

可拉伸高分子材料接连突破,可穿戴电子设备前景可期

——2017年高分子材料研发热点回眸

胡建华

复旦大学高分子科学系,上海 200433

摘要 高分子材料作为重要的新型全能材料,已广泛应用在人们生活的方方面面。2017年高分子科学领域硕果累累,超分子聚合物、石墨烯、高性能材料、纳米多功能材料等方向都炙手可热。本文遴选2017年可拉伸高分子半导体、柔性储能材料、不对称聚合物分子刷的高效精准制备、二氧化碳吸附、塑料回收再利用和毒品检测方面的高分子应用等方向取得的成果进行盘点。

关键词 高分子材料;可穿戴设备;聚合物分子刷;毒品检测;塑料回收

相比于其他材料,高分子材料具有质轻、绝缘、高强度、耐热、耐腐蚀、弹性好、延展性好等优势,不同结构不同分子量的有机高分子化合物还可衍生出各式各样的用途,满足不同行业的不同需要。近年来,高分子科学研究飞速发展,3D打印技术、可降解塑料、石墨烯、超分子聚合物等新兴热门领域每年都能产生很多杰出的科研成果。2017年对高分子科学领域来说是硕果累累的一年。

1 柔性可穿戴电子器件

随着人类生活逐步地智能化,可穿戴(柔性)电子器件拥有巨大的市场前景,特别是生物医学领域用于

可穿戴生理监测的设备、电子皮肤等。虽然此类电子器件有很广的应用范围以及很大的利用价值,但从技术上来说依然是一个难题。这类器件除了需要保持良好的电学性能,还需要具备优异的柔韧性、可拉伸性,在不影响工作效果的前提下拥有舒适的佩戴体验。在现有的工艺中,面临着材料选择困难、制作过程繁复、制作成本过高等问题,一直难以大规模商业化。近年科学家一直针对这些问题在努力,科研成果也层出不穷。早在2011年,美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校的John Rogers课题组^[1]就开发了一种用硅制成的表皮电子元件(epidermal electronics)。这种元件布满了感应器,但非常薄,很灵活而且可以生物降解,当把它贴在人体表皮时,可以做到毫无感觉。感应器从附近

收稿日期:2017-12-22;修回日期:2018-01-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51373035,51573030)

作者简介:胡建华,教授,研究方向为高分子化学与物理,电子信箱:hujh@fudan.edu.cn

引用格式:胡建华.可拉伸高分子材料接连突破,可穿戴电子设备前景可期——2017年高分子材料研发热点回眸[J].科技导报,2018,36(1):53-62;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2018.01.006

的磁场和无线电波中获得电源,内置的电线是波浪形的,保证了在各种弯曲状态下的正常运作。2013年,东京大学的Takao Someya^[2]研制出了有感应功能的电子皮肤,这种膜片厚度只有1 μm ,却有非常强大的韧性。他使用的有机碳基聚合物十分柔软,并且能够直接打印成为电路,为大规模生产提供了可能性。这种电子皮肤能够提供温度、湿度、脉搏等数据,可有效应用于医疗行业。2017年,新加坡南洋理工大学的Chen Xiaodong^[3]报道了一种新的纳米堆积连锁反应方法,这种方法可以合成出黏附力强、可拉伸的电极,也可以用于可拉伸应变传感器,有拉伸应变高并且稳定的优势。2017年,这一领域也展现了非常多的应用前景。

1.1 可拉伸高分子半导体获得重大突破

2016年,美国斯坦福大学鲍哲南团队在《Nature》发表了关于一种基于非共价键合机制的可拉伸可自愈的高性能有机半导体^[4]。2017年,这一团队又在《Science》报道了在可拉伸高分子半导体材料方面取得的新突破^[5]。

该团队的研究主要聚焦于共轭聚合物在分子结构上的改进,使其在保证原有载流子迁移率的同时,拥有更高的柔性。以往研究中,通过对共轭聚合物里掺入其他物质及构筑网状结构等手段可以提高聚合物的柔性,但是往往会影响它的载流子迁移率。在2016年的《Nature》的报道中,他们改变了共轭聚合物的结构,通过减少刚性结晶性结构单元,同时引入弹性结构单元,成功制成了可拉伸、可自愈的聚合物半导体。在2017年《Science》报道中,他们采用了新的纳米限域(nanoconfinement)方法,在不影响载流子迁移率的同时,提高了聚合物的柔性和拉伸性。

纳米限域是指,如果控制物质的维度和尺寸,使其限制在纳米尺寸以下,可以得到相比于体相物质不同的结构和性质。在聚合物领域,纳米限域可以限制大尺寸晶体的生成,使得无定型区域的聚合物分子链运动增强,进而达到降低玻璃化转变温度、降低模量、提高柔性等效果。鲍哲南团队正是利用了这个效应,将表面能相匹配的共轭聚合物DPPT-TT与弹性体SEBS进行纳米尺度的共混(图1);在二者相分离(CONPHINE)的同时产生纳米限域,得到了既有柔性又有高电荷迁移率的半导体材料。

研究发现,在聚合物和弹性体相分离时,聚合物团聚在弹性体中,形成纳米尺度的纤维状形态,弹性体含

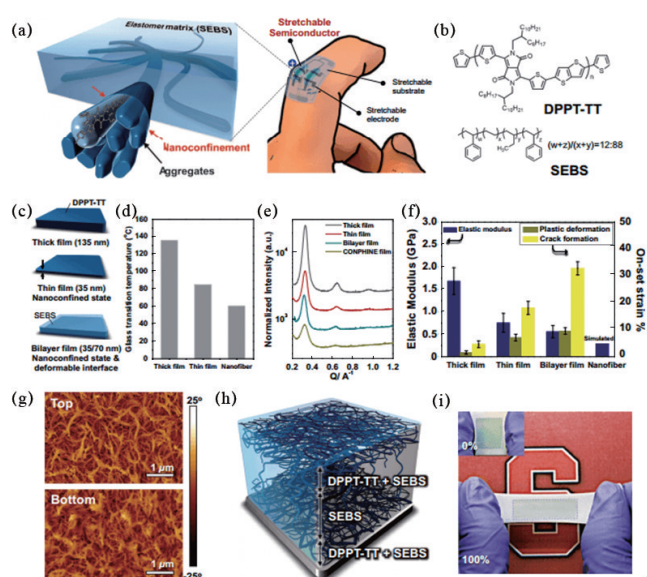


图1 CONPHINE法制备柔性高电荷迁移率半导体材料的示意图及其表征

量达到质量分数70%时,形成的聚合物团聚体直径小于50 nm,证明已达到纳米尺度。此过程中,测得聚合物的玻璃化转变温度和结晶率显著降低,分子链运动增强,导电性能良好。聚合物外层包裹的弹性体又保护了导电部分在应变中不受破坏,保证了半导体材料的柔性和拉伸性能。实验中,以PDMS为弹性基底的情况下,当材料处在100%拉伸应变中,能做到没有裂纹,并且导电性能依然十分优异,约 $1.08 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (图2)。

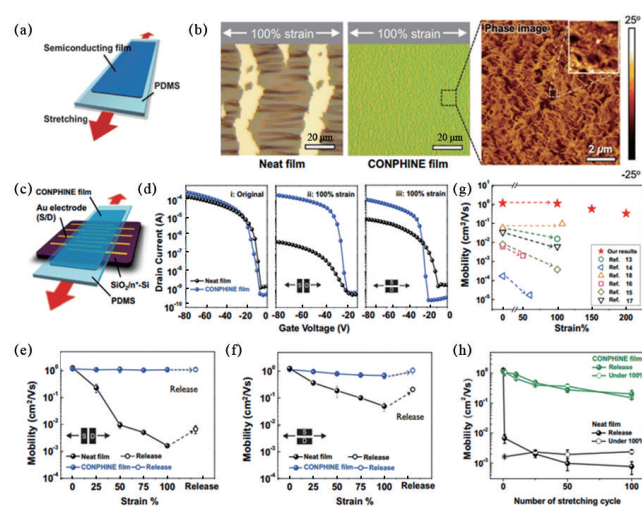


图2 CONPHINE法制备的柔性半导体材料的拉伸性能表征

该团队进一步用碳纳米管(CNT)作为导电部分,以SEBS作为绝缘层、可拉伸基底以及封装层,制造出了性能良好的可拉伸晶体管。实验得到的薄膜具有良好的透明度和可拉伸性,作为电子皮肤时,能很好的贴合人体表皮。薄膜的导电性能也很理想,当材料受到100%拉伸应变时,导电性能仅受到轻微影响,在被尖锐物体刺穿时,性能也保持在稳定状态。团队将该晶体管薄膜贴在手指上,并使之连通一个发光二极管,不管手指如何弯曲,都不会影响二极管发亮(图3),证实了此种材料确实可应用到可穿戴电子设备中。

该团队还将CONPHINE方法应用在另外4种高性能半导体聚合物中(图4)。当纯聚合物薄膜受到100%拉伸应变时,都发生了严重破裂,用CONPHINE法制备成膜之后,在导电性能几乎不受影响的同时,拉伸性能都能大大优化。该实验证实了CONPHINE法具有普适性,能极大地推动柔性半导体在可穿戴设备中的应用。

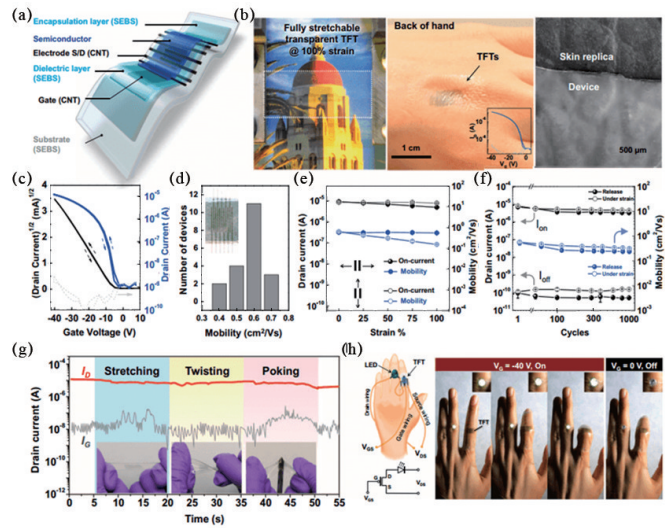


图3 CONPHINE法制备的有机半导体薄膜在可拉伸晶体管中的应用

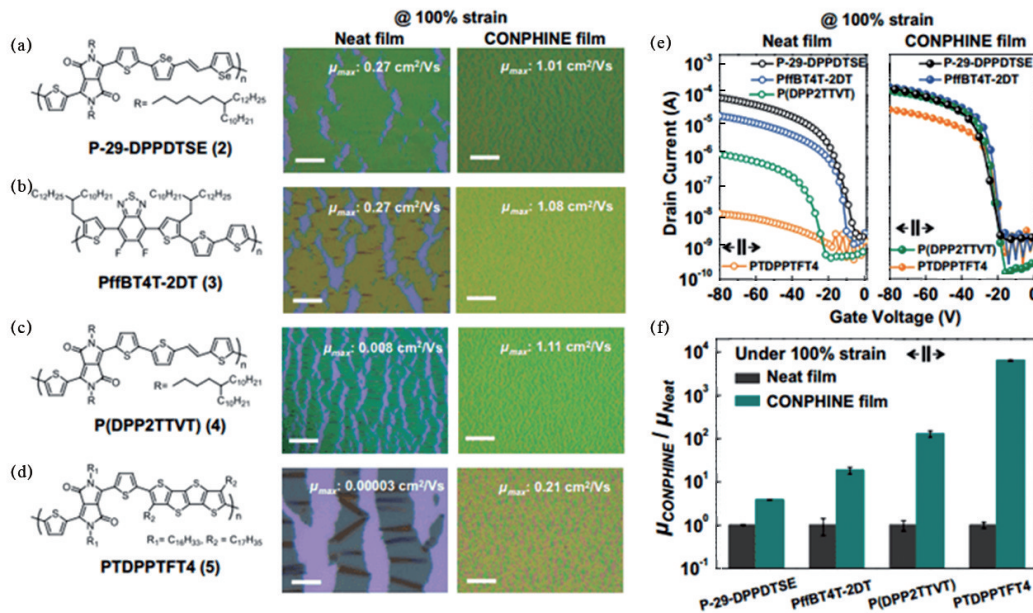


图4 CONPHINE法在其他共轭聚合物柔性半导体材料制备中的应用拓展

1.2 智能变色柔性储能器件

储能器件在人们日常使用的便携电子产品中必不可少,如手机、平板电脑、智能手表等。传统的锂电池充电速度慢,已经渐渐退出历史舞台,取而代之的是能快速充放电的超级电容器。对于目前研究火热、前景可观的可穿戴设备来说,就需要一种柔性的高性能超

级电容器。

目前的超级电容器相比于电池还是存在能量密度低的问题,需要合成出新型电极材料才能提高超级电容器的能量密度。开发可溶性的聚合物材料可实现印刷法量产高性能超级电容器。

北京大学深圳研究生院孟鸿课题组^[6]制备了基于

并噻吩的给体-受体型导电聚合物 PBOTT-BTD, 并将其应用于喷涂法制备的非对称型超级电容器中。这种高分子材料的比容量高、倍率性能和稳定性好, 和聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)分别作为正极和负极时, 所得电容器拥有良好的能量密度和功率密度(图5)。该高分子还具有储能、电致变色的功能, 满电状态呈蓝色, 完全放电呈绿色, 使得电容器的储电情况可以清晰地显示出来。

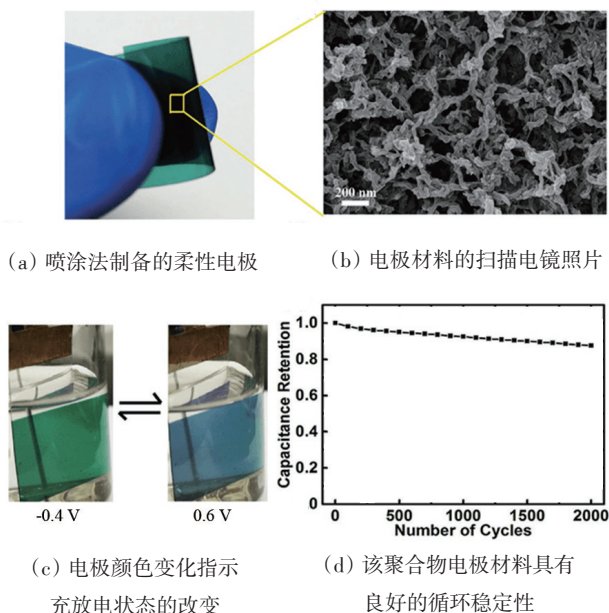


图5 PBOTT-BTD 超级电容器测试

团队还制备了两极对称的电容器, 相比于此, 上述非对称电容器的两种材料电位互补, 因此拥有更好的工作电压和能量密度(图6)。该团队证实了 PEDOT 这种导电高分子不仅能用作正极材料, 在负极使用时也能保持良好的性能。制备而成的柔性非对称超级电容器给可穿戴电子设备的高效储能提供了新的方法。

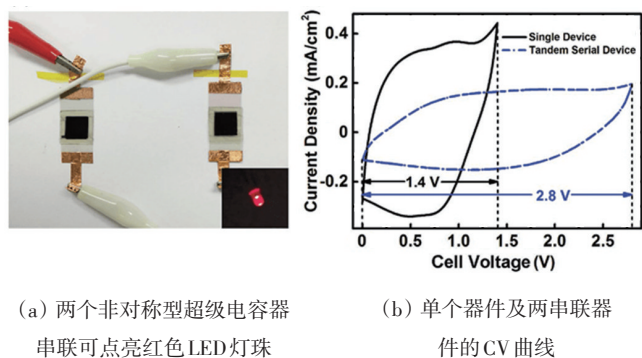


图6 两极对称的电容器及性能

2 不对称聚合物分子刷的高效精准制备

具有规整组成与结构的聚合物长期以来一直受到高分子科学家的广泛关注。结构新颖的聚合物的出现为探究聚合物结构与性质之间的关系提供了便利, 大大拓宽了聚合物的实际应用价值。众多结构新颖的聚合物中, 聚合物分子刷具有独特的高密度刷状结构, 能够很好地包容具有不同功能的侧链结构, 在表面活性剂、抗污表面、生物医学、纳米技术和超分子科学等领域具有广泛的应用前景。聚合物分子刷的结构相对复杂, 合成较为困难。2005年, 新加坡国立大学的 Kang Entang 课题组^[7]通过4步可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)和原子转移自由基聚合(ATRP)连续反应, 合成了具有环氧化功能基团的双刷两性性三嵌段聚合物, 并且可以通过控制活性自由基聚合过程中单体和引发剂比例的方法, 得到结构规整的大分子。2013年, 伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校 Cheng Jianjun 课题组^[8]首次通过一步开环易位反应和氨基酸 N-羧酸酐开环反应合成了窄分子量分布、分子量可控的 PEG-多肽两性性聚合物双刷。这种聚合技术可以方便地将刷状聚合物和一些性能优异、有特定功能的聚合物混合, 在聚合物纳米粒子载药方面得到应用。

不对称聚合物分子刷的合成也非常具有挑战性, 构建不对称聚合物分子刷的通用合成平台, 精确地向主链同一重复单元引入致密的双侧链结构, 形成规整的 Janus 双面神形状(图7), 是聚合物分子刷制备中的重要难题。2011年, 纽约大学布法罗分校的 Cheng Chong 教授团队发展了一种合成双刷共聚物的方法, 并观察到了其纳米结构。这种结构规整的双刷共聚物是通过一步 RAFT 聚合、开环聚合、开环易位聚合合成, 通过热退火使其分子内两相发生自组装, 用 TEM 可观察到 Janus 结构^[9]。

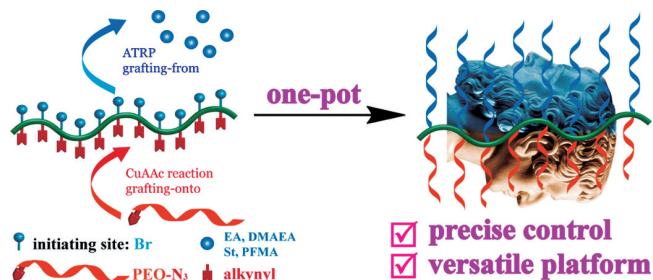


图7 利用正交的 ATRP 和 CuAAC 一步高效精准合成不对称聚合物分子刷

2017年,中国科学院上海有机化学研究所黄晓宇团队^[10]采用RAFT、ATRP、铜催化的叠氮和炔基的环加成反应(CuAAC),从主干接枝(grafting-from)和向主干接枝(grafting-onto)相结合的策略,巧妙设计了不对称聚合物分子刷的通用合成平台。其关键在于合成了一种全新的基于丙烯酸酯结构,同时含有炔基与2-巯基溴基团的三官能团功能性单体Br-acrylate-alkyne,通过均聚得到了双功能化大分子试剂poly(Br-acrylate-alkyne),可以一锅法同时进行ATRP与CuAAC反应,一步合成不同种类的不对称聚合物分子刷,并能对聚合物分子刷的组成进行精确控制。更为重要的是,通过后侧链聚五氟苯酯的官能团转换,进一步拓宽了不对称聚合物分子刷合成平台的单体适用范围。这一平台的成功构建证明了ATRP与CuAAC反应可在同一体系中可正交互不干扰地进行,解决了不对称聚合物分子刷的合成难题。

该方法体现了很好的普适性,能够制备其他体系难以获得的多种规整拓扑结构,为规整纳米结构的构建提供了一种重要的方法,对双接枝乃至多重接枝的共聚物合成方法学的研究发展起到极大的推进作用。

3 高分子材料吸附CO₂

CO₂是一种温室气体,也是许多工业用混合气体中的杂质之一。CO₂的过度排放是导致全球气温变暖的重要因素,大气中CO₂浓度在2013年首次突破400×10⁻⁶,人类在控制CO₂排放、降低大气中CO₂含量方面亟待推出新的解决方案。如今,天然气、沼气的使用量逐年增加,作为清洁能源替代传统化石燃料。

天然气和沼气的纯化需要去除CO₂等一系列杂质,目前最先进的吸附方式是液胺的化学吸附。目前最常见的吸收剂是N-甲基二乙醇胺(MDEA)。2016年,德国马普高分子研究所的Doris Vollmer课题组^[11]在MDEA化学吸附CO₂方面取得了重要成果。该研究团队用膜接触器取代了通常使用的普通接触器,得到了一种更易集成、传质作用增强、气液之间流动参数可调的CO₂吸收装置。在此膜接触器中使用的薄膜是通过简单制备得到的具有超低表面能的纳米超疏水膜,可以有效解决膜孔被液体浸润导致失效、在高温强酸碱条件下稳定性不佳等问题。

除此之外,物理吸附是另一种潜在的可行方法,它

可以更快、更便捷地达到目的。分子筛是碳吸附的第3种方式,但需要在被分离物体的动力学直径中存在有孔隙的刚性网络。2006年,渥太华大学的Abdelhamid Sayari课题组^[12]合成了一种优异的吸附材料(TRI-PE-MCM-41),能有效地把CO₂从N₂中分离吸附,并集成了液胺吸附和液固吸附的优点。这种吸附材料不受湿度的影响,在CO₂气压很低的情况下依然能保持高吸附容量。2008年,怀俄明大学的Maciej Radosz^[13]报道了一种能从燃料气体中分离出CO₂的低压碳过滤装置,这个装置的内部用低价的碳吸附剂填充,如:活性炭,具有很高的CO₂/N₂选择性。这个过滤装置能吸附燃料气体中90%的CO₂(纯度90%),而仅需要普通胺吸收过程一小部分的花费,所产生的CO₂还可用于提高原油和沼气的采收率。

3.1 金属有机材料吸附CO₂

金属有机材料(MOMs)也被称为多孔配位聚合物或金属有机骨架(MOFs),因为其固有的模块属性,可以精确控制空洞尺寸和孔洞的化学性质,这在现有的多孔材料中很难达到。爱尔兰利莫瑞克大学Mike Zaworotko课题组和中山大学陈小明、张杰鹏课题组合作^[14],利用晶体工程法成功制备了能选择性吸附CO₂的多孔配位聚合物。研究团队制备了孔径尺寸合适的配位网络Qc-5-Cu(图8),利用它的孔径尺寸(3.3 Å),能高效吸附CO₂分子(3.3 Å),并将甲烷(3.8 Å)和氮气(3.64 Å)等大分子阻隔在外,达到对CO₂的分离。另外,此种化合物具备良好的湿度稳定性。

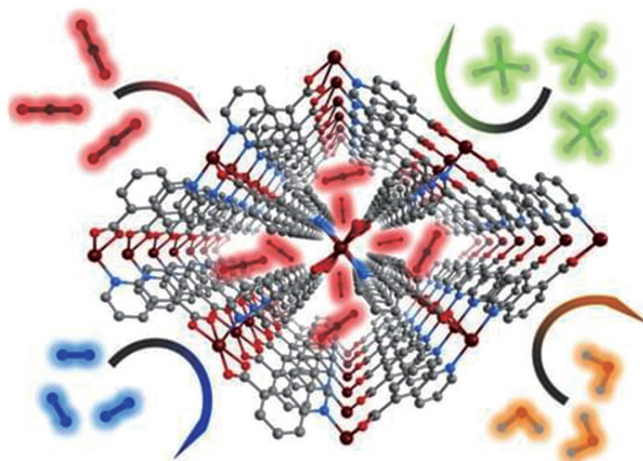


图8 能够选择性吸附CO₂多孔配位聚合物

3.2 共轭微孔聚合物吸附 CO₂

共轭微孔聚合物(CMPs)是一种将 π -共轭性和孔隙率结合,不同于其他多孔材料和普通共轭聚合物的有机微孔材料。CMPs的比表面积大,微孔尺寸可调节,通过多孔结构吸附和CO₂分子间的物理吸附能有效实现对CO₂的捕获。研究团队通过调节共轭聚合物比表面积、孔的体积等参数来增强材料的CO₂吸附能力,而这些聚合物结构可以通过单体结构、反应条件等来改变。

吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室许彦红课题组成功合成了一系列聚亚苯基的A6+M_x(x=2,3,4,6)型的CMPs材料(图9)^[15]。

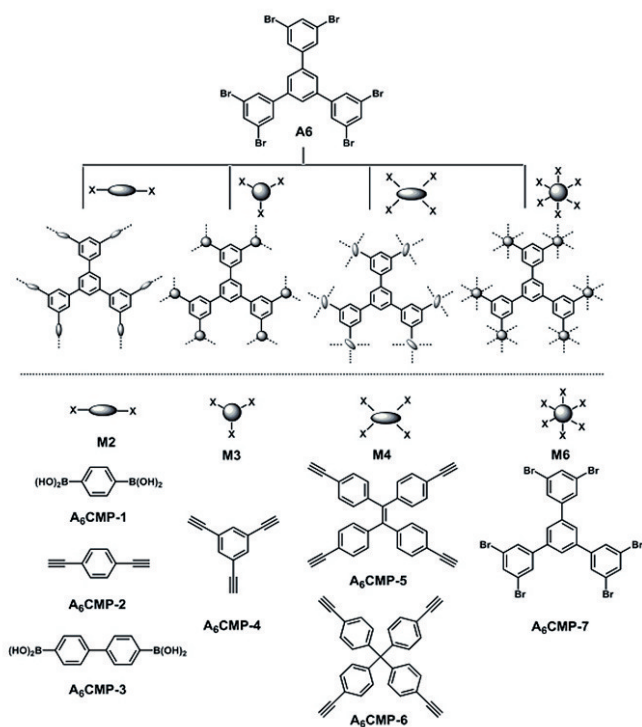


图9 多孔CMPs材料的合成

在多孔性表征的N₂吸附脱附测试中(图10),A6CMP-1-7均呈现出微孔吸附曲线特征,孔径主要分布在0.45~1.14 nm,而BET比表面积在571~1115 m²·g⁻¹范围内可以进行很好的调节。

在对CO₂的吸附测试中,在318 K和60 bar条件下,A6CMP-1显示出最高的CO₂吸附能力,其吸附值为1218 mg·g⁻¹(图11)。此外,A6CMP-4对于CO₂/N₂具有较高的吸附选择性,其比值为47。

该研究成果拓展和丰富了CMPs材料在气体存储方面的应用,也显示了它在CO₂燃烧后捕集中的应用潜力。

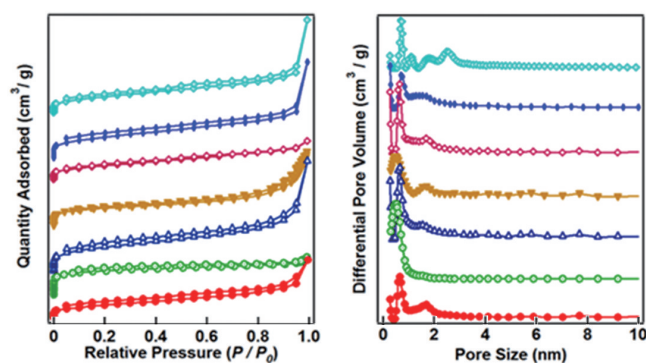


图10 多孔CMPs材料的N₂吸附脱附图和孔径分布图

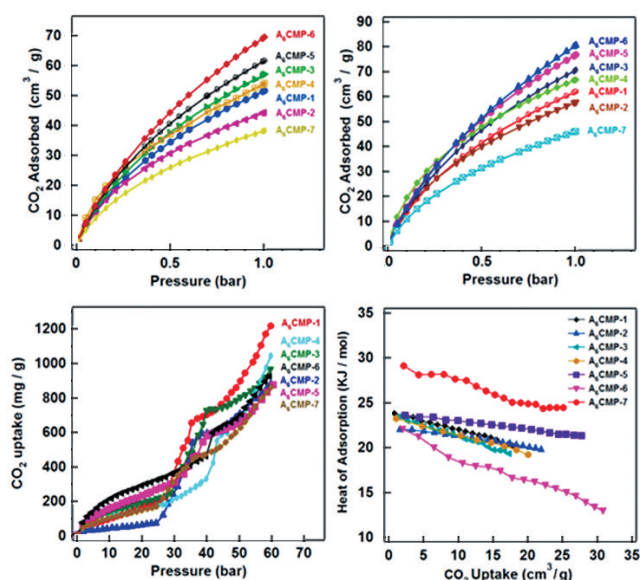


图11 多孔CMPs材料的CO₂吸附情况和吸附焓

4 新型多嵌段聚合物有助于塑料回收再利用

随着人类社会的发展,高分子在生活中的应用越来越普及。如何避免不可降解的高分子污染环境,成为如今的一个热点话题。为了寻求可持续发展,科学家们在研发可降解的高分子材料的同时还致力于研究出更好的聚合物回收再利用方法。聚乙烯(PE)和全同立构聚丙烯(iPP)是世界产量最大的两种塑料。每年生产的聚乙烯和聚丙烯超过7000万t和5000万t。绝大多数PE和iPP是用非均相铬和钛催化剂制备的。非均相烯烃聚合催化剂有许多活性位点,每个分子都有各自的反应性差异,从而产生不同分子量(MW)、分子量分布和微观结构的聚合物。对于PE和iPP来说,这些

差异和它们的相分离抑制了界面粘合并破坏了熔融共混物的机械性能。当这些塑料循环使用时,大约只能获得原有材料5%的价值,通常是由于分类费用和物理性质退化而导致价值降低。在PE和iPP中使用增容剂,可以用更低的成本得到价值不变甚至更好的材料。由于PE和iPP具有巨大的经济价值(每年世界上超过2000亿美元销售额),结合使用这种增容剂,是一个非常经济,并符合可持续发展原则的战略^[16-18]。早在2005年,法国国家应用科学院的F. Fenouillot^[19]提出了一种合成简单的增容PP/PE共混物的方法,用马来酸酐接枝的PP和PE溶于胺的甲苯溶液或者金属盐的水溶液中,加入体系,二氨基十二烷和马来酸酐形成共价键,和金属盐形成离子相互作用,从而耦合、增容。这种方法只要将耦合剂溶液简单地注射进挤出机即可。这种方法非常简便,适合大规模的工业化使用。

2017年,美国明尼苏达大学Frank S. Bates、康奈尔大学Anne M. LaPointe和Geoffrey W. Coates等^[20]采用等选择性(isoselective)烯烃聚合催化剂-吡啶基氨基铱,制备了PE/iPP多嵌段共聚物(图12)。该共聚物作为增容剂能将PE与iPP进行有效的黏连,提升材料的机械性能。

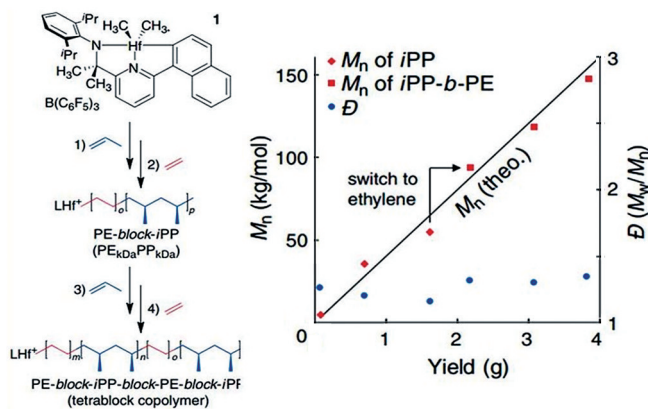


图12 PE/iPP嵌段共聚物的合成

该增容剂由PE嵌段和iPP嵌段交替组成。将此聚合物加入PE和iPP均聚物中时,PE和iPP分别和增容剂上的两部分相黏连,起到增容的作用。该团队合成了不同嵌段长度的二嵌段和四嵌段共聚物,将它们压成叠层状材料,对其进行了剥离实验。实验表明没有增容剂的聚合物叠层很容易就被剥离,加入了增容剂的叠层剥离起来困难很多,证明增容剂能使材料的强度显著增强。

二嵌段聚合物的链段容易进入PP/iPP微晶区,所以增容作用会表现得更加强。不同于二嵌段聚合物,四嵌段聚合物的iPP和PE嵌段会分别倾向于接触热力学不相容的不同聚合物,进一步熔融过程中界面之间会产生缠结环,经过冷却结晶,这两相聚合物薄膜就黏合在了一起(图13)。

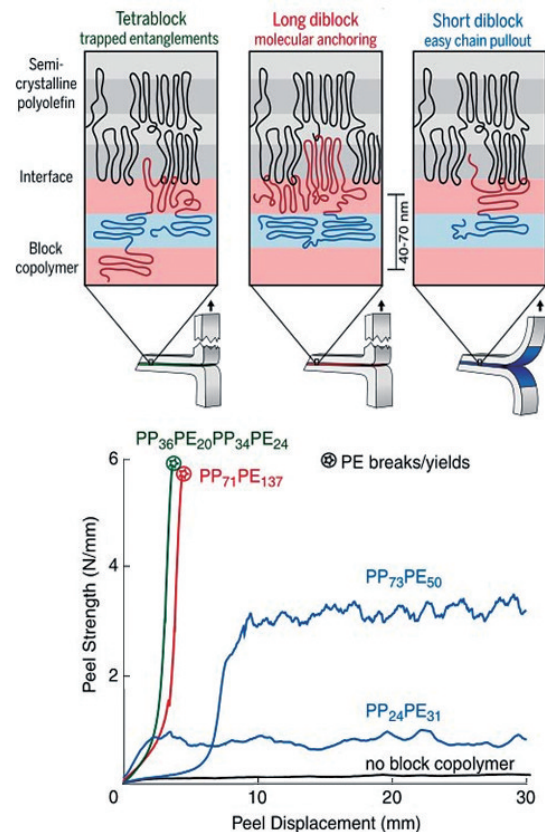


图13 不同嵌段聚合物增容后商业化PE/iPP的撕裂强度曲线

实验结果表明,没有增容剂的PE/iPP混合物的机械性能差,添加增容剂能有效改善混合物两相之间的相容性。添加了增容剂的混合物的拉伸伸长率也有大幅提高,进一步表现了优异的机械性能(图14)。

PE/iPP的回收再利用存在着聚合物间相容性的问题,研究团队开发的这种能合成PE-iPP两嵌段半晶质共聚物,能精确控制其嵌段长度和结构的催化体系。这些大分子在适当的条件下能和商业PE和iPP形成牢固的界面相互作用,有效解决了两种聚合物混合之后强度不高的问题。这种聚合物增容机理还可推广到其他类似的不相容聚合物之间,有利于高分子材料的高效回收和新型高分子材料的开发。

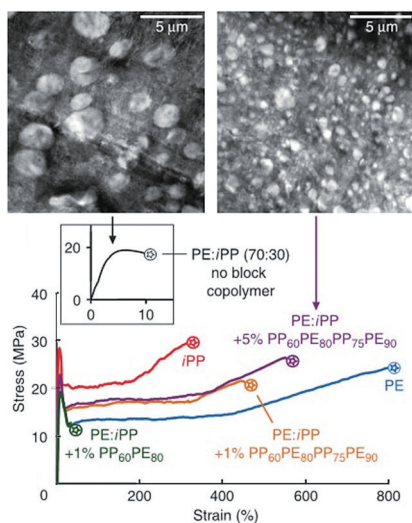


图 14 PE/iPP 共混后的拉伸伸长率曲线

5 超分子检测毒品

滥用毒品、滥用处方药和违禁药物在过去几十年内引起了人类严重的健康问题。如今已有多种基于不同原理的分析方式,用于毒品的检测,有些分析方式在诊所、法院、职业毒理学方面被广泛应用。包括 GC-MS、LC-MS、毛细管电泳、红外光谱、拉曼光谱和太赫兹光谱技术以及免疫分析技术,多数都非常昂贵,且需要训练有素的专业人员进行操作。相比于这些分析方法,基于发光原理的检测不常被用到,科研人员正在寻找一种快速、灵敏、廉价并且适合大量样品高通量筛选的发光方法。2010年,德国瓦伦西亚理工大学的 Hermenegildo Garcia 课题组^[21]发明了一种超分子主客体络合的比色传感器,用荧光阳离子染料和有机胶囊作为快速、敏感的 GHB 检测器。检测器的响应依靠由染料聚集、溶剂化显色、荧光光谱范围和主客体化合物与纯染料相比在溶液中的强度差别导致的颜色变化显现。检测器能检测出样品中 GHB 含量并定量,有更好的普适性,即使含量很低,也能进行精确分析。2012年,西班牙布尔戈斯大学的 Tomas Torroba 课题组^[22]合成了一种能探测一级和二级胺类化合物的荧光探针。探针通过绿色荧光素的瞬时发光,能高产率、低受限地从溶液中识别出一级二级生物胺类化合物及其天然或人造替代品。2015年,帕尔玛大学的 E. Dalcanale 等^[23]报道了一种用来检测非法毒品的新型功能化苾分子杯。这个检测器结合了 Tiii 分子杯的性能和激发态苾

分子独一无二的发光性,能测出甲基苯丙胺系列和其他结构相似的毒品,并能针对 MDMA 显示出独特的响应。

然而,关于能直接在复杂的生物环境(比如:尿液)中产生荧光的化学传感器的报道比较少。2017年,美国 Bowling Green 州立大学 Pavel Anzenbacher 团队报道了一种能检测吗啡、海洛因等鸦片剂毒品及其代谢物的超分子传感器^[24]。利用非环葫芦脲(acyclic cucurbituril, aCBs),在荧光下可以检测出毒品的存在。这个研究中所使用的客体都拥有相同的骨架结构,所以传感器面临的巨大挑战就是准确识别这些结构差异相对较小的客体分子。Anzenbacher 等使用了3个非环状葫芦脲分子——S1、S2 和 S3(图 15),包含4个甘脲(glycouril)单元,并且在两端连接了萘荧光团。这3个非环状葫芦脲分子的疏水结合腔非常灵活,能适应不同大小和拓扑结构的客体分子,不同的客体分子有不同的荧光响应性,以此可以区分出不同的分子种类。

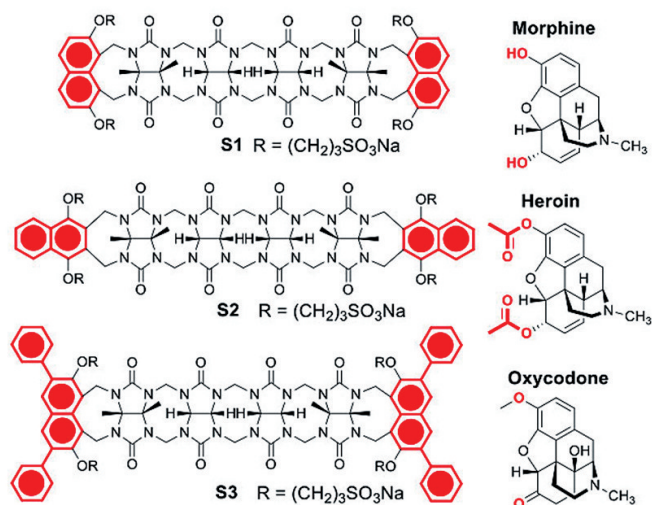


图 15 3个非环葫芦脲主体分子及吗啡、海洛因、氧可酮的结构

研究指出,主体分子在包裹客体分子时会弯曲成C形(图 16)。在S1、S2、S3主体分子单独存在时,它们的空腔体积依次增加,内部的2个萘环只存在较弱的 $\pi-\pi$ 堆积作用,如果萘环间距离小到使两个末端相互碰在一起,就会导致荧光淬灭而不足以被检测。当主体分子里包裹进客体分子时,主体会被撑开,使得两个末端不容易相触,从而加强其荧光效应。其中,氧可酮是例外,客体的加入反而减弱了荧光,主要是因为氧可酮含有酮类单元,会淬灭单线态萘环。

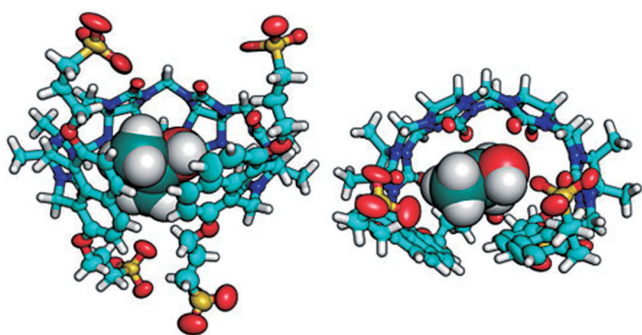


图16 主体分子S1包裹卟啉晶体结构

该研究团队进一步证实了这个超分子传感器可以区分不同的客体分子(图17),不同客体分子产生了不同的荧光响应,经过统计学方法论证,可以清楚地区分出不同毒品,其中S1起到了主导作用。

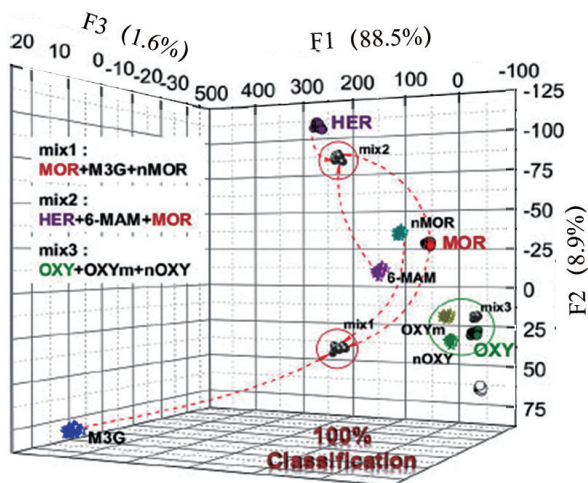


图17 主体分子S1、S2、S3识别12个样品的线性判别分析

为证明此方法可行,研究团队选择尿液作为分析物进行试验。人类尿液是一种复杂的介质,它含有电解质、小分子(尿素、氨基酸、激素等)及多达1500种不同的蛋白质。实验使用常规尿液直接进行,而不进行固相萃取。结果表明该方法可成功分析出毒品及代谢物的成分和浓度。该团队发明的这种超分子传感器能有效分析样品中的毒品种类和浓度,适用于大量样品的毒品检测,该传感器有望成为今后医院等机构的重要毒品检测方式。

6 结论

高分子领域发展蒸蒸日上,在各国科研人员共同

努力下,基础研究日益完善,越来越多的科研成果已经成熟并且开始投入应用,真正意义上实现了科研成果转化,造福了人类。高分子的热度近年不降反增,相信在2018年会出现更多突破性的科研进展,会有更多难关被一一破解。

参考文献(References)

- [1] Kim DH, Lu N, Ma R, et al. Epidermal electronics[J]. *Science*, 2011, 333(6044): 838–843.
- [2] Kaltenbrunner M, Sekitani T, Reeder J, et al. An ultra-light-weight design for imperceptible plastic electronics.[J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 458–63.
- [3] Liu Z, Wang X, Qi D, et al. High-Adhesion Stretchable Electrodes Based on Nanopile Interlocking[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(2): 1603382.
- [4] Oh J Y, Rondeau-Gagné S, Chiu Y C, et al. Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors[J]. *Nature*, 2016, 539(7629): 411–415.
- [5] Xu J, Wang S, Wang G, et al. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect[J]. *Science*, 2017, 355(6320): 59–64.
- [6] Guo Y, Li W, Yu H, et al. Flexible asymmetric supercapacitors via spray coating of a new electrochromic donor-acceptor polymer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 7(2): 1601623.
- [7] Cheng Z, Zhu X, Fu G, et al. Dual-brush-type amphiphilic triblock copolymer with intact epoxide functional groups from consecutive RAFT polymerizations and ATRP[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 7187–7192.
- [8] Zhang Y, Yin Q, Lu H, et al. PEG- polypeptide dual brush block copolymers: synthesis and application in nanoparticle surface PEGylation[J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(9): 809–813.
- [9] Li Y, Themistou E, Zou J, et al. Facile synthesis and visualization of janus double-brush copolymers[J]. *ACS Macro Letters*, 2011, 1(1): 52–56.
- [10] Xu B, Feng C, Huang X. A versatile platform for precise synthesis of asymmetric molecular brush in one shot[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 333.
- [11] Geyer F, Schönecker C, Butt H, et al. Enhancing CO₂ Capture using Robust Superomniphobic Membranes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1603524.
- [12] Harlick P, Sayari A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silicas. 3. Triamine Silane Grafting for Enhanced CO₂ Adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(9): 3248–3255.
- [13] Radosz M, Hu X, Krutkramelis K, et al. Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: Toward a low-cost multifunc-

- tional carbon filter for "green" energy producers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(10): 3783–3794.
- [14] Chen K J, Madden D G, Pham T, et al. Tuning pore size in square-lattice coordination networks for size-selective sieving of CO₂[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(35): 10268–10272.
- [15] Qin L, Xu G J, Yao C, et al. Conjugated microporous polymer networks with adjustable microstructures for high CO₂ uptake capacity and selectivity[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(85): 12602–12605.
- [16] Abdelwahab M A, Martinelli E, Alderighi M, et al. Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/Poly(styrene) blends compatibilized with the relevant block copolymer[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(24): 5151–5160.
- [17] Bettini S H P, Mello L C, Munoz P A R, et al. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene, in the presence and absence of styrene, for compatibilization of poly(ethyleneterephthalate)/(ethylene-propylene) blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(2): 1001–1009.
- [18] Gomes A C O, Soares B G, Oliveira M G, et al. Influence of compatibilizer content on PA/NBR blends properties: Unusual characterization and evaluation methods[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3): 2192–2200.
- [19] Colbeaux A, Fenouillot F, Gerard J, et al. Compatibilization of a polyolefin blend through covalent and ionic coupling of grafted polypropylene and polyethylene. I. rheological, thermal, and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(2): 312–320.
- [20] Eagan J M, Xu J, Di Girolamo R, et al. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers[J]. *Science*, 2017, 355(6327): 814–816.
- [21] Baumes L A, Sogo M B, Montes-Navajas P, et al. A colorimetric sensor array for the detection of the date-rape drug-gamma-hydroxybutyric acid (GHB): A supramolecular approach[J]. *Chemistry A European Journal*, 2010, 16(15): 4489–4495.
- [22] Moreno D, Grenu B D, Garcia B, et al. A turn-on fluorogenic probe for detection of MDMA from ecstasy tablets[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(24): 2994–2996.
- [23] Masseroni D, Biavardi E, Genovese D, et al. A fluorescent probe for ecstasy[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(64): 12799–12802.
- [24] Shcherbakova E G, Zhang B, Gozem S, et al. Supramolecular Sensors for Opiates and Their Metabolites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(42): 14954–14960.

Hot spots of polymer science in 2017

HU Jianhua

Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract As an irreplaceable material, polymer has been widely used in all aspects of our life. With the joint efforts of researchers, significant achievements have been accomplished in supramolecular polymer, graphene, high-performance materials and nano-multifunctional materials of polymer science. This paper makes a brief introduction to several outstanding results accomplished in 2017, including stretchable polymer semiconductor, flexible energy storage materials, efficient and accurate preparation of asymmetric polymer brushes, carbon dioxide adsorption, plastic recycling and reuse, and application of polymers in drug detection. Among them the research in extensible polymer, in particular, has made great breakthroughs in the year and seems soon applicable to use in wearable electronic equipment.

Keywords polymer materials; wearable equipment; polymer brush; drug detection; plastic recycling ●



(责任编辑 田恬)