

# 聚乳酸共聚增韧研究及其应用进展

张玥珺 余晓磊 赵西坡\* 彭少贤

(1.湖北工业大学材料与化学工程学院,绿色轻工材料湖北省重点实验室,武汉 430068;  
2.湖北工业大学绿色轻质材料与加工协同创新中心,武汉 430068)

**摘要** 聚乳酸(PLA)具有优异的生物可降解性、可吸收性、良好的力学性能和可塑性,但也存在脆性大、冲击强度较低等缺陷。通过共聚增韧改性的方式能够有效地改善上述缺陷,扩大其应用范围。综述了 PLA 共聚增韧的主要方法及研究发展现状,主要包括嵌段共聚、接枝共聚和交联增韧 3 种方法。介绍了改性后聚乳酸的在医学和包装工业上的应用。对未来聚乳酸共聚增韧发展方向作出展望,开发绿色化的合成工艺、降低生产成本、提高聚合物稳定性、寻找更合适的改性单体是研究重点。

**关键词** 聚乳酸,共聚改性,增韧

## Study on PLA copolymerization toughening and its application

Zhang Yuejun Yu Xiaolei Zhao Xipo Peng Shaoxian

(1.Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry,School of Materials and Chemical Engineering,Hubei University of Technology,Wuhan 430068;  
2.Collaborative Innovation Center of Green Light-Weight Materials and Processing,  
Hubei University of Technology,Wuhan 430068)

**Abstract** Polylactic acid(PLA) has fine biodegradable, bioabsorbable and fine mechanical properties, but it is brittle and has poor pliability. Thus, it has to be modified to enhance its pliability to expand its scope of application via the way of copolymerization. The main methods and recent research progress of toughening modification of PLA by copolymerization were reviewed, including the block copolymerization, grafting copolymerization and crosslinking toughening. The application of modified PLA in medicine and packaging industry was also introduced. In the future, it should focus on that the development of green chemical synthesis, reduced the production cost, improved the stability of the polymer and found a more suitable monomer.

**Key words** polylactic acid (PLA), copolymerization modification, toughening

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性、可降解性及生物可吸收性,且无毒、强度高、可塑性强。由于在水、氧气、微生物、光、酸、碱等多种条件下 PLA 会分解成水和二氧化碳,经过光合作用又会形成 PLA 的原材料,因此 PLA 是一种可循环的生物可降解材料,被广泛用于医疗保健、工农业、包装业和日常生活中<sup>[1]</sup>。PLA 的合成主要有两种不同的途径:(1)由丙交酯开环聚合,合成的 PLA 相对分子量分布较集中,分子量可达几十万甚至上百万,且综合性能优良,但丙交酯的制备过程用时较长、能耗大、成本高、限制了其广泛应用;(2)由乳酸(LA)直接缩聚,生产的 PLA 相对分子质量分布较宽且分子量较低,所得产物脆且硬,冲击强度和热稳定性都较

差,限制了其应用范围。因此,为了克服这些缺陷,PLA 的改性成为研究热点。

PLA 改性主要可分为两大类:(1)从微观分子结构上进行改性,通过共聚引入其他单体改变 PLA 分子结构,或通过交联、表面改性改变 PLA 分子链结构;(2)从宏观物质组成进行改性,通过共混、增塑、复合等方法,在 PLA 材料中加入某些官能团或助剂,有效地提高 PLA 应用性能。这两种方法都可改善 PLA 脆性,提高柔韧性,扩大其应用范围。共聚增韧改变了 PLA 分子链结构,比共混等方法更直接、彻底、有针对性地对 PLA 基体进行改性,从而提高 PLA 的综合性能。笔者主要综述了 PLA 共聚增韧的研究进展及其在医学和包装领域上的应用。

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51273060);湖北省教育厅重点项目(D20111407)

**作者简介:**张玥珺(1992-),女,硕士研究生,研究方向为反应性共混增韧聚乳酸。

**联系人:**赵西坡(1982-),男,博士,副教授,主要从事环境友好高分子材料高性能化和功能化。

## 1 共聚增韧改性

PLA 的共聚增韧改性是指在 PLA 主链上引入其他多种分子链,调节多种分子链的比例来改变聚合物的性能,或者利用共聚单体的特殊基团和性能来改性 PLA。通常柔性链段被引入到 PLA 分子链中,使 PLA 分子链的规整度下降,降低其结晶能力,PLA 分子间的相互作用被削弱,PLA 的玻璃化温度( $T_g$ )、熔点( $T_m$ )均降低,从而提高 PLA 的柔韧性。

### 1.1 嵌段共聚增韧改性

目前研究最多是通过嵌段共聚改性来提高 PLA 柔性和弹性。主要是通过 PLA 主链中引入柔性分子链作为软段,使 PLA 大分子链的规整度和结晶度降低。嵌段共聚物由硬段和软段组成,理想软段应与 PLA 不相容且具有优异的柔韧性、可生物降解性。

#### 1.1.1 开环共聚改性

开环共聚改性是指先将 LA 转化为丙交酯,然后丙交酯开环与含官能团的单体共聚。常见的共聚单体主要有含—OH 官能团的单体,如聚乙二醇(PEG)、聚己内酯(PCL)等;含环酯基和环酸酐类官能团的单体,如  $\epsilon$ -己内酯等。

宋谋道等<sup>[2]</sup>将  $D,L$ -丙交酯与 PEG 在催化剂作用下进行熔融开环聚合,制备出 HO-PLA-PEG-PLA-OH 三嵌段共聚物,当 PEG 含量为 7.7% 时,共聚物发生了屈服拉伸,材料的韧性提高,当 PEG 含量达到 11.7% 时,共聚物的断裂伸长率显著提高,达到 478%。Cohn 等<sup>[3-4]</sup>利用 PCL 或聚环氧乙烷(PEO)的链端羟基与 LA 开环聚合,将生成的三聚体与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)扩链得到多嵌段共聚物,共聚物的断裂伸长率高达 600%。焦明立等<sup>[5]</sup>将 PEG 与丙交酯聚合得到了三嵌段共聚物 PLA-PEG-PLA,利用制备的 OCN-PEG-NCO 扩链剂对 PLA-PEG-PLA 进行扩链反应,制备出了分子量可控的 PLA/PEG 多嵌段共聚物,共聚物的断裂伸长率随着 PEG 组分含量的增加而增加,其  $T_g$ 、冷结晶温度、 $T_m$  均有所降低。邹俊等<sup>[6]</sup>先将丁二酸和 1,4-丁二醇熔融缩聚合成聚丁二酸丁二醇酯(PBS)预聚物,再与  $L$ -丙交酯开环共聚,合成 PLA/PBS 嵌段共聚物 PLLA-co-PBS,随着柔性链段 PBS 含量的增加,PLLA-co-PBS 的结晶度提高,韧性有所改善。饶炬等<sup>[7]</sup>将 5-甲基-5-苄氧羰基-三亚甲基碳酸酯(MBC)与左旋丙交酯开环共聚制备 LA/功能化碳酸酯嵌段共聚物 P(LLA-MBC),因柔性链

段三亚甲基链的加入使聚合物更加柔软,当聚合物中 MBC 和 LLA 的摩尔比为 34:66 时,断裂伸长率高达 350%。李启燕等<sup>[8]</sup>以 PM-OH 为大分子引发剂,辛酸亚锡为催化剂通过叶立德活性聚合方法合成了含有端羟基的聚亚甲基,再与  $D,L$ -丙交酯开环聚合,最终得到结构可控的聚亚甲基/PLA 嵌段共聚物 PM-*b*-PLA。DSC 结果表明,PLA 链段的存在对 PM-*b*-PLA 中 PM 的结晶行为产生了重要影响,随着 PLA 组分的增加,结晶温度随之下降,柔韧性有大幅度提高。Odent 等<sup>[9]</sup>以  $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -CL)与  $D,L$ -丙交酯为单体,正庚醇、锡辛酸为促进剂,在 160℃ 下通过开环聚合制得共聚物 P[CL-co-LA],将其与 PLA 熔融共混制得 P[CL-co-LA]/PLA 复合材料。结果表明,PLA 共混物抗冲强度提升了 4 倍左右,断裂伸长率显著增高,分析其原因可能是存在带状橡胶微区。

#### 1.1.2 直接缩合共聚改性

通常通过具有羟基、羧基、氨基的有机小分子与 LA 发生缩合或具有功能基团的高分子与 PLA 直接共聚来改性 PLA。

Slivniak<sup>[10]</sup>以 LA 和蓖麻油为单体直接共聚来改性 PLA。结果表明,蓖麻油链段的引入使得分子间的相互作用力降低,同时也破坏了 PLA 整体结构的规整性,结晶度降低,共聚物的  $T_g$  降低,从而改善了 PLA 的柔韧性。Bishai 等<sup>[11]</sup>利用从豺狼枣发酵液中提取的纯化 LA 与腐殖酸(HA)在 100℃ 下进行直接缩聚反应制得 HA 的 PLA 共聚物。结果表明,共聚物的结晶度降低、柔韧性提高。Xiao 等<sup>[12]</sup>利用  $L$ -聚乳酸(PLLA)、共聚物聚(丁二酸丁二醇酯-己二酸丁二醇酯)(PBSA),以 1,4-丁二醇(1,4-BDO)和 HDI 作为扩链剂,通过扩链/耦合作用合成 PLLA 预聚物(HO-PLLA-COOH),作为硬段;由乙酸(SA)、己二酸(AA)和 1,4-BDO 通过熔融缩聚制成具有两个端羟基的无规共聚物 PB-SA60,作为软段。然后使用 1,4-BDO 作为扩链剂,对 PLLA 预聚物进行扩链,得到含有一个酯酰胺连接体和两个端羟基的 PLLA 二聚体。最后由 PLLA 二聚体和 PBSA 预聚物利用 MDI 作为扩链剂,发生扩链/耦合反应,形成多嵌段共聚物 P(LLA-*mb*-BSA),其断裂伸长率随 PBSA 组分的增加而显著增加。

嵌段共聚具有多种嵌段原有的性质,使共聚物有多种优异性能,但是调控嵌段共聚组成结构相对较难。

## 1.2 接枝共聚改性增韧

接枝共聚也是一种对 PLA 有效增韧的方式,在 PLA 主链上接枝其他聚合物的支链或各种类型的功能化侧基(如羧基、氨基、羟基等),改变 PLA 的主链结构,使两者性能互相取长补短,提高 PLA 的断裂形变和断裂能,从而实现增韧的目的,使 PLA 获得优异的综合性能。根据接枝方法不同,主要有溶液接枝和熔融接枝两种类型。

### 1.2.1 溶液接枝法

Qi 等<sup>[13]</sup>使用一种新型溶剂热合成方法,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,氯仿为溶剂,在 1120℃ 下反应 5h 制得了 SEBS-g-PLA 接枝共聚物,当 SEBS/PLA/BPO 质量比为 10:4:1 时,共聚物拉伸强度和断裂伸长率均最高,增韧效果最佳。Li 等<sup>[14]</sup>通过开环接枝共聚制备新型可生物降解的淀粉接枝共聚物 St-g-PLA,然后将其与 PLLA 共混,共混物的抗拉伸强度和断裂伸长率大幅度提高,改善了 PLA 的韧性。彭少贤等<sup>[15]</sup>在  $N_2$  气氛和升温条件下,把单体 AA 和引发剂 BPO 依次加入 PLA 的四氢呋喃溶液中进行长时间反应,经乙醇沉淀和抽提处理后,得到接枝共聚物 PLA-g-AA。彭朝荣等<sup>[16]</sup>以甲醇为溶剂,采用辐射接枝法制备 PLLA/*N*-乙基吡咯烷酮(NVP)接枝共聚物 PLLA-g-NVP,共聚物结晶度下降,共聚物的冲击强度和断裂伸长率均提高。

### 1.2.2 熔融接枝

赵宇超等<sup>[17]</sup>使用转矩流变仪,用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)熔融接枝 PLA,制备具有较高接枝率的 PLA-g-GMA 共聚物,结果表明,随 GMA 用量的增加,PLA-g-GMA 的拉伸强度先增加后减少,当 GMA 含量为 2% 时拉伸强度达到最大 53.31MPa。Ding 等<sup>[18]</sup>使用氯化亚锡( $SnCl_2 \cdot H_2O$ )作为催化剂,通过聚乙烯醇(PVA)和 LA 熔融缩聚制备了 PVA-g-LA 接枝共聚物,共聚物表现出较低的  $T_g$ 、 $T_m$  及较高的分解温度( $T_d$ ),改善了共聚物的加工性能。

溶液接枝过程中通常需要加入有机溶剂,最终产物中残留的溶剂难以除尽,后处理相对复杂,成本较高。熔融接枝相对而言工艺流程较简便。

## 1.3 交联共聚

通过交联的方式使 PLA 链段之间通过化学键连接形成网状结构,束缚分子链的运动,从而有效提高材料的力学性能和热稳定性。

Zhong 等<sup>[19]</sup>将 *L*-丙交酯通过化学交联开环聚

合接枝到羟基磷灰石纳米粒子(n-HAP)表面,这是由于 HAP 颗粒的表面上存在羟基,在催化剂辛酸亚锡的作用下可以产生交联反应。Bhardwaj 等<sup>[20]</sup>以聚酐(PA)为交联剂,用熔融的 HAP 与 PLA 发生交联,对 PLA 进行增韧改性。研究表明,与 HAP/PLA 的简单共混物相比,经交联的共混物 HAP/PLA/PA 的生物相容性更好,断裂伸长率高达 847%,柔韧性有明显的改善。Huang 等<sup>[21]</sup>成功制备了 PLA-聚蓖麻油接枝共聚物(PCO-g-PLLA),然后将共聚物与 PLLA 共混后形成交联结构。实验结果表明,当共混物中加入 10%~20% 的 PCO-g-PLLA,共混物的断裂伸长率可达 60%~130%,而拉伸强度维持在 40MPa 左右,共聚物在共混物中均匀分散产生的强界面相互作用以及 PCO 与 PLLA 的交联结构,对于韧性的提升均起到重要作用。Cannizzaro 等<sup>[22]</sup>在 PLA 主链上引入聚赖氨酸链段,使聚赖氨酸侧链上的氨基发生交联反应,得到了交联结构的 PLA。

交联改性能避免共聚改性的繁琐,克服简单共混存在的缺陷,为 PLA 的增韧改性提供了一条更加方便、快捷的途径。

## 2 共聚增韧 PLA 的应用

不能自然降解的塑料垃圾已对地球构成不同程度的污染。因此,PLA 作为可完全生物降解性的材料,在包装薄膜、医用材料、食品容器、农药化肥缓释材料等领域应用广泛。

### 2.1 包装领域

一次性容器和各种包装薄膜因使用分散、难以回收,成为导致“白色污染”的首要因素。PLA 不仅可以完全生物降解,而且性能可以与聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯相媲美,具有良好的透明性,适用于吹塑等各种加工方法。

### 2.2 生物医学领域

PLA 是一种与人体有良好的相容性的无毒聚酯类材料,具有良好的生物降解性、生物相容性和生物可吸收性。PLA 可以在人体内发生酶降解或化学降解,不需外科手术除去,因此广泛用于药物缓释、手术缝合线及骨折内固定材料等生物医用高分子材料方面。

邓联东等<sup>[23-24]</sup>利用聚乙二醇单甲醚(mPEG)直接熔融共聚改性 PLA,并将制得的共聚物应用于药物控制缓释。王勤等<sup>[25]</sup>将 PEG 引入 PLA 中改善体系的亲水性,使其更适合用于组织工程支架材料。

Suesat 等<sup>[26]</sup>在聚合物中加入少量的增塑剂、PLA (低相对分子质量)或无机盐,能够有效地改善缝合线的柔韧性。

增韧后的 PLA 材料已在医学材料、工业农业等领域得到了应用,相信随着改性方法和应用性能研究的不断深入,PLA 将更为广泛地替代石油化工类材料,无论在经济效益,还是社会效益上,都具有深远的意义<sup>[27]</sup>。

### 3 结语

综上所述,微观分子结构上对 PLA 进行的增韧改性是研究的重点。用以改性的物质常含有长的亚甲基链或不规则大分子,引入后可破坏聚合物的规整性,使分子链上功能基团间隔变大,相互吸引力变小,可从根本上改变 PLA 的脆性,且改性后的聚合物性能稳定。但这种改性方法也存在反应流程较复杂、成本高、污染重等不足,改性方法及综合性能还不能满足实际应用的需求。因此,未来的研究方向应围绕着开发绿色环保的合成工艺、降低生产成本、寻找更合适的改性单体而展开。

### 参考文献

- [1] Mano J F. Structural evolution of the amorphous phase during crystallization of poly(L-lactic acid): a synchrotron wide-angle X-ray scattering study[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(26): 2567-2572.
- [2] 宋谋道,朱吉亮,张邦华,等.聚乙二醇改性聚乳酸的研究[J].高分子学报,1998(4):454-458.
- [3] Cohn D, Hotohely-Salomon A. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers[J]. Biomaterials, 2005, 26(15): 2297-2305.
- [4] Cohn D, Hotohely-Salomon A. Biodegradable multiblock PEO/PLA thermoplastic elastomers: molecular design and properties[J]. Polymer, 2005, 46(7): 2068-2075.
- [5] 焦明立,郑瑾,杨凯,等.PLA/PEG 多嵌段共聚物的合成与表征[J].中原工学院学报,2009,20(5):1671-6906.
- [6] 邹俊,魏芸,吴毅炳,等.聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯嵌段共聚物的合成与表征[J].塑料工业,2013,41(5):1005-5770.
- [7] 饶炬,龚飞荣,陈建定,等.环状碳酸酯共聚改性聚乳酸性能[J].华东理工大学学报,2009,35(2):1006-3008.
- [8] 李启蒸,张国艺,黄晋,等.结构可控的聚亚甲基/聚乳酸嵌段共聚物的合成及其性能研究[J].化学学报,2011,69(4):497-502.
- [9] Odent J, Leclère P, Raquez J M, et al. Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(4): 914-922.
- [10] Slivniak R. Lactic acid and ricinoleic acid based copolyesters[J]. Macromolecules, 2005, 38(13): 5545-5553.
- [11] Bishai M, De S, Adhikari B, et al. Copolymerization of lactic acid for cost-effective PLA synthesis and studies on its improved characteristics[J]. Food Sci. Biotechnol, 2013, 22(1S): 73-77.
- [12] Xiao Z, Wu B, Wu L, et al. Poly (L-lactic acid)-block-poly (butylene succinate-co-butylene adipate) multiblock copolymers: from synthesis to thermo-mechanical properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(9): 3550-3558.
- [13] Qi R, Luo M, Huang M. Synthesis of styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer-g-poly(lactic acid) copolymer and its potential application as a toughener for polylactic acid [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(5): 2699-2706.
- [14] Li C, Qiu X, Deng M, et al. The starch grafted poly(L-lactide) and the physical properties of its blending composites[J]. Polymer, 2005, 46(15): 5723-5729.
- [15] 彭少贤,池彩云,应继儒,等.丙烯酸接枝聚乳酸的初步研究[J].现代塑料加工应用,2006,18(4):19-21.
- [16] 彭朝荣,王静霞,陈竹平,等.聚-L-乳酸辐射接枝 N-乙基吡咯烷酮的研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,2009,27(2): 75-78.
- [17] 赵宇超,张举,吴智华.甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸共聚物的制备与表征[J].工程塑料应用,2014,42(1):1001-3539.
- [18] Ding J, Chen S C, Wang X L, et al. Synthesis and properties of thermoplastic poly(vinyl alcohol)-graft-lactic acid copolymers [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(2): 788-793.
- [19] Zhong K H, Qiu X, Sun J, et al. Grafting polymerization of L-lactide on the surface of hydroxyapatite nano-crystals[J]. Polymer, 2004, 45(19): 6699-6706.
- [20] Bhardwaj R, Mohanty A K. Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer-based nanostructures[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2476-2484.
- [21] Huang S, Sun H, Sun J, et al. Biodegradable tough blends of poly(L-lactide) and poly(castor oil)-poly(L-lactide) copolymer[J]. Materials Letters, 2014, 133(73): 87-90.
- [22] Cannizzaro S M, Pandera A R, Langer R, et al. A novel biotinylated degradable polymer for cell-interactive applications[J]. Biotechnol and Bioeng, 1998, 58(5): 529-535.
- [23] 邓联东,姚芳莲,孙多先,等.聚乙二醇单甲醚-聚(D,L-乳酸)嵌段共聚物的研究[J].中国生物医学工程学报,2005,24(6): 736-739.
- [24] Deng L D, Li A, Yao C, et al. Methoxy poly(ethylene glycol)-b-poly(L-lactic acid) copolymer nanoparticles as delivery vehicles for paclitaxel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(5): 2116-2122.
- [25] 王勤,王传栋,刘阳,等.聚乙二醇改性聚乳酸嵌段共聚物的合成与亲水性研究[J].化工新型材料,2012,40(7):81-84.
- [26] Suesat J, Phillips D A S, Wilding M A, et al. The influence of yarn-processing parameters on the tensile properties and structure of poly(L-lactic acid) fibres[J]. Polymer, 2003, 44(19): 5993-6002.
- [27] 卓仁禧,尹超,吴颖楠,等.聚乳酸眼科植入材料的制备及其降解性能[J].应用化学,1997(2):102-104.

收稿日期:2017-06-02

修稿日期:2017-06-24

消  
息  
报  
道宁波材料所在高丰度钕混合  
稀土永磁材料研发和  
产业化方面取得新进展

近日,中国科学院宁波材料技术与工程研究所稀土磁性功能材料实验室针对南方离子型中、高钕矿的特点,在高丰度钕混合稀土永磁材料研发和产业化方面取得系列进展,通过对硬磁主相的结构设计与界面分布的优化调控,开发出具有优异耐温特性的高矫顽力磁体,突破了高丰度稀土元素在永磁领域的应用瓶颈。

烧结 Nd-Fe-B 永磁体的磁性能取决于磁体的相组成及微观结构,而磁体相组成和微观结构主要由制备过程中合金元素冶金行为控制,研究人员首先系统研究了高丰度稀土元素 La/Ce/Y 在磁体制备过程中的分布及迁移特征,澄清其对合金成相及微观组织结构的影响规律。研究发现在速凝过程中,La 和 Ce 在合金的晶界相中大量富集,Y 主要富集于合金的 2:14:1 主相中,分析表明 Y 的引入可以稳定四方相,避免 La、Ce 对硬磁相结构的破坏。在后续工艺过程中,Y 则进一步从晶界向主相晶粒内部偏聚。

基于对该冶金行为特征及磁体反磁化机理的认识,研究人员进一步提出了 Y 在主相内部偏聚的结构设计思路,并获得了 Y 偏聚于主相晶粒核心的核壳结构,晶粒表层的较低的 Y 含量使得主相晶粒具有更高各向异性场的壳层区域,能够有效抑制晶粒表面的反磁化形核过程,增强磁体的矫顽力。

进一步通过合理设计晶界成分,利用晶界相区域的溶解析出作用,解决由于晶粒生长及稀土钕元素强烈的迁移偏聚行为造成的晶粒黏连、晶界相缺失及偏聚的难题,成功实现了连续均匀的晶界相对核壳结构硬磁相的包覆,有效增强了晶粒间的磁隔离效应,使得高丰度钕混合稀土磁体表现出较高的室温矫顽力及优异的耐温特性,在 Y 替代 Nd 40% 之内均可获得最大磁能积大于 40 MGOe 的磁性能,Y 替代 15% Nd 获得矫顽力大于 17 kOe 的磁性能,综合性能优于 Ce 取代磁体。该研究结合主相结构调控及晶界增强技术,解决了高丰度稀土磁体成相难及结构不均匀的问题。(新型)

苏州纳米所在薄膜光伏界面材料  
方面取得研究进展

在有机太阳能电池中常用的溶液法界面材料为金属氧化物纳米材料和聚合物/小分子类有机界面层材料。这两类界面材料在实际应用中都存在着优缺点,比如金属氧化物纳米材料表面缺陷多,容易聚集;有机类界面材料厚度控制严格,且最有厚度在 10 nm 以内,不适合于印刷法制备。

针对这些问题,中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所骆群副研究员和马昌期研究员开发了基于金属氧化物纳米颗粒和聚合物的纳米复合界面材料,系统研究了空穴传输型以及电子传输型复合材料的结构组成、物化特性、光电性质等。结果表明该类复合材料具有优异的成膜性能和光电特

性。将金属氧化物纳米材料与聚合物进行复合,一方面可以缓解金属氧化物纳米材料的团聚现象;另一方面避免了聚合物材料由于导电性原因在薄膜厚度方面的限制。该类材料用于有机和钙钛矿薄膜电池中,可降低器件性能与界面层厚度之间的依赖性,这将有助于降低印刷工艺的难度,提高工艺的重复性和电池良品率。

由于复合界面材料良好的成膜性、可印刷性能和导电性能,该研究团队进一步将这类材料用于全涂布有机太阳能电池中,发现印刷纳米银线网络在该类界面层上表现出更均匀的分布。基于这一特性,该研究团队结合涂布的界面层和喷涂的纳米银线电极,制备了高性能的半透明全涂布有机太阳能电池,验证了全溶液法制备高效半透明有机薄膜光伏电池的可行性。

最近,针对印刷薄膜应用要求界面材料墨水具有长时间的稳定性以及低的厚度依赖性,该研究团队提出了金属氧化物纳米材料的表面化学接枝修饰的新思路,将具有化学功能的表面接枝单元直接修饰在纳米金属氧化物表面,从而提高了有机-无机复合纳米材料的化学稳定性以及功能可修饰性能。

该工作选择了氧化锌为研究对象,选用硅烷偶联剂对其进行修饰。溶液方法合成的氧化锌纳米颗粒表面含有大量的羟基,易于导致纳米材料的团聚,以及吸附大量氧,从而引起墨水稳定性不理想,以及器件界面电荷累积。该研究团队通过表面羟基与硅氧烷基的配体交换,获得一类基于硅烷偶联剂修饰的氧化锌纳米材料。(新型)

福建物构所基于电子束刻蚀  
实现中空核壳结构稀土上转换  
纳米晶的原位构筑

在国家自然科学基金杰出青年科学基金、科技部 973 计划、中科院战略性先导科技专项和创新国际团队等项目支持下,福建物构所中科院功能纳米结构与组装重点实验室陈学元研究小组和王元生研究小组合作,徐金博士等通过电子束辐照核壳结构稀土上转换纳米晶(NaLuF<sub>4</sub>:Gd/Yb/Er@NaLuF<sub>4</sub>:Nd/Yb@NaLuF<sub>4</sub>)发现同质包覆核壳结构纳米晶其内核与壳层界面处依然存在大量晶体缺陷,并且该界面缺陷浓度甚至高于内核中体相缺陷的浓度。

在此基础上,研究者们巧妙地利用这种界面缺陷调控,借助电子束刻蚀首次实现了在碳膜衬底上原位构筑中空核壳结构稀土上转换纳米晶。在一定功率密度的电子束辐照下,预先沉积于碳膜衬底上的核壳结构稀土上转换纳米晶由实心球体快速转变为中空核壳结构,整个过程在 30 秒内即可完成,并且中空核壳结构纳米晶依然保持原有的晶体结构。

通过对纳米晶由实心向中空核壳结构转变过程的原位透射电镜观察,并结合理论模型分析,研究人员进一步揭示了该中空核壳结构形成的微观机制:当纳米晶受到高能电子束辐照时,纳米晶中的 Ln(稀土原子)、F、Na 原子在与电子碰撞过程中获得动能后挣脱晶格束缚而发生原子迁移或溅

射,进而在纳米晶中形成孔洞。

由于核壳结构纳米晶中核壳界面处存在大量缺陷,当受到电子束辐照时,核壳界面处晶格原子挣脱晶格束缚而发生原子迁移或溅射的几率显著增加,因此在该界面及其附近处优先快速形成球对称的空心结构,最终实现纳米晶由实心向中空核壳结构的转变。该项研究结果表明,基于核壳结构纳米晶的界面缺陷调控利用电子束对纳米晶进行原子尺度刻蚀,是一种原位构筑中空核壳结构稀土上转换纳米晶的行之有效的办法,该方法将为纳米器件应用领域中原位构筑特殊结构功能化纳米晶提供新思路。

(新型)

## 南京工业大学:单一小分子 材料能发出多重荧光

过去,人们需用多种不同材料才能发射出不同波长的荧光,现在只需一种结构单一、便宜易得的“小分子”荧光染料,就能实现从绿光到近红外光的多重荧光发射。南京工业大学先进材料研究院黄岭教授和刘志鹏副教授与南京大学沈珍教授合作完成的这一成果,颠覆了人们对传统发光理论的认知,相关论文日前发表在《自然·通讯》上。

过去,想要得到红光到近红外光,只有靠结构复杂的“大分子”材料才能发出。课题组利用一种经过芳基修饰的氟硼荧光染料,首次实现了从绿光到近红外光的多重荧光发射。令人惊奇的是,这些多重发射峰不仅可以被不同的激光光源照射产生,而且多重发射峰之间存在“多米诺”式的能量转移过程,这使它将来的应用前景更为广阔。

课题组研究发现,造成上述现象的原因是,光照条件下,这种芳基修饰的氟硼荧光染料分子,在聚集状态能够产生多种具有不同能量的聚集体(如二聚体、三聚体等),而这些不同能量的聚集体的产生,可能是染料能够实现多重荧光发射的主要原因。

这一发现,改变了人们对于“小分子”只能发出蓝光或绿光,只有结构复杂的“大分子”才能发出红光或者近红外光的看法。这种小分子荧光染料,有望在新一代照明显示、生物成像、疾病诊疗等领域得到广泛应用。将来若用于电视屏幕上,只用这一种材料就可使屏幕色彩更鲜艳明快、更多姿多彩;若将这一小分子染料放进血管,就可以让医生透过血管中荧光信号的变化,更准确清晰地看到机体中病变的部分。

(新型)

## 大连化物所生物分子功能研究取得新进展

近日,中国科学院大连化学物理研究所生物技术部转化医学科学研究中心生物分子功能研究组(1833组)朴海龙研究员团队与大连医科大学附属第一医院肝胆外科谭广教授团队合作,解释了肝癌细胞中去泛素化酶 USP10 的生物分子功能及分子机制。

肝癌是异质性强、死亡率高的难治性恶性肿瘤,我国肝癌患者的 5 年生存率仅为 15% 左右。这在很大程度上是由于肝癌切除术后的高复发率、高转移率以及缺乏有效的治疗

药物。

雷帕霉素靶蛋白(mTOR)是一个细胞生长、代谢的中央控制器,也是公认的抗癌药物的主要靶点,mTOR 信号通路高度激活是肝癌发生的关键驱动因素之一。然而,mTOR 上游基因 PIK3CA 和 PTEN 在肝癌中的突变率低,因此 mTOR 过度激活的机制仍不清楚。该研究团队在对泛素-蛋白酶体降解途径的研究中发现,mTOR 在肝癌中的异常激活与去泛素化酶 USP10 在肝癌中的低表达密切相关,并且 USP10 的表达与肝癌预后呈显著负相关。

而后通过一系列生物信息学、细胞分子生物学及肿瘤生物学研究发现,USP10 通过去泛素化 mTOR 上游的两个关键调控蛋白分子 AMPK $\alpha$  及 PTEN 来参与 mTOR 的激活抑制。该研究结果揭示了 USP10 是肝癌的一个重要抑癌基因,可作为一个以 mTOR 为治疗靶点的生物标记物,对以 mTOR 为靶向的肝癌治疗有着潜在的指导作用。

(新型)

## 化学所在细胞膜伪装的 纳米生物材料用于高选择性 抗肿瘤光动力治疗方面取得新进展

光动力治疗的突出优势是在光敏剂的作用下,通过光照进行高选择性的抗肿瘤治疗,副作用小,已被广泛应用于临床,尤其是对体表肿瘤或局部病变组织的治愈效果更佳。然而,光敏药物依靠载体在体内运输往往受到免疫清除的制约,导致药物输送障碍与效率降低,影响治疗效果。因此,如何提高光敏药物在肿瘤部位的聚集,已成为一个重要的研究课题。

化学所胶体、界面与化学热力学国家重点实验室课题组科研人员长期致力于光敏药物载体的设计、组装与应用,取得了系列进展。在此基础上,该研究组通过分离天然红细胞膜及囊泡化,实现磁性介孔硅纳米粒子表面的红细胞膜重组,并用于光敏药剂的负载与高效运输及肿瘤的光动力治疗。

利用“取之于体,用之于体”和“免疫欺骗”的思路,红细胞膜伪装的磁性纳米载体可以像红细胞一样在血液中长时间循环,躲避免疫系统的识别与清除。在外界磁场引导下,内部负载光敏剂的磁性纳米载体高效富集在肿瘤部位。光照下,原位产生的活性氧立即引发胞内毒素,抑制肿瘤细胞的扩增与繁殖,而导致肿瘤组织的坏死。该组装体成功地引入仿生伪装理念,有效地利用红细胞膜的免疫学特性和磁场诱导作用,增强肿瘤部位的高通透性和滞留效应(EPR 效应),提高光敏药剂的递送效率和光动力治疗效果。

(新型)

## 南开/伦敦大学联合研究团队: “可降解”人工血管能“再生”血管组织

在心血管疾病的治疗过程中,植入人工材料或器械已十分常见,但小口径人工血管由于“再狭窄”发生率高,目前尚未有成功的临床应用。研发可促进血管再生的新型植入材料,已成为世界范围人工血管研究的热点领域。

南开大学心血管生物材料团队与英国伦敦大学国王学院血管生物学研究团队,利用一种血管再生重构中具有关键

作用的蛋白 Dickkopf 3(DKK3),构建了具有递送 DKK3 功能的人工血管,并通过体内血管移植模型考察了这一蛋白,在诱导血管祖细胞(VPC)定向迁移和促进组织再生方面的重要作用。

该团队首次提出了 DKK3 通过与血管祖细胞表面的 CXCR7 受体结合激活下游相关信号通路,从而诱导 VPC 迁移的机制。此外,科学家还发现,血管祖细胞中的组蛋白去乙酰化酶 7(HDAC7)的 mRNA 可以选择性翻译产生一个含有 7 个氨基酸分子的多肽。这个多肽能够诱导 VPC 的迁移和向血管内皮细胞方向分化,从而有效促进人工血管的内皮化形成。这一研究也将大大提速“可降解”人工血管的开发与临床医用进程。

(新型)

## 剑桥大学:钕钨氧化物有助研制 更安全快充电池

据英国剑桥大学官网近日消息,该校研究人员在最新一期《自然》杂志上撰文指出,钕钨氧化物拥有更高的锂通过速度,可用于研制更快速充电的电池,而且,该氧化物的物理结构和化学行为有助他们深入了解如何构建安全、超快速充电电池。

在寻找新电极材料时,研究人员通常尝试使材料颗粒变得更小,但制造含有纳米粒子的实用电池很困难:电解液会产生更多不必要的化学反应,因此电池的使用寿命不长,而且制造成本也很高。最新研究中使用的钕钨氧化物具有坚硬而开放的结构,其不捕获插入的锂,并且粒子的大小比许多其他电极材料更大。

研究第一作者、剑桥大学化学系博士后研究员肯特·格里菲斯解释说:“许多电池材料都基于相同的两个或三个晶体结构,但这些钕钨氧化物根本不同。氧化物通过氧气‘支柱’保持打开,使锂离子能以三维方式穿过它们,这意味着更多锂离子可以穿过,且速度更快。测量结果也显示,锂离子通过氧化物的速度,比在典型电极材料高几个数量级。”

除了高锂迁移率外,钕钨氧化物也易于制造。格里菲斯说:“许多纳米粒子结构需要多个步骤来合成,但这些氧化物很容易制造,不需要额外的化学品或溶剂。”

目前锂离子电池中的大多数负极都由石墨制成,石墨具有高能量密度,但当以高倍率充电时,往往会形成被称为“枝晶”的细长锂金属纤维,这会造成短路并导致电池着火,甚至发生爆炸。

(新型)

## 外媒:高分子材料内部结构 影响太阳能电池效率

据美国科学促进会科技新闻共享平台近日报道,一个集合法国、俄罗斯和哈萨克斯坦材料科学家的国际团队发现,高分子聚合物内部结构排列有序,可使有机太阳能电池的效率得以大幅提升。这项最新研究发表在《材料化学学报 A》上。

太阳能电池板和蓄电池是当下前景最被看好的两种发电方式。截至 2017 年,全球安装的太阳能电池板发电总功率达到 400kW。太阳能行业的飞速发展,主要依赖于电池价格的持续降低和其效率的不断提高。

引进新材料是改善太阳能系统的一种方式。在太阳能电池板中,将光能转化为电能所需的基本元件是光伏电池或太阳能电池,它们主要由多晶硅组成,多晶硅是一种硅的高纯度多晶形式。据了解,目前科学家们正忙于寻找多晶硅的替代材料,而具有光伏特性的有机高分子材料则是其中主要候选者之一。

研究人员表示,在聚合物中加入氟原子可有效地提高太阳能电池的效率。该方法被称为氟化反应,曾被证实可增强聚合物光伏性能,但其中原理却少有人知晓。该项新研究则阐明了氟化反应通过改变材料内部结构,对于电池效率产生的积极影响。

研究团队经过多次实验,选择出光伏特性更好的有机高分子材料,并对其微观结构进行进一步研究。经过 X 射线分析,发现该种高分子聚合物内部结构排列更加有序。与此同时,其分子的电荷载体具有较好的流动性,使材料可以更好地进行导电。对于太阳能电池,这无疑是一个巨大的优势。

研究人员之一、莫斯科物理技术学院功能有机复合材料实验室负责人和法国国家科学研究中心主任迪米特里·伊万诺夫教授说:“这项研究的挑战在于选择能够提高电池效率的分子能级以及研制出能使电荷传输到电极的超分子结构。”

(新型)

## 麻省理工:新光控聚合物能转换特性

美国麻省理工学院研究人员近日在《自然》杂志上发表研究论文称,他们开发出一种新型聚合物,能够在不同波长光线照射下改变其结构,在刚性和柔性两种状态间转换。

聚合物的许多特性,如硬度和膨胀能力,都受其拓扑结构、即材料组成部分的排列方式的控制。通常,材料一旦形成,其拓扑结构就不能可逆地改变。而此次麻省理工学院化学教授杰里迈亚·约翰逊带领研究小组却创建出一种可在两种不同拓扑状态间可逆转换的材料。

约翰逊几年前曾和同事一起开发出一种新材料制备技术,将附着在配体上的聚合物与钇原子结合,形成刚性笼状簇,然后通过柔性聚合物将这些笼状结构连接在一起,最终形成被称为“polyMOCs”的新型聚合物。在新研究中,研究小组利用同样方法,设计出结构可在两个不同大小笼状簇(一个含有 24 个钇原子和 48 个配体分子,另一个含有 3 个钇原子和 6 个配体分子)间可逆转换的材料。而实现可逆转换的关键,则是被纳入到配体中的名为 DTE 的光敏分子。当 DTE 暴露在紫外线下时,它在配体中呈环状,会增加配体上的氮分子与钇键合的角度,形成大的团簇;而当 DTE 暴露在绿色光下时,原本的环会被破坏,氮与钇键合的角度变小,进而重新形成较小的团簇。这个转换过程大约需要 5 个小时。但在逆转换时,每次都会有小部分聚合物不能转换。研究人员称他们一共可完成 7 次逆转换。

研究人员发现,当材料结构处于大簇状态时,它是刚性的;而处于小簇状态时,则会变得十分柔软,在加热时甚至可以流动,这意味着其可以被切割,并会在温和加热后自愈。

(新型)