电转换机制和相关理论。只有将光电转换效率提高,增加稳定性,才可能大规模应用。目前聚合物太阳能电池的总体价格主要受两个因素影响:材料成本及加工过程成本。相比把材料加工成几百纳米厚的器件过程的成本而言,材料本身的成本并不是太高。有机半导体可以通过印刷技术将溶液加工成大面积的薄膜。这些技术本身比较便宜,并且比较容易实现。

从影响太阳能电池效率的因素考虑,目前太阳能电池效率低主要是由于使用的共轭聚合物存在太阳能光吸收效率低(吸收光谱与太阳光谱不匹配,吸收谱带较窄)和电荷载流子传输效率低(载流子迁移率低)的问题。同时器件也存在共轭聚合物和 PCBM 的聚集和它们之间不相容的问题。可通过分析和优化聚合物在溶液中的结构及分散程度^[12],得到均匀的薄膜结构。通过分析器件的微相结构,可以发现在给体-受体复合层中形成带微相分离



的连续的网络互穿结构,连续的网络结构提供了载流子分离并在相应电极收集的途径,因此可通过给体和受体的相形态来促进高效的聚合物太阳能电池和高效的光电探测器的设计和制作工艺。

3 聚合物分离膜在水处理领域中的应用

环境中各种资源的开发利用,对于人类的生存发展和生活质量的提高具有重要意义。但是由于过度开发,环境与资源已受到破坏。水危机将成为 21 世纪人类面临的重大问题,而我国是世界主要贫水国之一,人均水资源量只有世界平均水平的 1/4,加之大规模工业化产生的废水不能有效后处理,我国主要江河水系的水体均遭到了不同程度的污染,这不仅影响到我国社会经济的可持续发展,也影响到人民群众的健康和生活质量。因此,随着我国经济社会的快速发展,环境水资源问题已成为关系到我国经济可持续发展和人民健康的重大研究课题。

膜法水处理技术是净化污水、再生水资源的一个有效途径,具有分离效率高、能耗低、占地面积小、过程简单、操作方便、无污染等特点^[13]。自上世纪 60 年代开始大规模工业化应用以来,膜技术发展十分迅速,其品种日益丰富,包括反渗透膜、纳滤膜、超滤膜和微滤膜等主要品种。微滤膜孔径 0.1—1 微米,能截留悬浮物、细菌、部分病毒及大尺度的胶体的透过;超滤能截留 0.005—0.1 微米之间的颗粒和杂质,能有效阻挡住胶体、蛋白质、微生物和大分子有机物;纳滤膜孔径 1—10 纳米,能去除细菌、病毒及二价离子;反渗透是最精密的膜法液体分离

技术,它能阻挡所有溶解性盐及分子量大于 100 的有机物,而允许水分子透过,但同时需要能量的消耗来达到反渗透的效果。

分离膜材料分为无机膜和高聚物膜。无机膜材料品种少,主要有陶瓷膜、金属膜、分子筛碳膜等,目前使用的分离膜大多以高聚物作为膜材料。已研究过的可用于分离膜材料的聚合物有几百种,但目前用作商业膜的膜材料大约有 10 多种,主要有纤维素类、聚砜类、聚酰胺类、芳香杂环类、聚酯类、聚烯烃、含氟聚合物、硅橡胶等。用聚合物制备分离膜的方法很多,有相转化法、拉伸法、烧结法、核径迹法、复合膜化法等物理方法和共聚合、接枝聚合、界面缩聚、等离子表面聚合等化学方法^[14,15]。从结构形态上,分离膜的发展至今分为 3 个阶段:第一阶段是均质膜,膜的结构、化学组成上下完全相同,其缺点是透水量较低;第二阶段是 Loeb 和 Sourirajan 发明的浸沉凝胶相转化法(L-S 法),制造出皮层致密、支撑层多孔的非对称反渗透膜,其透水量比均质膜提高了近一个数量级,此方法将分离膜技术从实验室推向了大规模工业化生产和应用;为了提高过滤效率,1963 年 Riley 首先研制出超薄皮层和多孔支撑层分开制备的复合膜,皮层厚度一般为 50nm,最薄可达 30nm,这种复合膜是第三代分离膜。工业上根据膜组装形式的不同又开发出平板式、圆管式、螺旋卷式、中空纤维式等不同类型的膜组件,以适应实际应用中各种处理环境的需求,图 2 所示为陶氏中空纤维式超滤膜组件(图片来源:<http://www.dowwaterandprocess.com>)。

图 2 陶氏超滤膜——从滤膜到组件

我国膜分离技术的开发是从 20 世纪 60 年代开始的,从 60 年代反渗透膜的研究开发,到 70 年代各种膜及相应膜组件的开发研究,到 80 年代膜分离技术跨入实际应用,近半个世纪以来,我国的膜分离技术取得了巨大进展。

目前全国膜科学和技术的研究与开发单位已有上百个,中科院许多研究所也相继开展了膜技术方面的研究。大连化学物理所、上海应用物理所等单位分别与公司合作成立了膜技术研究中心,将产研结合,不断研发具有自主知识产权的膜技术,开发超滤、反渗透等膜组件并推向大规模工业化应用。目前工业上应用最广泛的分离膜大多是复合膜结构,基本选用以浸沉凝胶相转化法制备的聚砜膜作为支撑层,个别选用拉伸法制备的聚丙烯薄膜。中科院化学所在复合膜的结构设计及制备方面也开展了相关研究,利用电纺纳米纤维膜具有超大比表面积和孔隙率的特点,以其作为复合膜支撑层设计了不对称梯度膜结构,初步结果表明该结构的设计有利于提高膜的过滤效率,但此方法尚处于实验室研究阶段。

4 高分子材料在医药及医用器件中的应用

生物医用材料是人工器官和医疗器械的基础,迄今已有几千年的发展史,而生物医用高分子作为生物医用材料中发展最早、应用最广泛、用量最大的材料,鉴于其具有原料来源广泛、可以通过分子

设计改变结构、生物活性高、材料的性能多样等优点,是目前发展最为迅速的领域,已经成为现代医疗材料中的主要部分。对医用高分子材料的深入研究不但对探索人类生命奥秘具有重大意义,也可以带动功能性高分子产业链的深化发展。

医用高分子的发展大体可以分为 4 个阶段:一是被动地使用蚕丝、麻、棉、羊皮等天然高分子材料阶段,仅用于包扎等最简单的医疗护理;二是对纤维素、橡胶等天然高分子材料进行化学改性阶段,应用范围仍局限在医疗护理;三是人类大量研制合成高分子材料阶段,玻璃输液器、采血管等都在此时被高分子制品所取代,同时各种初级的人造器官,如假肢、假耳、修补片开始采用合成高分子材料;四是人类对高分子材料大普及、大扩展阶段,高分子材料成为人类社会继金属材料、无机材料之后的第三大医用材料,通过对材料生物相容性、功能性、稳定性、加工性等几个方面的研究,医用高分子材料成为医药及医用器件不可或缺的组成部分。

现代医学的进步已经越来越依赖于生物材料和器械的发展,医用高分子材料的应用更加广泛,需求量也随之越来越大。主要体现在以下几个方面:

(1) 用于人造器官,如心脏瓣膜、人工肾、人造皮肤、疝气补片等。我国在此领域起步较晚,仅在初级的组织工程支架材料方面投入较大,浙江大学、清华大学、中科院成都有机所等均有课题小组进行

图 3 心脏瓣膜、手术缝线、药物载体



相关研究,他们通过多层复合、共聚等手段将聚乳酸、聚乙内酯、海藻酸钠等生物相容性材料制备成支架材料,但仅考察了其潜在应用价值,距离实际使用仍有漫长的道路要走,尤其完整的人工器官研发还完全处于仿制阶段,缺乏自主创新的产品^[16-18]。

(2)用于医疗器械,如手术缝线、导尿管、检查器械、植入器械等。目前的手术缝线多数来自于丝素蛋白,其纤维不但具有优良的生物相容性,也具有有良好的力学强度;而可吸收缝线则主要采用聚乳酸,我国目前已经可以完全自主生产这几种缝线,同时在国内拥有较大的市场份额。植入防粘连材料、外用抗菌伤口包覆材料我国也有多个研究小组投入研究,开发的聚乳酸防粘连薄膜、银离子纳米抗菌敷料等均已获得中国国家食品药品监督管理局许可进入市场。

(3)用于如药物助剂,如药物控释载体、靶向材料等。我国在这方面的研发位于世界前列,中科院长春应化所研究人员利用静电纺丝技术制备的聚乳酸超细纤维可以包埋油溶、水溶药物,同时实现控制释放。中科院化学所研究人员通过调节嵌段聚合物的组成及比例,有效控制了材料的降解时间;通过修饰聚合物功能基团后制备的微球作为药物载体,能够实现随温度、pH值变化的选择性释放;通过将放射性核素与纤维膜材料联合,实现了术后防粘连和灭杀残余肿瘤细胞的双重功效^[19-21]。

从科研人员在国际期刊发表的论文档次及引用频次来看,我国在某些生物医用材料领域已达到国际前沿水平。然而由于医用高分子材料的研发周期一般较长,需要经过体外实验、动物实验、临床实验等不同阶段的试验,材料市场化需要经国家药品和医疗器械检验部门的批准,且报批程序复杂、费用高,所以生物材料的研发成本高、风险大,我国医用高分子材料的生产水平实际上依然十分低下,处于产量低、品种少、规格不全,且质量差、水平低的境地。随着科学的发展,新的材料不断推出,不但要认真研究新材料的生物安全性和使用范围,更重要的是从借用和改性逐渐进入分子设计和结构设计

层次开发新材料,同时也要结合实际临床需要,克服医用材料研发周期长、见效慢等缺点,真正做到产、学、研三者结合,推动我国医用高分子产业的发展,为中国的化学品研发开拓新方向。

主要参考文献

- 1 董金勇,牛慧. 新一代功能性聚丙烯催化剂的研发进展. 石油化工, 2010, 39(2): 116-125.
- 2 董金勇,刘继广,韩志超等. Polyolefin composite material and method for producing the same. 中国科学院化学研究所, WO 2006/047913.
- 3 董金勇,朱博超,张长军等. Process for preparation of polyolefin alloy. 中国石油天然气集团公司,中国科学院化学研究所. US 2008/0312390A1.
- 4 Yu G, Gao J, Hummelen J C et al. Polymer Photovoltaic Cells-Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. Science, 1995, 270: 1 789-1 791.
- 5 Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells. Applied Physics Letters, 2001, 78: 841-843.
- 6 Kim J Y, Lee K, Coates N E et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. Science, 2007, 317: 222-225.
- 7 Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. Nature Photonics, 2009, 3: 649-653.
- 8 Brabec C J, Winder C, Sariciftci N S et al. A low-bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes. Advanced Functional Materials, 2002, 12: 709-712.
- 9 Svensson M, Zhang F L, Veenstra S C et al. High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. Advanced Materials, 2003, 15: 988.
- 10 Zhou Q M, Zheng L P, Sun D K et al. Efficient polymer photovoltaic devices based on blend of MEH-PPV and C-60 derivatives. Synthetic Metals, 135: 825-826.

- 11 Zheng L P, Zhou Q M, Deng X Y et al. Synthesis of C-60 derivatives for polymer photovoltaic cell. *Synthetic Metals*, 2003, 135: 827-828.
- 12 Huang Y, Cheng H and Han C C. Temperature Induced Structure Evolution of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) in Dilute Solution and its Influence on Thin Film Morphology. *Macromolecules*, 2010, in press.
- 13 Richard W B. *Membrane technology and applications*. California: John Wiley & Sons, Ltd, 2004, 89-155.
- 14 郑领英,王学松.膜技术.北京:化学工业出版社,2000, 11-31.
- 15 Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 2006, 47, 2 217-2 262.
- 16 Siracusa V, Rocculi P, Romani S et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Biotechnology*, 2010, 28 (4), 189-197.
- 17 Mooney B P. The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics. *Biochemical Journal*, 2009, 418, 219-232.
- 18 Ray S S and Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(8), 962-1 079.
- 19 Dang J M and Leong K W. Natural polymers for gene delivery and tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, 58(4), 487-499.
- 20 Fujioka K, Maeda M, Hojo T, and Akihiko S. Protein release from collagen matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1998, 31(3), 247-266.
- 21 Liu X D, Yu W T, Wang W et al. Polyelectrolyte microcapsules prepared by alginate and chitosan for biomedical application. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(1), 126-139.

Polymeric Materials

Han Zhichao Dong Jiyong Niu Hui Cheng He Huang Yie Zheng Jiangfen Xu Shanshan

(Institute of Chemistry, CAS 100190 Beijing)

Abstract In the 21st century, human beings are facing ever increasing problems and challenges in the areas of Environmental protection, energy shortage and health care. Polymeric materials have shown their superiority in many functional uses, in simple manufacturing processing and also in the low affordable cost. But on the other hand, there are lots of demand and pressure on the research and development on polymer materials research. We will report in this article 4 selective areas of polymeric material which may be more familiar and concerned by the community.

Keywords polymer, materials, using

韩志超 中国科学院化学研究所研究员, 高分子物理与化学国家重点实验室主任, 清华大学双聘教授, 主持国家自然科学基金重大项目和国家大型科学仪器中心——中子散射谱仪中心建设工作; *Polymer* 亚洲区主编。主要研究领域为光散射在分子中的应用、高分子统计物理学、高分子动力学等。在 *SCI* 收录的各类期刊和论著中发表研究论文 300 余篇, 专利 20 余项。E-mail: c.c.han@iccas.ac.cn