

高分子科学前沿与进展

国家自然科学基金委员会化学科学部 组编

董建华 主编



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书由国家自然科学基金委员会化学科学部组织编写,由活跃在分子科学相关研究领域的百余位学者撰写而成。本书对高分子科学近期前沿方向与进展进行了全方位的概述,全面而新颖地反映了高分子科学研究的主流和发展趋势。全书共分八篇,分别讨论了高分子合成化学、高分子物理、高分子表征新方法、高分子组装与超分子结构、光电磁活性高分子、与生命科学交叉的前沿问题以及高分子纳米微结构等。

本书适合高分子科学相关领域的科学与技术人员阅读,对于申请国家自然科学基金有一定的参考价值;也可供化学、材料科学及相关领域的科技人员和研究生等参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学前沿与进展/国家自然科学基金委员会化学科学部 组编、董建华 主编. —北京:科学出版社,2006

ISBN 7-03-017287-6

I. 高… II. ①国… ②董… III. 高分子化学 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 051729 号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 / 责任校对:邹慧卿

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年10月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年10月第一次印刷 印张:49 1/2

印数:1—3 000 字数:957 000

定价:120.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

前 言

世界高分子科学迅速发展的同时,我国高分子科学近年来也发生了许多明显变化:一是总体上研究条件有了较大改善;二是研究工作的整体水平在全面提高;三是近年研究队伍整体新老交替非常集中。

在国家自然科学基金管理中,组织专家对学科前沿与进展进行研讨与交流,是促进学科健康发展和做好基金资助的重要环节。我们在2004年和2005年分别组织了“高分子合成化学前沿”、“高分子科学与生命科学交叉前沿科学问题”、“高分子理论与计算模拟”、“高分子科学前沿”等研讨会。本书是在这些学科发展战略研讨的基础上,由活跃在高分子科学研究一线、从事前沿方向研究、对国际发展态势非常了解,并且具有一定权威性和代表性的学者撰写而成的,总体上分为八篇,共计百余篇文章,每篇文章以一个方向为重点。本书力求全面反映高分子科学的重要前沿方向,其中许多方向在我国开展的研究还较少。在选题时尽量避免与教科书、近期专著已有系统介绍的内容及其编写方式重复,突出的是新颖方向、前沿科学问题和学科发展趋势。另外,结合国内研究状况对近期学科发展和国家自然科学基金资助应重视的重点提出了建议。本书作者提交的稿件既有学术深度,又有战略高度。

期望本书能够对拓展高分子科学领域研究者视野、促进高分子科学基础研究与应用研究的发展有一定作用。

对于书中整体构架、主要内容和作者等通过信函征求了高分子科学领域具有宏观战略眼光的专家的意见。参加撰写的各位作者都是在百忙之中完成书稿的。在书稿的收集与整理过程中,中国科学院化学研究所李会玲、湘潭大学张雪飞付出了辛勤劳动,在此一并表示衷心感谢!

董建华

目 录

前言

第一篇 概 论

2003 年我国内地高分子科学基础研究进展概述	董建华(3)
2004 年我国内地高分子科学基础研究进展概述	董建华(15)
2005 年我国内地高分子科学基础研究进展概述	董建华(27)
高分子科学的近期发展趋势与若干前沿	董建华(42)
对高分子科学学科前沿问题的几点看法	邓建平(52)
天然高分子	张俐娜(56)

第二篇 高分子合成化学

高分子合成化学中若干研究热点以及建议优先资助的研究方向	董宇平(69)
烯烃配位聚合的机遇与挑战	李悦生(78)
立体选择性聚合的研究现状	陈学思 崔冬梅 景遐斌(81)
CO _x 化合物参与共聚反应中的立体化学控制	吕小兵(85)
非石油路线高分子合成化学	王献红(90)
聚合物主链上分子刷的合成	赵汉英(93)
含有全氟环丁基重复单元的含氟共聚物的合成	黄晓宇(105)
高分子化学中传统学科的突破与发展	吴一弦(109)
活性/控制正离子聚合的研究与发展	吴一弦(111)
特殊拓扑结构高分子——兼谈学科发展	王 齐(117)
链式聚合反应活性中心的结构和环境及其控制聚合	祝方明(122)
二茂铁基嵌段聚合物和支化聚合物的合成及应用	王 立 江国华 陈 涛 俞豪杰(126)
高分子合成化学进展点滴	尤业宇(164)
负(阴)离子活性聚合发展的挑战与机遇	韩丙勇(168)
过渡金属催化及迭代反应合成有机共轭大分子	薄志山 孙明昊(176)
聚合物的树枝化——架设分子与分子纳米材料的新桥梁	张阿方(191)

生物技术合成高分子材料·····	陈国强(203)
关于高分子合成的几点看法·····	郭海清(222)
乙烯配位聚合催化剂的研究进展 ·····	
····· 孙文华 侯俊先 张文娟 介素云 张树	(226)
聚合物体系中的离子液体·····	宛新华 弓胜民(250)
金属有机化学与高分子合成化学·····	王佰全(258)
螺旋链光学活性高分子 ·····	
····· 乔文强 朱志国 刘安华 郑 佳 宛新华 周其凤	(261)

第三篇 高分子物理

高分子结晶的分子理论与模拟·····	胡文兵(283)
高分子构象转变与聚集行为的“熵力”·····	周东山(288)
受限嵌段共聚高分子相行为的理论研究方法·····	汪 蓉(292)
可生物降解聚合物共混物的相容性与结晶行为研究进展 ·····	
····· 邱兆斌 杨万泰	(301)
复杂流体流变学的前沿与发展趋势·····	许元泽(314)
高分子流变学的研究进展·····	俞 炜 周持兴(324)
高分子结晶的几点思考·····	闫寿科(338)
动物丝和丝蛋白的仿生学意义·····	邵正中(343)
蛋白质和核糖核酸的构象研究·····	章林溪(354)
高聚物中的玻璃化转变现象·····	黄定海(370)
高分子科学中的理论计算和模拟方法简介 ·····	
····· 李学进 黄 睿 陈 鹏 蒋 滢 梁好均	(375)
聚乳酸类聚合物及其低温压延成型·····	余木火(396)
加工过程中高分子材料形态控制的研究进展·····	李忠明 钟淦基(404)

第四篇 高分子表征新方法

单分子显微技术以及单个聚合物分子动态性质的研究·····	赵 江(415)
多相聚合物中相容性、界面及微相结构的固体 NMR 研究·····	
····· 孙平川 郭鸣明	(418)
基质辅助激光解吸飞行时间质谱原理及其在高分子科学中的应用 ·····	
····· 何军坡	(472)
大分子体系的二维相关光谱·····	沈 怡 武培怡(478)

聚合物的单分子力谱·····	张 希(486)
二次离子质谱在高分子中的应用·····	李 林(490)

第五篇 高分子组装与超分子结构

嵌段聚合物胶束及其形态调控·····	姜 伟(501)
仿生自组装·····	颜德岳 周永丰(503)
功能高分子材料的非共价合成·····	王 悦(507)
从线形到树枝状嵌段共聚物·····	王 维(510)
超分子聚合物·····	张 希(525)
核-壳-冠型嵌段共聚物胶束的研究进展·····	张望清 史林启(528)
聚合物层状组装薄膜的潜在工业应用及技术瓶颈·····	孙俊奇(533)

第六篇 光电磁活性高分子

高迁移率有机半导体材料与器件·····	闫东航(539)
高分子光子学——兼谈高分子学科发展·····	宋乃恒(541)
负介电常数及负磁导率物质(“左手材料”)·····	薛 奇(544)
共轭聚合物中的缺陷·····	马於光(548)
具有外场响应的功能性聚合物理论及应用研究·····	范星河 周其凤(550)
共轭液晶高分子:传统液晶材料与现代光电功能材料的融合 ·····	郑世军(554)
有机太阳能电池研究中的高分子科学问题·····	陈红征(564)
导电聚合物的功能化及其微米/纳米结构的构筑 ·····	陆 云(568)
聚合物光子晶体研究进展·····	王京霞 宋延林 江 雷(580)
有机聚合物光电信息存储材料研究进展·····	商艳丽 宋延林(590)
光折变聚合物材料的研究进展·····	张 丽 石 军 曹少魁(602)
光子学聚合物——从传统的研究领域跨越到新的具有挑战性的交叉研究领域 ·····	张其锦(606)

第七篇 与生命科学交叉的前沿问题

仿生高分子研究与发展趋势·····	徐 坚(611)
以高分子为基础的仿酶研究进展·····	刘俊秋 沈家骢(615)
生命相关的软物质研究·····	武培怡(619)
大分子的构象变化:从聚合物到蛋白质 ·····	张广照(627)
能形成精巧高级结构的聚合物:揭示蛋白质折叠的秘密 ·····	何军坡(630)

高分子科学与生命科学学科交叉的几个相关问题	冯圣玉 朱庆增 孙文艳(632)
高分子科学与生命科学交叉相关问题研讨	蒋锡群(640)
高分子科学与生命科学交叉研究的几个前沿问题	范晓东(643)
高分子科学与生命科学学科交叉相关的若干问题	孔德领(646)
光学活性高分子药物与生物识别靶向释放系统	林贤福(649)
关于生物医用高分子发展战略和策略的思考和建议	景遐斌 陈学思(651)
抓住机遇大力发展新兴交叉学科——化学生物学	刘俊秋 沈家骢(655)
生物医用高分子材料的生物相容性	陈 红(659)
生物降解高分子材料的新进展	董常明(665)
与生命科学相关的高分子材料	程巴雪(671)
高分子材料的生物功能化和微结构加工	甘志华(685)
高分子自组装为蛋白质药物的发展提供了广阔的空间	姚 萍 江 明(688)
高分子科学在新兴药理学发展中的作用与面临的挑战	王利群(691)
基于导电高分子材料的生物传感器	樊春海(694)
生物医用高分子材料的现状及趋势	杜福胜 李子臣(696)
高分子仿生分离膜	徐志康(700)
生物医用高分子前沿: siRNA 的高分子传递体系	王 均(703)
生物医用高分子前沿: 高分子基因治疗载体	黄世文(707)
两亲性高分子的自组装及靶向性载药微粒	钟振林(710)
医用高分子在神经科学中的应用与进展	周文斌 刘晓英(712)
化学合成生物功能大分子以及先进生物材料的发展、应用与展望 ..	曹阿氏(716)
高分子科学与生命科学交叉相关问题之我见	袁 直(724)
高分子溶液在毛细管电泳分离 DNA 中的应用	梁德海(728)
高分子材料与药物	李孝红(732)
组织工程用聚合物	丁建东(736)

第八篇 高分子纳米微结构

制造太空缆的高强度聚合物材料	侯豪情(743)
基于超分子方法制备有机/无机/聚合物功能材料	吴立新(752)
通过原子重组实现由聚烯烃制备氢气和碳纳米材料	唐 涛(757)
聚合物纳米复合材料研究中的成功与挑战	卢红斌 杨玉良(763)
单分散功能性聚合物微球	杨新林 白 锋 黄文强(772)
高分子纳米功能材料	王 策 于有海 张万金(779)

第一篇

概论

2003 年我国内地高分子科学 基础研究进展概述

董建华

(国家自然科学基金委员会化学科学部 北京 100085)

近年来,我国内地高分子科学基础研究取得了长足的进步,在国内外学术期刊发表了大量有影响的重要学术论文。其中许多论文发表在国外有重要影响的学术刊物上,并引起国际同行的关注,笔者认为一年内的亮点已足以使人感到耀眼,但国内多数同行对此的了解尚不甚全面。本文仅对笔者了解到的一些发表在国外学术期刊且有一定影响的研究工作给予简要介绍,期望对我国高分子学者在 2003 年中的某些重要研究成果和动态有个记录:包括高分子合成、液晶高分子及其组装、螺旋高分子、生物医用聚合物、高分子单分子力学、高分子结晶、高分子纳米微结构、聚合物囊泡和光电活性高分子等领域,使读者对这些情况有所了解。

一、高分子合成

活性自由基聚合是近年备受关注的研究领域。最近,文献报道茂金属催化剂也可引发活性自由基聚合。Wang(王佰全)等^[1]在此领域获得了很有意义的研究成果。他们发现,在 2-溴异丁酸酯存在下、以甲苯作溶剂、在 70~80℃ 时二茂钴能引发甲基丙烯酸甲酯进行活性自由基聚合;镍系不能引发聚合;铁系引发时聚合速率很慢,且分散度变宽,失去了活性聚合特性。

茂金属催化烯烃聚合反应是国际上受重视的研究领域。近年来,钱延龙、黄吉玲研究小组在这方面进行了新的探索并取得了很好的成果,他们结合自己的研究工作,对此领域的研究进展进行了系统评述^[2]。在这个领域中的每一个重大突破都有可能为化学工业,甚至人类社会生活带来意想不到的变化,创造很高的经济效益。因此,国际上此方面的许多论文的参考文献第一条列出的是专利,之后才是相同作者的论文。

脂肪族聚碳酸酯是环境友好可降解高分子重要品种之一。王献红等发展了用于二氧化碳与环氧化合物共聚三元复合稀土高效催化体系,获得了高相对分子质量脂肪族聚碳酸酯,聚合物相对分子质量达 6 万~7 万,还开展了环己烷基环氧化合物与环氧乙烷、二氧化碳的共聚,获得了玻璃化温度高达 100℃ 左右的聚合物,

并开展了高相对分子质量脂肪族聚碳酸酯合成的扩试、中试和工业化生产,并取得很大进展^[3]。

二、液晶高分子

Yu 等^[4]用自由基聚合方法合成了甲壳型侧链液晶高分子——聚乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯)酯(PMPCS)和聚对苯二甲酸二烷基酯(PDAVT),深入考察了不同结构与分子、液晶性及侧基尺寸的依赖性。研究表明:原子转移自由基聚合方法可以很好地控制 PMPCS 的相对分子质量及相对分子质量分布。根据甲壳型液晶高分子分子设计思想所合成的聚(乙烯基对苯二甲酸-4-庚酯)能够通过自组装形成具有六方序的柱状相超分子结构^[5]。当相对分子质量较低时,PMPCS 没有液晶性,只有当相对分子质量高于 1×10^4 时,PMPCS 才能形成稳定的液晶相;当相对分子质量高于 1.9×10^4 时,PMPCS 在分子链方向上是无序的,但在垂直于分子链的方向上,分子的排列呈现六次对称性。因此,PMPCS 可以形成具有二维有序结构的六方柱状液晶相,柱直径约为 1.7nm;PMPCS 介于上述两个相对分子质量之间的液晶相结构为向列柱状相。用普通溶液自由基聚合得到了侧基不含液晶基元的系列甲壳型高分子 PDAVT。当 PDAVT 的侧基中烷基为正丙基至正己基时,侧基的“甲壳效应”能诱导产生高阶有序的柱状液晶相;该项工作通过简单改变侧基的尺寸,用普通自由基聚合方法,可以实现对该高分子的凝聚态相结构在无定形及液晶相之间得到有效的调制。此工作发表后,受到国际同行的关注,美国化学会(ACS)网站 Heart Cut 栏目于 2003 年 6 月 23 日对此进行了评述。

由刚性棒状嵌段与柔性线团嵌段组成的共聚物因其能形成多种纳米微结构而备受关注。周其凤等利用可控自由基聚合制备以甲壳型液晶高分子聚乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯)酯(PMPCS)为刚性链段和以聚硅氧烷为柔性链段的有机/无机杂化型嵌段高分子,他们以带有溴端基的 PDMS 作为 ATRP 大分子引发剂,引发聚乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯)酯聚合,获得了一系列刚性段长度不同(聚合度为 12~65)的嵌段共聚物,相对分子质量分布系数保持在 1.19^[6]。共聚物显示出微相分离,具有两个玻璃化转变(-124°C 和 130°C)。当刚性段相对分子质量高时,在 130°C 以上显示出向列液晶。此工作发表后,美国化学会网站的 Heart Cut 栏目于 2003 年 7 月 7 日进行了介绍与评述。

张榕本等以挂接光反应性侧链的梯形聚倍半硅氧烷为基体材料,在制备液晶光定向层的研究中取得了突破性进展^[7]。在分子设计上,他们把可产生光异构化与光交联反应的两种诱导光取向的基团连接在一起,使两者在光取向的效率和稳定性方面的优势互补,同时将此双重光反应基以易于自由转动的腰接方式连接到梯形主链上,显著提高了其光响应性能。用该材料在 ITO 导电玻璃表面旋涂的薄膜,在适当

的偏振紫外光照条件下得到能诱导其表面液晶分子均一排列,并且预倾角在 $1^{\circ}\sim 7^{\circ}$ 范围可调的光定向层。此预倾角范围适用于扭曲和超扭曲液晶显示技术。采用表面增强拉曼光谱、偏振紫外吸收光谱和傅里叶红外光谱等相结合的特征方法,阐明了光取向和预倾角产生机理。此论文发表时其核心插图被选作该期杂志封面。

三、螺旋高分子

Wan(宛新华)等^[8]以具有特定结构的手性液晶或潜液晶单体如(+)-2,5-双[4'-(S)-2-甲基丁氧基]苯基]苯乙烯经 60°C 、AIBN 引发下能进行螺旋选择性自由基聚合,发现得到光学活性高分子,其螺旋手性具有记忆性。将活性自由基聚合与螺旋选择性自由基聚合结合起来,实现了对聚合物相对分子质量和旋光方向的控制,合成了由自由基聚合反应制备的由非光学活性高分子和单向螺旋链光学活性高分子组成的刚柔、两亲性等嵌段高分子。

Liu(刘鸣华)等^[9]通过形成有序高级结构从非手性分子可以构筑手性体系,研究了分子以上层次的手性的基本特征以及构筑这些手性聚集体对分子的基本要求。他们发现,当非手性的蔡并咪唑长链衍生物铺展在含有银离子的亚相上时,可以与银离子发生原位配位,由于二维界面的限制和蔡并咪唑环的影响,所有的芳香族分子不能排列在一个平面内,从而相邻的官能团只能互相扭曲,当这些官能团仅向一个方向扭曲时,就产生了螺旋手性。值得指出的是,这类手性与分子的手性有所不同,组装分子聚集体的手性方向是随机的,而不是唯一的。他们进一步用圆二色性光谱考察了在石英板上组装好的蔡并咪唑长链衍生物有序膜与银离子配位时手性产生的动态过程。Liu(刘鸣华)等^[10]还以两亲性非手性双炔单体二十三碳-10,12-二炔酸,在气-液界面自组装形成稳定的单层膜,该无色单层膜受光照时聚合形成有颜色的聚合物膜。该膜在圆二色性谱上具有很强的 Cotton 效应,具有单向螺旋构象。这一研究工作实现了用非手性分子光聚合形成手性聚合物有序膜,对于研究手性材料的形成及功能等具有重要意义。2003 年 2 月 10 日,美国化学会网站的 Heart Cut 栏目上对相关的研究工作进行了介绍。

四、生物医用高分子

2003 年,我国学者在生物医用高分子方面的研究取得了一定的成就。

Lectins 是广泛存在于自然界中糖结合蛋白,Concanavalin A 是植物蛋白 Lectin 中的一种,通过含糖细胞表面受体特殊相互作用凝聚成细菌体和线细胞。Li(李子臣)等^[11]研究了一系列合成高分子,能在不同条件下与 Concanavalin A 发生结合或解离。用 ATRP 合成得到窄分布含有葡萄糖侧链的水溶性高分子。在

该聚合物稀溶液中加入 Concanavalin A 可通过相互作用形成纳米尺度的聚集体,当加入葡萄糖或甘露糖到该聚集体悬浮水溶液时,这种聚合物聚集体结构就发生解离,这种灵敏而可逆的聚集-解聚集有望用于生物传感、医用诊断和药物控释等。美国化学会网站每周一期 Heart Cut 栏目于 2003 年 2 月 24 日对此进行了介绍与评述。

聚丙烯酸甲酯是广泛应用的通用高分子,但不具有生物降解性。Zhuo(卓仁禧)等^[12]及其研究小组将 2-甲撑-1,3-二氧杂环(MDO)与丙烯酸甲酯经自由基加成和开环聚合共聚得到了含脂肪族聚酯结构的共聚物,具有生物可降解性,这类聚合物在水中稳定,如将共聚物放置在 37℃ 磷酸缓冲液中 6 个月,其质量和相对分子质量均未降低,而在从蚯蚓中提取的酶存在下,共聚物发生降解。例如,MDO 组分为 11.6% 的共聚物,在 10 天内失重 20% 以上,相对分子质量降至一半。美国化学会网站的 Heart Cut 栏目于 2003 年 9 月 29 日对此进行了评述。

Yao(姚康德)等^[13]研究小组通过共聚对聚乳酸进行改性,他们将 L-乳酸、柠檬酸、聚乙二醇或其他二醇如 1,6-己二醇共聚,得到多嵌段共聚物,其比聚乳酸均聚物亲水性好,水解比聚乳酸快,但同时拉伸强度下降 50%,熔点、玻璃化温度降低、断裂伸长率增大。美国化学会网站的 Heart Cut 栏目于 2003 年 8 月 4 日对此进行了评述。

Chen(陈学思)等^[14]及其研究小组在己内酯和丙交酯开环聚合的新催化剂方面取得了进展,制备了一种具有很好催化性能的新的铈催化剂。将金属铈在 -78℃ 下溶于液氨,然后加入环氧丙烷,形成异丙基铈胺。此化合物能在 40~60℃ 催化己内酯和丙交酯开环聚合,既可进行均聚反应,又可进行共聚。引发机理是催化剂上的烷氧基进攻羰基碳,铈与单体酯基氧结合形成新的烷氧铈胺活性中心。美国化学会网站的 Heart Cut 栏目于 2003 年 8 月 4 日对此进行了评述。

Yao(姚康德)等^[15]在甲壳素上接枝聚乳酸制备得到具有细胞相容性的接枝共聚物。在 65℃ 下将乳酸与甲壳素混合,在 80~90℃ 真空脱水获得接枝共聚物,所得产物无水条件下为脆性,含水增塑后变为韧性。接枝共聚物拉伸强度提高,虽然细胞在共聚物上的生长速率随聚乳酸支链含量的增加而降低,但材料仍具有较好的细胞相容性。力学性能与生物特性的最佳协调可由共聚物中组分调整而实现。美国化学会网站的 Heart Cut 栏目于 2003 年 11 月 10 日对此进行了评述。

五、高分子单分子力学

随着研究测试技术的发展,已能够进行高分子单分子行为的研究。如已可利用原子力显微镜在高分子单分子水平上研究力化学。研究单分子力学性能,对深入理解生命过程中分子机理、建立发展高分子力学理论和制备基于高性能高分子

的分子器件都有重要意义。目前,用单分子原子力显微镜不仅能测试单一高分子链的力学性能,而且可获得单一高分子链构象变化、无规线团链受力伸展、蛋白质去折叠过程、DNA 螺旋链解开过程、葡萄糖吡喃环椅式-船式构象转变、高分子单链从基底脱离力学从而理解高分子吸附过程、获得某些共价键如 Si—C 键和 S—Au 键断裂能,还可研究超分子体系分子间或分子内相互作用力、研究化学组成对高分子单链力学性能的影响。目前,该研究方法仍处于发展完善之中。今后对研究体系进行扩展将是一个挑战。若与单分子成像等技术进行配合,可能会对单分子高分子的行为得到更深入的认识。利用单分子调控和单分子荧光光谱有可能将球形大分子功能及对外界刺激响应与其局部结构变化关联起来。

Zhang(张希)等^[16]在此领域较早开展了研究,取得了一系列重要成果,并应邀结合自己的研究成果,对国际上的研究进行了评述。

六、高分子结晶

闫寿科等在聚合物超薄膜的形态结构与熔融行为研究上取得了显著的进展^[17]。他们利用真空蒸涂表面固定修饰技术,研究了聚合物在表面固定受限情况下的结晶行为,利用表面固定受限结晶实现对聚偏氟乙烯 α 和 β 晶型控制。

聚偏氟乙烯是一种具有多晶型的高分子材料,能形成 α 、 β 、 γ 、 δ 等不同晶型。由于处于 β 相的聚偏氟乙烯是具有压电和热电性能的功能聚合物材料,对其形成及相转变条件的研究引起了人们的极大重视。研究表明,聚偏氟乙烯从熔体结晶只能得到 α 相,而 β 相聚偏氟乙烯可以通过溶液结晶、电场作用下的熔体结晶、基质上的附生结晶来获得。另外,通过拉伸可实现由 α 相向 β 相的转变,通过熔融重结晶则可实现由 β 相向 α 相的转变。闫寿科课题组通过真空蒸涂后的表面受限结晶,有效控制了聚偏氟乙烯 α 相、 β 相的形成与转变,通过区域蒸涂的办法能有选择性地产生聚偏氟乙烯 α 相、 β 相,由 α 相通过熔融结晶向 β 相的转变,对高分子的结晶过程的研究和制备微区结构的聚偏氟乙烯薄膜都具有指导意义。

Li(李林)等^[18,19]在利用原子力显微镜原位研究高聚物的结晶过程方面,近年来获得了很有新意的结果,如原位研究了晶胚的形成和消失,以及原始核和诱导核的形成过程,验证了热力学对成核过程的描述,并提出诱导核的概念和诱导核导致片晶分叉这一观点;观测到高分子链端基在片晶表面富集的现象,描述诱导核的形成机理;研究了片晶和球晶的生长过程,揭示了片晶分叉即诱导核的形成是形成球晶的主要因素之一;研究了不同结晶温度下片晶的分叉行为,发现了形成诱导核需要诱导时间这一现象,并设计实验加以证实;比较了不同取向片晶的熔化过程,提出缺陷导致片晶出现部分熔融和再结晶的观点。有关原位研究高分子结晶过程的结果陆续发表后,引起了国际学术界的重视和兴趣。对于(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊

酸酯)共聚物体系^[18],在 90℃等温结晶 10h,获得了条带球晶,用 AFM 测得的球晶表面脊和谷与片晶的侧面和平面相一致,也与偏光显微镜观察到的一致,以飞行时间二次离子质谱研究了球晶表面化学组成。在(双酚 A-十碳烷)共聚物体系的不同温度下的结晶研究中^[19],观察到了片晶及其分叉,表明诱导成核发展成了次生片晶,形成片晶分叉。在过冷度很大时,发生从母片晶上无规分叉,而在熔点附近则几乎观察不到片晶分叉现象。该体系诱导核的诱导时间最小值是在 55℃。

薛奇等通过排空效应[也称为耗尽(depletion)效应]控制碟状分子卟啉在金属银界面的平行取向。这是由于加入中分子 PEG300 到溶液中的排空效应造成的^[20]。他们借助于双硬核流体、胶体-高分子混合体系广泛研究的排空效应发展了一种在银表面沉积碟状分子自组装单层膜的简单方法。目前,已将此方法扩展到带有碟状侧基的高分子体系研究中。

七、高分子纳米微结构

Wan(万梅香)等^[21]以“无模板”的方法制备导电高聚物纳米管,研究了其物理化学性能及其形成机理。通过改变主链结构、掺杂剂性质和聚合方法,均得到了导电高分子纳米管,广泛验证了“无模板”法制备导电高聚物微米/纳米管的可靠性和实用性。与传统的“模板合成”方法相比,“无模板”法具有简单、廉价的特色。认为“无模板”法制备导电高聚物微米/纳米管的是以自组装过程完成的。通过改变掺杂剂结构、反应介质水的用量、二次反应和分级等多种途径对“无模板”法制备导电高聚物微米/纳米管尺寸实现可控。发现“无模板”制备导电高聚物微米/纳米管的主链结构与普通的导电高聚物相似,但是微米/纳米管具有部分的结晶性。提出“类模板”物理模型阐明“无模板”法制备导电高聚物微米/纳米管的形成机理。此外,她还研究了聚苯胺自组装形成亚微米管结及树枝状导电聚合物^[22]。

李峻柏在聚电解质纳米管的制备方面取得重要进展^[23]。他们使用压力-模板法,利用层层组装技术,利用模板制备了聚电解质纳米管,研究发现此纳米管具有很好的柔韧性。这一重要进展对于研究其他聚电解质和复合组分的纳米管制备具有重要意义。制备各种纳米管常用模板法,聚电解质纳米管的制备有其特殊性,因为聚电解质所具有的电荷极易与模板表面的电荷相互作用在表面形成复合膜,溶液不能进入模孔形成稳定的管状结构。

李峻柏对聚电解质纳米管制备方法进行改进,发展了压力膜-模板技术,利用层层组装法在带电模板的孔内形成了三层的聚丙烯氯化铵/聚苯乙烯磺酸盐纳米管。所制得的纳米管排列整齐,管壁厚度可控,具有良好的柔韧性,其直径在 200~300nm 之间。基于聚电解质类化合物优异的柔韧性能,聚电解质纳米管的成功制备,将使其在具有强力学性质的光电器件设计等方面具有重要应用前景,并为

高聚物纳米材料的制备提供了新思路。

Xi(习复)等^[24]对高分子纳米线的性能、结构形态和制备等方面进行了深入研究。他们设计并合成了冠醚取代的聚对苯撑乙烯(C-PPV),利用带有冠醚官能团的共轭高分子与 K^+ 在氯仿中通过冠醚夹心键合作用实现自组装的方法,制备出了直径仅有十几纳米的高分子纳米棒和纳米带,通过控制自组装的时间及离子浓度等,可制备出长度在 $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 的高分子纳米线。扫描探针显微镜和透射电子显微镜对高分子纳米线结构的研究表明,所制备的纳米线粗细均匀、长度可控。该组装方法与以往的模板或相分离法不同,利用了金属与冠醚的络合以及由此产生的高分子链之间的聚集而形成纳米棒和纳米带。该研究成果为纳米棒和纳米带以及功能纳米单元的设计与制备提供了新思路。

杨柏及其研究小组最近在分子/纳米半导体的稳定性方面取得重要研究成果^[25]。在聚合物/纳米荧光晶体复合体系研究中最近又取得了新的进展,他们将水溶性碲化镉纳米晶与可聚合表面活性剂复合,经聚合成功获得具有荧光和透明性质的高分子/碲化镉纳米晶复合体系。硒化镉(CdSe)或碲化镉(CdTe)的半导体纳米晶体(量子点)具有较强荧光,因此在光学仪器和太阳能电池以及生物标记等领域有潜在用途。需要将 CdSe 或 CdTe 半导体纳米晶包覆或与基体材料混合才能稳定而不聚集,但是由于纳米晶体和聚合物基体不相容,难以将纳米晶体与聚合物基体均匀混合。杨柏研究小组采用新方法克服了这个难题,他们通过将 CdTe 纳米晶体用表面活性剂包覆使纳米晶溶于苯乙烯,经聚合得到的 CdTe/聚苯乙烯复合体系,具有荧光特性;只用表面活性剂包覆 CdTe,得到的复合物呈半透明和低强度荧光,而甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯作为溶剂制备的共聚物纳米复合物具有很好的透明性和荧光特性,而且其透明性保持时间比其他体系和复合方法更长。

美国出版的 *Science* 在 2003 年 6 月 9 日的“编辑的选择”(Editors's Choice)专栏中,把这篇研究论文作为最新文献亮点加以介绍。

Yu(于澍燕)等^[26]设计运用自组装模块,通过金属-配体相互作用得到全顺式构型、两亲性金属杯芳烃类似物“纳米碗”和“纳米皇冠”,具有两亲性双穴结构,为进一步组装得到超分子金属有机聚合物的研究开辟了新途径。金属杯芳烃类似物的研究为有机杯芳烃的研究开拓出更为广泛的功能,但因其低对称性和金属配位对称性畸变,制备组装稳定的金属杯芳烃难度很大。

徐坚与江雷合作,制备出了聚乙烯醇纳米纤维阵列组成的超双疏表面^[27]。利用了聚乙烯醇具有两亲性的固有特征,得到了水接触角为 171.2° 的表面,比聚乙烯醇膜大 100° ,表现出了纳米微结构的影响。采用多孔氧化铝为模板,聚乙烯醇纳米纤维的半径可通过选用孔径不同的氧化铝来调节。聚合物中疏水基团在其形成纳米纤维时在固/液表面发生重新排列。

Yang(杨振忠)等^[28]与卢云峰合作,采用溶胶-凝胶和有机/无机杂化技术,合

成得到了一系列尺寸和球壳厚度可调的无机空心球体。用表面碘化单分散聚苯乙烯微球作为模板,制备了碘化聚苯乙烯为核、二氧化钛凝胶为壳的微球,除去碘化聚苯乙烯后得到凝胶空心球。

韩艳春和闫东航合作,利用环氧树脂“印章”和“热移去”(hot lift off)技术制备了有机场效应管和有机半导体微晶材料如酞菁铜等的微型图案化^[29]。他们发展的这种方法具有很好的选择性、得到的图案具有很高的分辨率,直接与环氧树脂和膜之间的黏附性能调控相关。先用环氧树脂“印章”在有机半导体微晶材料压印,控制压力和加热使“印章”接触和黏附有机半导体微晶材料,当把“印章”移走后,留下了有机半导体微晶材料的图案。此技术可在空气中进行操作,一个周期仅用20min,一次可以进行大面积图案化。

八、高分子囊泡

空心的纳米囊泡具有一定的内部空间,可以包容其他的客体分子和颗粒,可望在控制释放、功能负载等方面具有重要的应用。目前,文献中所采用的制备纳米空心颗粒的方法主要有自组装和模板方法,以嵌段聚合物在选择性溶剂中的自组装形成囊泡状的胶束是一种重要的制备有机中空颗粒的方法,并且聚合物的胶束与小分子的胶束相比还具有临界胶束黏度低和相对稳定等特点。在这之前,有人报道了通过光交联、聚合反应等方式将囊泡形貌通过化学交联固定下来,体系完全是由有机聚合物构成的。Chen(陈永明)等^[30]报道了一种新型的有机/无机杂化纳米囊泡。该研究基于该组新发展的一类两亲嵌段聚合物,其中一段侧基带有反应性三甲氧基硅[聚甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅)丙酯],另一段为聚乙二醇。该嵌段共聚物在选择性溶剂甲醇中可以形成聚合物囊泡,在三乙胺催化剂的存在下,处于囊泡壁链段的可反应三甲氧基硅发生了微观尺度上的溶胶-凝胶反应,得到了交联的稳定的空心纳米囊泡。

这种囊泡外半径46nm,壁厚17nm,具有可溶解性,这为其结构表征、进一步的组装和应用带来方便。可用于客体分子和功能性颗粒的包容。通过控制胶束尺寸,可制备不同尺寸的囊泡。

文章发表后,受到国际同行的关注。美国化学会网站 Heart Cut 栏目在2004年1月19日对此进行了介绍和评述。

Gao(高长有)等^[31]以聚丙烯酸、聚烯丙基胺氯化物为聚电解质,弱交联三聚氰胺-甲醛树脂为模板,通过自沉积制备了中空微囊泡。该类囊泡可分散在水中,在酸性条件下能发生结构变化,形成含有纳米孔洞结构的特殊形态;可以调控客体物质渗透性、加载或释放性能,有望作为化合物储库、药物控制释放或人工细胞。

Jiang(江明)等^[32]制备了pH敏感性囊泡。先通过铈盐引发丙烯酸在羟乙基